

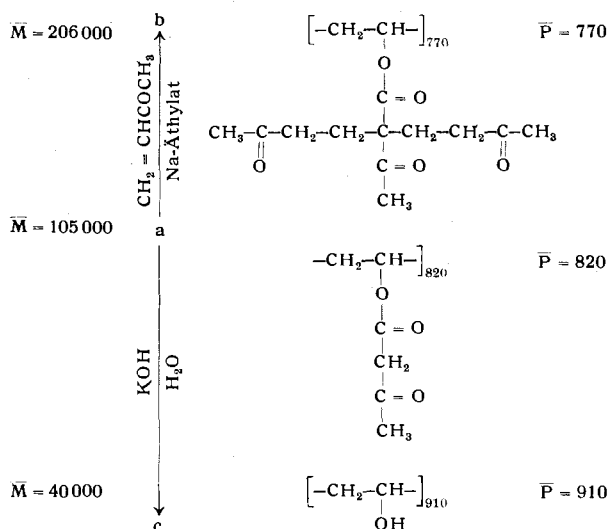
Unterschiede im Verhalten der daraus hergestellten Polyvinyl-acetylacetate hervor. Polyvinyl-acetylacetate aus verschieden vorbehandelten Polyvinylalkoholen sind also keine polymereinheitlichen Verbindungen; dabei zeigen sie aber in ihren physikalischen Eigenschaften und vielen sonstigen Reaktionen keine Unterschiede. Unterschiedlich ist lediglich die Schnelligkeit der Vernetzung.

Es wurde an diesen Polyvinylacetylacetaten eine größere Reihe von Umsetzungen vorgenommen, die für niedermolekulare Acetessigester charakteristisch sind, so mit Phenylhydrazin, Anilin usw. Diese verlaufen nicht quantitativ. Vielmehr scheiden sich dabei die Reaktionsprodukte unlöslich aus und können nicht weiter gereinigt werden. Nur durch Behandeln mit Ammoniak ließen sich Polyvinyl-acetylacetate in lösliche Polyvinyl-aminocrotonate überführen. Ob die Umsetzung dabei polymeranalog verläuft konnte nicht festgestellt werden.

Besonders glatt lassen sich die Polyvinyl-acetylacetate mit zwei Molekeln Methyl-vinylketon in ein Reaktionsprodukt nebenstehender Konstitution überführen.

Diese Reaktion verläuft polymeranalog, wie durch osmotische Bestimmung nachgewiesen wurde. Aus einem Polyvinyl-acetylacetat vom Polymerisationsgrad  $\bar{P}$  820 wurde ein Umsetzungsprodukt erhalten, das annähernd den gleichen Polymerisationsgrad  $\bar{P}$  770 besitzt. Das beweist einmal, daß die Polyvinyl-acetylacetate in Tetrahydrofuran molekular gelöst vorliegen und nicht etwa Assoziationen vorhanden sind, die sich infolge der vielen Acetylacetat-Gruppen bilden könnten, wie z. B. im getrockneten Zustand. Weiter ist durch diese polymeranaloge Umsetzung der Nachweis geführt, daß sich die zahlreichen reaktionsfähigen Gruppen einer Makromolekel unter geeigneten Bedingungen

wie eine oder zwei reaktionsfähige Gruppen eines niedermolekularen Stoffes umsetzen, auch wenn die Umsetzung zu recht komplizierten Reaktionsprodukten führt. Bei der Reaktion des erwähnten Polyvinyl-acetylacetats mit zwei Mol Methyl-vinylketon reagieren ungefähr 800 Acetylacetat-Reste, ohne daß die Größe des Makroradikals verändert wird. Dies ist ein Beispiel dafür, daß zwischen den



Makroradikalen und den Radikalen niedermolekularer Verbindungen (im Sinne *Liebigs*) kein prinzipieller Unterschied besteht. Man kann also an Makromolekeln gleichartige Umsetzungen vornehmen, wie bei niedermolekularen Stoffen.

Eingeg. am 1. September 1952 [A 453]

## Über Fluor-Kunststoffe

Von Dr. O. HORN und Dr. W. STARCK, Höchst

Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Die äußerst stabile Bindung des Fluors in Fluorkohlenstoffen ist der Anlaß der vortrefflichen Chemikalienbeständigkeit von Fluorkohlenstoff-Polymerisaten. Technisch ist besonders die Darstellung von Polytetrafluor-äthylen und Polytrifluor-monochlor-äthylen (Hostaflon\*) wichtig geworden\*). Die Polymerisation von Tetrafluoräthylen bzw. Trifluor-chloräthylen gelingt unter Druck bei Sauerstoff-Ausschluß durch Peroxy-Katalyse.

Die Chemie der Fluor-Verbindungen hatte lange Zeit kein allzu großes Interesse. Es waren in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts in Frankreich *Henry Moissan*, vor etwa 30 Jahren in Deutschland *Otto Ruff* und in Belgien *F. Swarts* und seit etwa 20 Jahren in den Vereinigten Staaten *T. Midgeley* und *A. L. