

Kurt Weigel

Epoxidharzlacke

EPOXIDHARZLACKE

Von

KURT WEIGEL

Landshut

Mit 21 Abbildungen im Text

WVVG

WISSENSCHAFTLICHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H.

STUTTGART

1965

Vorwort

In den vergangenen Jahren haben sich die Epoxidharze in immer stärkerem Maße durchgesetzt. Sie können deshalb heute zu den wichtigsten Lackrohstoffen gezählt werden. Diese Entwicklung ist durch mehrere Umstände hervorgerufen worden. Vom chemischen Aufbau her bieten epoxidgruppenhaltige Verbindungen mannigfache Reaktionsmöglichkeiten. Diese Gruppe von organischen Verbindungen kann deshalb in niedrigmolekularer, aber auch hochmolekularer Form als wesentlicher Baustein für Lacke, Kunststoffe und ähnliche Produkte eingesetzt werden. Es kommt hinzu, daß sich die auf dieser Basis hergestellten Erzeugnisse durch Eigenschaften auszeichnen, die sie vielen konventionellen Rohstoffen überlegen sein läßt.

Diese Situation führte dazu, daß Epoxidverbindungen als Hauptbestandteil, aber auch als Kombinationskomponente für die heutige Lacktechnik unentbehrlich wurden. Die in den Entwicklungslaboratorien der großen Chemieunternehmen durchgeführten Arbeiten brachten neue Produkte, deren Anwendung und zweckmäßiger Einsatz nur dann gewährleistet sind, wenn der Verarbeiter mit dem Chemismus vertraut ist. Aus diesem Grund schien es zweckmäßig zu sein, das Gebiet der Epoxidharzlacke zusammenfassend darzustellen.

Im vorliegenden Werk findet der Leser die verschiedenen Typen, ihre Eigenschaften und Anwendungen ausführlich dargestellt. Das Schwergewicht wurde auf die praktische Seite gelegt, um dem Lackchemiker unmittelbar brauchbare Hinweise zu vermitteln. Weitere, intensivere Beschäftigung mit den chemischen Grundlagen ermöglichen die jedem Kapitel beigefügten Literaturangaben.

Durch das freundliche und dankenswerte Entgegenkommen der auf diesem Gebiet führenden Firmen, besonders BASF, Ludwigshafen, Ciba AG, Basel, Schering AG, Berlin, Shell AG, Frankfurt, Thiokol-Gesellschaft, Mannheim, konnte auch von dieser Seite umfangreiches Material mitverarbeitet werden.

Der Autor hofft, daß mit diesem Buch eine brauchbare Arbeitsunterlage verfügbar gemacht wird.

Landshut, im Mai 1965

K. WEIGEL

Inhaltsverzeichnis

Teil A. Epoxidharze und weitere Ausgangsmaterialien zur Lackherstellung . . .	1
I. Chemische und allgemeine Eigenschaften	1
II. Epoxidharz-Handelstypen	21
III. Epoxidharz-Reaktionskomponenten und Beschleuniger	38
IV. Kombinationsmöglichkeiten mit Kunstharzen	64
V. Lösungsmittel und reaktive Verdüner	91
VI. Pigmente	97
Teil B. Lacksysteme mit Formulierungsbeispielen	100
I. Allgemeine und diverse Lacktypen	100
II. Spachtel	100
III. Grundierungen	115
IV. Korrosionsanstrichmaterialien	121
V. Lacke	135
Teil C. Filmeigenschaften	181
I. Allgemeines	181
II. Epoxidharze und basische Härter	185
III. Epoxidharze und Polyamine	186
IV. Epoxidharzaddukte	203
V. Epoxidharze und Polyamide	210
VI. Epoxidharze und Anhydride	226
VII. Epoxidharze und Polysulfide	228
VIII. Epoxidharze und Phenolharze	232
IX. Epoxidharze und Harnstoffharze	245
X. Epoxidharze und Melaminharze	254
Teil D. Analytische Methoden	258
I. Qualitativer Nachweis von Epoxidharzen	259
II. Quantitative Bestimmung der reakt. Gruppen von Epoxidharzen	262
III. Eigenschaften von festen und flüssigen Harzen und Härtern	274
IV. Prüfung von Anstrichfilmen	280
Teil E. Lackiergegenstände und deren Oberflächenveredelung mit Epoxid-	
harzlacken	287
I. Metall	287
II. Bausektor	322
III. Holz	336
IV. Kunststoff	337
V. Leder	339
VI. Glas	339

Teil F. Verarbeitung	340
I. Allgemeines	340
II. Spritzen	341
III. Elektrostatisches Aufsprühen	343
IV. Wirbelsinterverfahren	345
V. Lackfilamentfernung	349
Teil G. Physiologische Eigenschaften und Schutzmaßnahmen	350
I. Epoxidharze	350
II. Härter	352
III. Schutzmaßnahmen	354
Literatur	356
Patentregister	371
Autorenverzeichnis	372
Sachverzeichnis	376

TEIL A

Epoxidharze und weitere Ausgangsmaterialien zur Lackherstellung

I. Chemische und allgemeine Eigenschaften

Epoxidharze gehören zu einer relativ neuen Klasse von Kondensationspolymeren. Ihre hervorstechende Eigenschaft ist, daß sie in einem Erzeugnis gleichzeitig ausgezeichnete Haftfähigkeit, überragende chemische Widerstandsfähigkeit und außergewöhnliche Elastizität, Härte und Abriebfestigkeit vereinigen. Diese Harze lassen sich zur Herstellung einer Vielzahl von Anstrichstoffen, sowohl kalthärtenden als auch ofen- und lufttrocknenden, verwenden [1].

Epoxidharze können mit geeigneten Aminen und Polyamiden gehärtet werden. Derartige Anstrichsysteme härten bei normaler Temperatur und verfügen über Eigenschaften, die sonst nur mit Einbrennlacken erzielt werden.

Epoxidharze lassen sich mit Phenol-, Harnstoff-, Melamin- und Alkydharzen kombinieren und ergeben Einbrennlacke mit ausgezeichneter chemischer Widerstandsfähigkeit [2].

Epoxidharze können mit geeigneten Fettsäuren zu lufttrocknenden Anstrichmitteln verestert werden [3]. Durch Mitverwendung von Melamin- oder Harnstoffharzen lassen sich diese Epoxidharzester zu ofentrocknenden Lacken verarbeiten [4].

Anstriche dieser Art weisen einen hohen Körpergehalt auf, mit dem Ergebnis, daß sich bei Mehrschicht-Lackaufbau ein oder mehrere Anstriche einsparen lassen. Bei geringerem Energieverbrauch und verminderten Lohnkosten sowie verkürzten Arbeitszeiten wird der Produktionsausstoß bei gleichzeitiger Verlängerung der Lebensdauer der Anstrichwerkstücke erhöht [5].

Die Eignung der Epoxidharze für das Kunststoffgebiet erkannt und verwirklicht zu haben, gelang P. CASTAN. Er ließ 1938 Kunstharze schützen, die ohne Abspaltung flüchtiger Anteile härten und bei erstaunlich geringem Schwund Endprodukte mit vorzüglichen mechanischen Eigenschaften liefern. Es handelt sich dabei um die Vernetzung von Epoxidharzen mit Polykarbonsäureanhydriden [6]. 1943 folgte ein zweites Patent, in dem basisch reagierende Substanzen als Härtungsmittel genannt werden. 1945 und 1946 erfolgten die ersten Patentanmeldungen auf dem Klebstoffgebiet [7] und dem Gebiet des Oberflächenschutzes [8].

Genannt wurde die Herstellung verschiedener Polyglycidyläther allerdings schon 1934 durch SCHLACK [9]. In dieser werden jedoch nicht die neuen Ver-

bindungen, sondern nur deren Verwendung zur Gewinnung höhermolekularer Polyamine beansprucht.

Auf die Aufführung weiterer derartiger Literatur und umfangreicher chemischer Grundlagen soll hier verzichtet werden, da ausgezeichnete Literatur hierüber vorliegt [10].

Bisher größte praktische Bedeutung hat das Epichlorhydrin und das *p,p'*-Dioxydiphenylpropan (Bisphenol A) für die Herstellung derartiger Harze erlangt. Wenn auch die heute auf dem Markt befindlichen Harze fast ausschließlich auf diesen vorgenannten Umsetzungsprodukte basieren, hat es trotzdem an Weiterentwicklungen nicht gefehlt.

Die insbesondere für schwer beanspruchte Schutzanstriche verwendeten Epoxidharze können je nach den Reaktionsbedingungen und dem Verhältnis der reagierenden Bestandteile in verschiedenen Molekülgrößen hergestellt werden [11]. Sie besitzen stabile C-C- und Ätherbindungen, Epoxidgruppen am Molekülende und relative Hydroxylgruppen in regelmäßigen Abständen längs der Molekülkette. Ihre anstrichtechnische Eignung erhalten sie durch Veresterung oder durch Vernetzung.

Während die Diepoxide lineare Polyäther mit endständigen Epoxidgruppen sind, handelt es sich bei den Polyepoxiden um Polyglycidäther von Phenolharzen, bei denen die phenolische Hydroxylgruppe durch Glycidyläther ersetzt ist. Die Polyepoxidharze können durch Umsetzung mit Dicarboxylsäuren, primären Amiden oder Polyamiden vernetzt werden. Bei der Umsetzung mit Fettsäuren kann Veresterung und Polymerisation erfolgen. Die partiell veresterten Produkte können weiter mit Aminen vernetzt werden, ebenso mit Phenolharzen [12].

Gegenüber den Diepoxidharzen aus Diphenylolpropan besitzen die Polyepoxidharze einen dem Phenolhydroxylgehalt proportionalen Epoxidgehalt, dichtere molekulare Packung und daher größere Vernetzungsfestigkeit bei Modifizierung durch Verätherung, Veresterung und Aminreaktion. Das modifizierte Polyepoxid kann in einen unschmelzbaren Film übergeführt werden durch Umsetzung mit Polyaminen, Polyamiden, Amin-Epoxid-Addukten, Polycarboxylsäuren, Polyestern oder Polymethylolverbindungen (butylierte Harnstoffharze, Phenolresole). Säurekatalysatoren oder Wärme bewirken Polymerisation durch die restlichen Epoxide [13].

Als elastische Epoxide wurden weiter von R. F. HELMBREICH und L. D. HARRY [14] Diglycidyläther aliphatischer Glykole hergestellt. Diese Harze zeigen ausgezeichnete Helligkeit, niedrige Viskosität und Mischbarkeit mit konventionellen Epoxidharzen sowie Härbarkeit mit Aminen, wobei aliphatische Amine bessere Elastizität, Anhydride und aromatische Amine höhere Wärmefestigkeit und bessere elektrische Eigenschaften, jedoch geringere Flexibilität ergeben. J. WYNSTRA [15] verwendete flüssige Glycidylätherharze zur Härtung carboxylierter aliphatischer Polyester, die durch Kondensation von Adipinsäure, Diäthylenglykol und Glycerin gewonnen werden. Stöchiometrische Mengen beider Reaktionspartner werden kondensiert mit Benzyl dimethylamin als

Katalysator. Die Endprodukte stellen weiche Gumen bis zähe Elastomere dar, wobei Härte und Steifheit mit der Carboxyl-Funktion zunehmen, während die Elastizität abfällt. Sämtliche Produkte zeigen gute Adhäsion auf Metall.

Von M. F. SOROKIN, A. M. LAGAZINA und Z. T. KORISKI [16] wird die labormäßige Herstellung von Epoxidharzen aus Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Resorcinoldiglycidyläther und 2,2-di-*p*-Oxyphenylpropan diglycidäther beschrieben. Die Reaktion geht bei einer Temperatur von 50–60–70° C in Anwesenheit von 0,6% NaOH als Katalysator vor sich. Das Molekularverhältnis des Äthers zu den Alkoholen betrug 1 : 1, 1 : 5 und 2 : 1. Der Reaktionsverlauf wird beurteilt nach dem Gehalt an Diglycidgruppen im Reaktionsgemisch. Als beste erwiesen sich Resorcinoldiglycidäther und Diäthylenglykol. Die gewonnenen Harze wurden in einem Toluol-Butanol-Aceton-Gemisch im Verhältnis 1 : 1 : 0,5 in ungefähr 30prozentigen Lösungen gelöst und nach Zugabe von Hexamethyldiamin aufgetragen. Nach dem Einbrennen wurden die physikalischen und technologischen Eigenschaften untersucht; sie erwiesen sich als ausgezeichnet. Die Harze werden als Imprägniermittel, Härtungsmittel usw. eingesetzt. Ferner wird von M. F. SOROKIN, K. A. LJALJUSCHKO und E. L. CHINTSCHINA [17] die Synthese eines Typs modifizierter Epoxidharze auf Basis Tüngöl, Glycerolysis und niedermolekularer Epoxidverbindungen des Diphenylolpropan diglycidyläthers beschrieben. Die Synthese wird in Reaktion durchgeführt, die man üblicherweise zur Herstellung der Alkydharze benutzt. Die Anstrichfilme wiesen eine gute Härte, Elastizität und Schlagfestigkeit auf. Diese Epoxidharze sind in allen üblichen Lösungsmitteln löslich und behalten im Gegensatz zu den Alkydharzen einen helleren Farbton. Sie sind auch sehr gut alkalienbeständig. Zur Synthese ist Phthalsäureanhydrid nicht nötig.

Des weiteren synthetisierten M. F. SOROKIN, K. A. LJALJUSCHKO und K. A. DUDEKOVA [18] einige Kunstharze aus N,N'-Diäthylaminen, Resorcinoldiglycidyläther und 2,2'-*p*-Oxidphenylpropan. Die Reaktionskinetik studierte man an Modellverbindungen von N-Alkylaminen, Phenylglycidäther und Dimethylphenyl-*p*-kresol. Die Geschwindigkeitskonstanten weisen darauf hin, daß es sich um eine bimolekulare Reaktion der II. Ordnung handelt. Der Reaktionskoeffizient schwingt im Bereich von 1,2–1,82. Außer der Dissoziationskonstante des Amins beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Amin und Glycid auch das Molekulargewicht des Aminsubstituenten. Bei steigendem Molekulargewicht sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Amin und Glycid. Durch Substitution von Methylgruppen auf dem aromatischen Kern des Amins wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Die verwendeten Glycidäther unterscheiden sich in ihrer Reaktivität nicht wesentlich. Grundreaktion bei der Harzbildung ist die Reaktion zwischen Epoxid- und Amingruppen; eine Reaktion zwischen Epoxid- und Hydroxylgruppen findet nicht statt. Die technischen Harze wurden durch Blockpolymerisation bei einem Molarverhältnis von 1 : 1; 1,5 : 1, 2 : 1 und Temperaturen von 70, 80 und 90° C hergestellt. Der Gehalt an Glycidylgruppen im Harz steigert sich mit zunehmendem Gehalt an Diglycidäther in der Ausgangsmischung. Das höchste Molekular-

gewicht hatten die Harze, die man aus einem Gemisch im Molarverhältnis 1 : 1 herstellt. Die Anstriche wurden aus 50prozentigen Harzlösungen in Butanol : Xylol-Gemisch im Verhältnis 1 : 1 zubereitet. Als Härter gebrauchte man Hexamethyldiamin. Die Anstriche wurden bei Temperaturen von 20 und 80°C ausgehärtet. Die Anstriche, welche bei Zimmertemperatur ausgehärtet wurden, wiesen schlechte physikalisch-mechanische Eigenschaften auf, während die bei 80°C ausgehärteten Anstriche hart, stoßfest und auch laugenbeständig waren. Bessere Eigenschaften besaßen die Harze, die man aus Gemischen mit den Molarverhältnissen 2 : 1 und 1,5 : 1 hergestellt hatte. Bei einer Alterungsdauer von 8 Stunden bei 200°C zeigten die Anstriche einen dunkleren Farbton.

Hochresistente Überzüge erhält man ferner mit Epoxidpolyolefinharzen [19]. Während die normalen Epoxidharze aus Polyphenolen und Epichlorhydrin endständige Epoxidgruppen aufweisen, besitzen die Epoxidpolyolefinharze innere und endständige Epoxidgruppen und können bei Raumtemperatur mit zweibasischen Säuren und Anhydriden gehärtet werden.

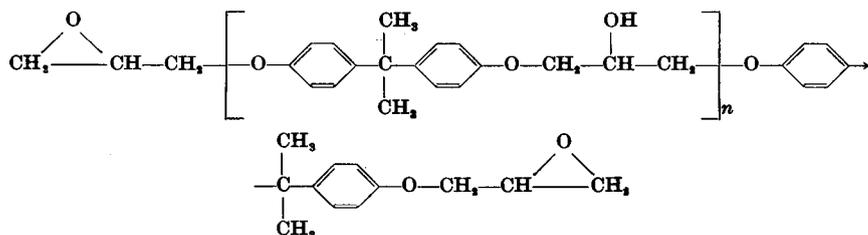
Epoxydierte Polyolefine (A_{20} -Epoxy resins) zeichnen sich nach Härtung mit Maleinsäureanhydrid und aliphatischen Polyolen durch hohe Biegefestigkeit, Wärme- und Alterungsbeständigkeit aus. Polyamin-Kombinationen besitzen langes Pot-Life und härten bei erhöhter Temperatur rasch aus. Die A_{20} -Harze können auch mit Polyphenolen, Polymerkaptanen und anderen polyfunktionalen Verbindungen mit aktivem Wasserstoff gehärtet werden [20].

Mit Olefin- und Terpenoxiden modifizierte Epoxidharze, insbesondere solche mit Glycidyläther und Styroloxid, liefern nach R. J. GALL, J. J. RIZZO und H. M. CASTRANTAS [21] in Lacken Epoxidharze von verminderter Viskosität, erhöhter Elastizität und längerem Pot-Life, guter Abriebfestigkeit und Schlagfestigkeit. Chemikalienbeständigkeit und Filmhärte sind recht günstig. Überzüge mit C_{16} - C_{18} -Olefinoxiden zeichnen sich durch Beständigkeit gegen Wasser und Wasserdampf aus.

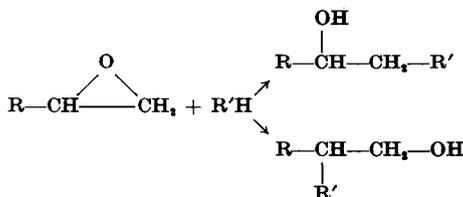
Durch Umsetzung von Resorcin [22] mit überschüssigem Epichlorhydrin dargestellter Resorcindiglycidyläther besitzt größere Reaktionsfähigkeit mit Dicyandiamid bei Raumtemperatur und liefert hitzebeständigere Filme und Verklebungen als der Diglycidyläther von Bisphenolpropan. Kombinationen von Resorcindiglycidyläther mit Polyglycidyl-Resorcinharzen sind bei Raumtemperatur unschwer aushärtbar und besitzen hohe Wärmebeständigkeit. Polyepoxidharze [23] können ebenfalls als resistente Überzüge Verwendung finden. Sie weisen im Gegensatz zu den Epoxidharzen mehr als 2 Epoxidgruppen je Molekül auf und bestehen aus Reaktionsprodukten von Epichlorhydrin mit Phenol-Formaldehyd-Kondensaten (Novolaken, Resolen). Polyepoxidharze reagieren leicht mit Aminen und geben resistente Vernetzungsprodukte. In Kohlenwasserstoffen liefern die Polyepoxide niedrigviskose Lösungen.

Cycloaliphatische Diepoxide [24] ergeben Lichtbeständigkeit, Wärmeresistenz, niedrigere Anfangsviskosität, gute elektrische Eigenschaften und rasche Vernetzung oder Neutralisation von Carboxylgruppen [25].

Vernetzte Lackfilme durch Umsetzung von Polyepoxiden mit aliphatischen Olefinsäuren [26] erhält man durch Verkochnung von langkettigen aliphatischen Säuren mit Polyepoxiden. Man erzielt Lacke, die durch Veresterung der Epoxidgruppen und Polymerisation der Olefingruppen unschmelzbare Filme ergeben. Als ungesättigte Säuren wurden Ölsäure, Soja- und Leinölfettsäuren sowie dimere Fettsäuren und als Polyepoxide Epoxidester der Tetrahydrophthalsäure und Epoxidpolybutadiene verwendet. Mit dem letzteren Polyepoxid können auch gesättigte Säuren verkoht werden. Die Lacke sind niedrigviskos und besitzen ausgezeichnete Wasser- und Alkalibeständigkeit. Die Epoxidharze sind durch einen Gehalt von durchschnittlich mehr als einer Äthylenoxidgruppe pro Molekül gekennzeichnet und werden durch Kondensation von Epichlorhydrin und Diphenylolpropan hergestellt. Folgende Strukturformel zeigt ihren Aufbau:



Die 1,2-Alkylenoxyd-Gruppierung ist außerordentlich reaktionsfähig. Durch Anlagerung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, wie Aminen, Säuren, Phenolen, Thiolen, Alkoholen usw., öffnet sich der Dreiering, wobei eine Hydroxylgruppe entsteht, die erneut mit einer Epoxidgruppe oder irgendeiner anderen reaktiven Gruppe reagieren kann [27]:



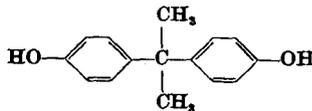
Monoepoxidverbindungen, wie zum Beispiel das Äthylenoxid, werden in der Technik schon seit langem eingesetzt. Dagegen haben Polyepoxidverbindungen erst in neuerer Zeit industrielle Bedeutung erlangt. Infolge ihres polyfunktionalen Charakters und ihrer Fähigkeit, eine Vielzahl von Stoffen ohne Bildung von Spaltprodukten zu addieren, sind sie dabei, besonders interessant zu werden.

Die hervorragenden Eigenschaften der Epoxidharze lassen sich vor allem durch ihre Struktur erklären. Das lineare Harzmolekül enthält keine verseifbaren Esterbindungen, sondern nur C-C-Bindungen und Ätherbrücken, wodurch

sich die hohe Stabilität dieser Harze erklärt. Als funktionelle Gruppen enthält das Molekül an den Kettenenden Epoxidgruppen und innerhalb der Kette Hydroxylgruppen, die aus den Epichlorhydrinestern entstanden sind. Die reaktionsfähigen Gruppen sind in weiten Abständen über die Kette verteilt. Bei einer späteren Vernetzung bleiben die Vernetzungsstellen infolgedessen genügend weit voneinander entfernt, so daß die ausgehärteten Filme eine ungewöhnliche Flexibilität besitzen [28].

Die ausgezeichnete Haftfähigkeit beruht zweifellos auf dem polaren Charakter des Harzmoleküls. Die phenolischen Hydroxylgruppen, in vielen Fällen die Ursache für eine verminderte Farbstabilität, sind veräthert; daher weisen Epoxidharz-Anstrichmittel im allgemeinen helle Farbe und gute Farbeständigkeit auf.

Die Umsetzungsprodukte von 2,2-bis-(4-Oxyphenyl)-propan, auch Bisphenol A genannt

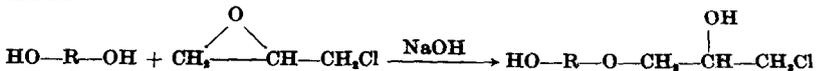


(im folgenden kurz als HO—R—OH bezeichnet), und Epichlorhydrin werden im alkalischen Medium hergestellt, wobei eine dreiteilige Reaktionsfolge zum Epoxidharz führt [29].

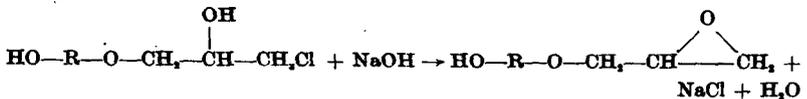
Unter dem katalytischen Einfluß des Alkalis reagiert die Epoxidgruppe des Epichlorhydrins mit einer phenolischen Hydroxylgruppe unter Bildung eines Chlorhydrinäthers.

Aus der Chlorhydringruppe wird Chlorwasserstoff abgespalten und dabei ein Glycidyläther gebildet. Die neue Epoxidgruppe dieses Glycidyläthers ist nun in gleicher Weise wie das Epichlorhydrin befähigt, mit einer freien Hydroxylgruppe des Bisphenols zu reagieren. Diese Reaktion III konkurriert mit der Reaktion I.

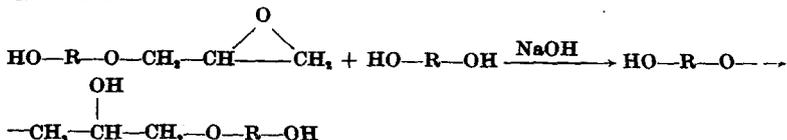
Reaktion I



Reaktion II



Reaktion III

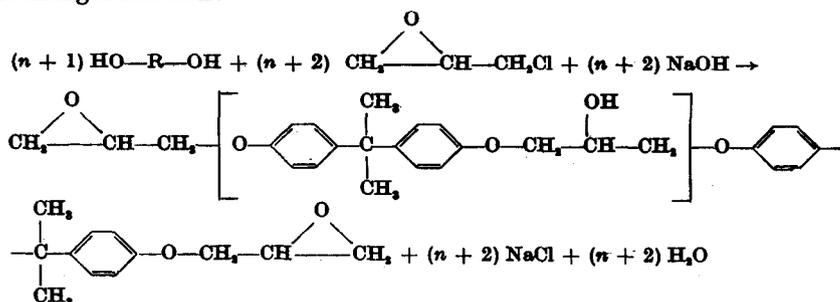


Dabei entsteht ein höhermolekulares Diphenol mit einer aliphatischen Hydroxylgruppe. Sofern auf ein Mol Bisphenol mehr als ein Mol Epichlorhydrin eingesetzt wird, enden die Reaktionen I-III erst, wenn keine phenolischen Hydroxylgruppen mehr vorhanden sind. Bei Vernachlässigung eventueller Nebenreaktionen an den gebildeten aliphatischen Hydroxylgruppen wäre dann ein Endprodukt weiter vorstehender Struktur zu erwarten (Seite 5).

Die Formel stellt einen linearen Polyäther mit endständigen Epoxid- und mittelständigen Hydroxylgruppen dar. Der Wert n , das heißt die Länge der Molekülkette, ist nur vom angewandten Molverhältnis

Epichlorhydrin : Bisphenol

abhängig. Die Zusammenhänge sind am besten aus folgender quantitativer Gleichung ersichtlich:



Will man ein Mol eines Harzes vom durchschnittlichen Wert n für das eingeklammerte Glied erhalten, so müssen folglich $(n + 1)$ Mole Bisphenol mit $(n + 2)$ Molen Epichlorhydrin zur Reaktion gelangen.

Für die Anwendung der Epoxidharze sind folgende Kenngrößen von Bedeutung:

1. Epoxidäquivalentgewicht
= g Harz, die 1 Mol Epoxid, das heißt 16 g Sauerstoff, in Form von Epoxidgruppen enthalten
2. Epoxidäquivalente/kg Harz
= reziproker Wert von 1., multipliziert mit 1000
3. Hydroxyläquivalentgewicht
= g Harz, die ein Hydroxyläquivalent, das heißt 16 g Sauerstoff, in Form von Hydroxylgruppen enthalten
4. Hydroxyläquivalente/kg Harz
= reziproker Wert von 3., multipliziert mit 1000
5. Veresterungsäquivalentgewicht
= g Harz, die 1 Mol einer einbasischen Säure zu verestern vermögen
6. Veresterungsäquivalente/kg Harz
= reziproker Wert von 5., multipliziert mit 1000

7. Molekulargewicht

8. Index n für das eingeklammerte Glied

9. Mole Epichlorhydrin pro Mol Bisphenol im Harz

Da eine Epoxidgruppe zwei Säuregruppen unter Bildung von zwei Estergruppen zu binden vermag, besteht zwischen den Werten 2, 4 und 6 folgende einfache Beziehung:

$$\text{Hydroxyläquivalente pro kg} + 2 \times \text{Epoxidäquivalente/kg} = \text{Veresterungsäquivalente/kg.}$$

Zwischen allen neun Kennwerten bestehen weitere mathematische Beziehungen, die in Abbildung 1 graphisch dargestellt sind.

Reaktionsmöglichkeiten der Epoxidharze

Wie die Konstitutionsformel der Epoxidharze zeigt, stehen als reaktive Gruppen einerseits Epoxidgruppen in Form von Glycidyläthern und andererseits sekundäre Hydroxylgruppen zur Verfügung. Außerdem entstehen, wie aus dem oben angeführten Reaktionsschema ersichtlich ist, bei den meisten Reaktionen mit den Epoxidgruppen neue Hydroxylgruppen, die ebenfalls reaktionsfähig sind.

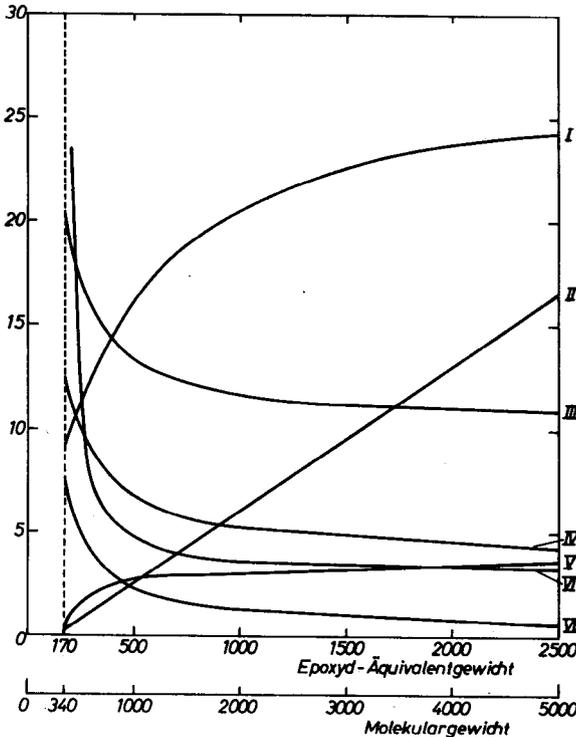


Abbildung 1
Beziehungen einiger Kennzahlen der Epoxidharze

Gemäß den auf Seite 7 angegebenen Formeln, unter Vernachlässigung von Nebenreaktionen, die im Fabrikationsprozeß auftreten können.

- I Veresterungsäquivalentgewicht $\cdot 10^{-1}$
- II Index n für das eingeklammerte Glied
- III Mole Epichlorhydrin pro Mol Bisphenol im Harz $\cdot 10$
- IV Veresterungsäquivalente/kg Harz
- V Hydroxyläquivalent/kg Harz
- VI Hydroxyläquivalentgewicht $\cdot 10^{-3}$
- VII Epoxidäquivalente/kg Harz

Für die Verwendung der Epoxidharze auf dem Gebiet des Oberflächenschutzes kommen als Reaktionskomponenten Amine und Carbonsäuren in Frage. Die rein katalytische Polymerisation der Epoxidgruppe ist hier noch von untergeordneter Bedeutung.

Abbildung 3 zeigt den Verlauf bei der Umsetzung eines in der Technik häufig verwendeten Polyamins — des Triäthylentetramins — mit Kresylglycid. Im Gegensatz zu der in Abbildung 2 behandelten Umsetzung sind hier für jedes aktive Wasserstoffatom des Polyamins je ein Glycid eingesetzt worden. Es ist erstaunlich, daß alle sechs Wasserstoffatome zur Reaktion gelangen, und vor allem, daß die gleichmäßige Epoxidabnahme sowie die annähernde Stetigkeit der

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten keine Unterschiede zwischen primären und sekundären Aminogruppen erkennen lassen. (Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde unter der

Annahme einer bimolekularen Reaktion zwischen den aktiven Wasserstoffatomen und den Epoxidgruppen berechnet. Die Streuung bei den gefundenen Werten ist u. a. dadurch zu erklären, daß die Messungen im lösungsmittelfreien System durchgeführt wurden. Ein in kinetischer Hinsicht klarer Reaktionsablauf ist unter diesen Bedingungen schon theoretisch nicht zu erwarten.)

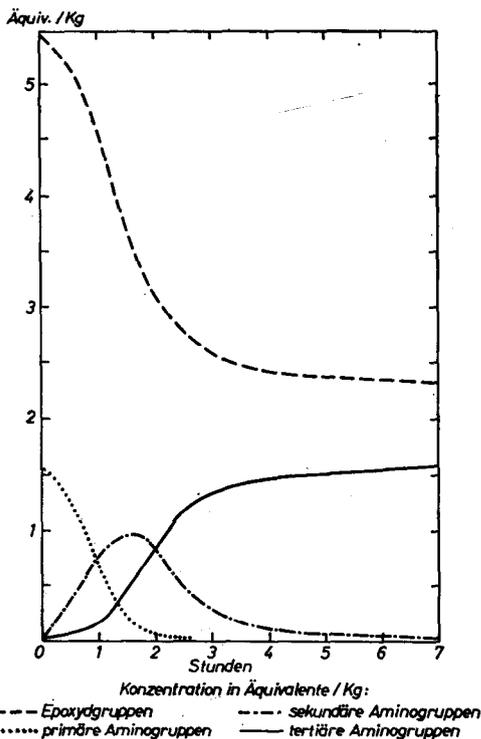


Abbildung 2

Umsetzung von *p*-Kresylglycidyläther (1,0 Mol) mit *n*-Butylamin (0,29 Mol) bei 50°C

Zeit Stunden	Epoxid- äquivalent/kg	K · 10 ⁸ für Reaktion 2. Ordnung
0	5,30	
1	3,57	(1,5)
2	1,82	3,0
3	1,13	3,8
4	0,88	3,8
5	0,71	4,0
7	0,50	4,3
10	0,41	3,8
24	0,20	3,3

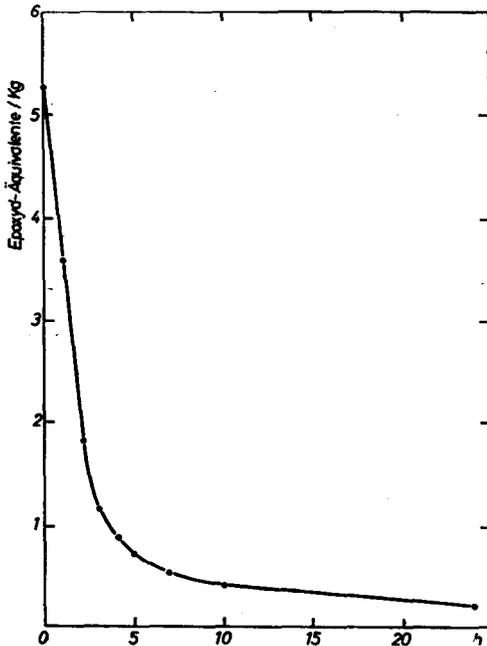


Abbildung 3

Umsetzung von 1 Mol Triäthylentetramin mit
6 Molen *p*-Kresylglycidyläther bei 50°C

Kaliumbromid durch Wärme gehärtet und sein Infrarotspektrum bei fortschreitender Aushärtung gemessen wird. Nach dieser Methode läßt sich auch die Wirksamkeit verschiedener Härtemittel (Diamine) ermitteln.

Anwendungsmöglichkeiten für Epoxidharze auf dem Gebiet des Oberflächenschutzes

Aus den vorstehenden Ausführungen ist ersichtlich, daß die unmodifizierten Epoxidharze an sich keine brauchbaren Lackfilme zu bilden vermögen. Durch Kombination mit geeigneten Reaktionspartnern und unter geeigneten Reaktionsbedingungen können jedoch Verbindungen mit hervorragenden mechanischen und chemischen Resistenzeigenschaften erzeugt werden. Bei 2 großen Gruppen von Reaktionspartnern erfolgt die Bildung des hochmolekularen Reaktionsproduktes erst auf dem Objekt, was bedeutet, daß bei der Applikation verhältnismäßig niedermolekulare und daher festkörperreiche Lacke verwendet werden können. Bei Verwendung flüssiger Epoxidharze und flüssiger Vernetzungsmittel ist es sogar möglich, vollständig lösungsmittelfrei zu arbeiten, womit dem Lackchemiker neue, äußerst interessante Möglichkeiten eröffnet worden sind.

Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Aminen ist von ihrem chemischen Aufbau abhängig. Während zum Beispiel nicht-modifizierte aromatische Amine für die Härtung höhere Temperaturen erfordern, vernetzen viele aliphatische Amine schon bei Raumtemperatur. Diese Eigenschaft der aliphatischen Amine ist besonders für das Gebiet des Oberflächenschutzes von großer Bedeutung, da sie ein Aushärten ohne Wärmezufuhr ermöglicht [30].

Der Aushärtungsvorgang bei Epoxidharzfilmen kann nach C. E. FEAZEL und E. A. VERCHOT [31] wie nachfolgend geprüft werden: Die bei der Vernetzung und Aushärtung von Epoxidharzfilmen eintretende Abnahme im Epoxidgehalt wird mittels Infrarotspektroskopie verfolgt, wobei der Harzfilm zwischen 2 Scheiben aus

G. M. FOHLEN, C. H. HORNING und S. A. WEBER [32] beurteilen Epoxidharzüberzüge wie folgt: Epoxidharze bestehen hauptsächlich aus den Reaktionsprodukten von Epichlorhydrin und 2,2-bis(*p*-Hydroxyphenyl)-propan. Mit höher funktionalen Phenolen, wie 2,2,5,5-tetrakis(*p*-Hydroxyphenyl)-hexan lassen sich noch hitzefestere Produkte erzielen. Da die Epichlorhydrinharze Ätherbindungen aufweisen, sind sie chemisch resistenter als Harze mit Esterbindungen, wengleich durch Modifizierungs- und Härtmittel auch labilere Stoffe in die Epoxidharzlacke eingeführt werden. Da das Harzmolekül auch zahlreiche Hydroxylgruppen aufweist und hochpolar ist, zeigen die Epoxidharzüberzüge gute Haftfestigkeit. Als Härter für Epoxidharze dienen mehrbasische Säuren, Polyamine, Phenole, Phenol-, Harnstoff-Melaminharze sowie Polyamide, Polyester, Polysulfide und Sulfonamide. Als Katalysatoren, die eine Eigenpolymerisation des Epoxidharzes bewirken, fungieren tertiäre Amine, anorganische Hydroxide, quaternäre Ammoniumbasen [33]. Für Schutzüberzüge eignen sich insbesondere die Reaktionsprodukte aus Epoxid- und Phenolharzen. Kombinationen aus Epoxid- und Harnstoffharzen (70 : 30) liefern stanz- und ziehfeste Einbrennlacke von hoher Alkalibeständigkeit.

Bei resistenten Epoxidharzlacken, die optimale Verarbeitungs- und Filmeigenschaften aufweisen sollen, muß bei der Herstellung der Einfluß aller Faktoren, insbesondere der Lösungsmittel und Pigmente, berücksichtigt werden [34].

Epoxidharzlacke oder aber auch Lacke auf Grundlage von Chlor- oder Cyclokautechuk, Neoprene, Polyurethane, Vinylharze, Bitumina u. ä. sind mehr oder weniger chemikalienbeständig. Angaben über die Beständigkeit der genannten Anstriche gegenüber Wasser, Natronlauge, Ammoniak, Waschmittel, Salzsäure, Kochsalzlösung, Essigsäure, Mineralöl, Leinöl, Methanol, Benzin und Benzol sehen zusammengefaßt so aus [35], daß die Anstriche auf Grundlage von Epoxiden mit am günstigsten sind. Wiederholt wird unterstrichen, daß die tadellose Vorbereitung der Oberfläche und die Anwendung von geeigneten Primern wichtige Vorbedingungen bleiben. Die Verzinkung der Grundfläche gestattet, die Lackfilme auch in stark angreifenden Atmosphären auf 120–150 μ zu beschränken. Die den Verhältnissen angepaßte Auswahl des Lacksystems und die Verwendung nur guter Erzeugnisse sind von ausschlaggebender Bedeutung.

Die Gegenüberstellung der Eigenschaften von Phenol-, Epoxid- und Vinylüberzügen ergibt etwa folgendes [36]: Alkohollösliche Phenoleinbrennharze, Epoxidester, amingehärtete Epoxide und Epoxid-Phenolharze behalten an der Außenluft ihren Glanz nicht auf die Dauer. Gegen Lösungsmittel verhalten sich Phenoleinbrennharze und Epoxid-Phenolharze weitaus am günstigsten. Mit Ausnahme von Vinylbutyralen sind die beschriebenen Überzüge jedoch recht säurebeständig, wengleich konzentrierte oxydierende Säuren Phenolharze und Epoxide korrodieren.

Durch Reaktion gewisser Epoxidharze mit Chrom- und Phosphorsäure entstehen komplexe Verbindungen, die bei geeigneter Pigmentierung ausge-

zeichnete Reaktionsprimer liefern, die hervorragende Haftfestigkeit auf Eisen, Aluminium, Zink und Kupfer besitzen.

Ferner ist das Material geeignet als Bindemittel für Bleimennige und Zinkstaub-Primer. Auch für Dispersionsfarben sind Polyamid-Epoxid-Kombinationen geeignet, wobei diese auf Metall keine Rostung bewirken.

Chemikalien- und wärmebeständige Einbrennlacke werden mit Kombinationen von Epoxid- und Harnstoff- oder Phenolharzen erzielt. Epoxid-Phenolharz-Gemische werden mit etwas Katalysator (Phosphor- oder Salicylsäure) versetzt und 20–30 Minuten bei 220°C eingebrannt. Um chemikalienfeste und zugleich hochelastische Filme zu erzielen, werden Phenol- und Epoxidharze zweckmäßig in Lösung bei 90°C vorkondensiert.

Weniger chemikalienfest, doch farbtourenbeständig sind Epoxid-Harnstoffharz-Lacke, deren Lösungen zweckmäßig 2-Nitropropan zugesetzt wird. Runzel- oder Kraterbildung wird durch Zusatz von 0,05% Silikonöl und/oder 1–3% Morpholinsalz der *o*- oder *p*-Toluolsulfonsäure vermieden.

Kombinationen aus Epoxid- und Harnstoffharzen (70 : 30) liefern stanz- und ziehfeste Einbrennlacke von hoher Alkalibeständigkeit. Durch Veresterung der Epoxidharze mit ungesättigten Fettsäuren erzielt man luft- und ofentrocknende Bindemittel, die wie die Alkydharze mit niedrigem oder hohem Ölgehalt hergestellt werden können und entsprechend von höherer oder geringerer chemischer Resistenz sind. Für die Kombination mit Melamin- und Harnstoffharzen eignen sich insbesondere die ölarmen Epoxidester.

Werden die amin- oder polyamidgehärteten Überzüge bei 90–120°C getrocknet, dann entwickeln sie in einigen Minuten maximale Resistenzeigenschaften. Die Überzüge können durch Streichen, Tauchen oder Spritzen aufgebracht werden und besitzen auf Metall, Putz, Stein, Holz und Glas ausgezeichnete Haftfestigkeit. Die Wetterbeständigkeit wird bei amingehärteten Epoxidharzlacken allerdings durch Abkreiden beeinträchtigt. Für Überzüge, die bei Temperaturen über 150°C einzubrennen sind, dienen Epoxid-Phenolharz- sowie Epoxid-Aminoharz-Kombinationen; die erstere erfordern eine geringe Menge Phosphorsäure als Katalysator. Einbrenntemperaturen von 180 bis 230°C liefern vernetzte Epoxid-Phenolharz-Filme, die äußerste Chemikalien-, Korrosions- und Abriebfestigkeit besitzen. Epoxid-Aminoharz-Lacke benötigen niedrigere Einbrenntemperaturen (150–180°C) und liefern helle Filme, die jedoch weniger chemikalienbeständig sind.

Zukünftig werden auch Epoxid-Acrylharz- und Epoxid-Bitumen-Lacke als Schutzüberzüge eine größere Rolle spielen.

Oxydative Schädigungen

Die Beobachtung der Gewichtsveränderung von Anstrichen auf Basis Epoxid-Phenolharze gab Veranlassung, quantitative Bestimmungen der Sauerstoffabsorption dieser Filme durchzuführen [37]. Voruntersuchungen ergaben, daß Mischungen aus Epoxid- mit Phenolharzen stärker als reine Epoxidharze, und amingehärtete Mischungen stärker als säuregehärtete oxydierten.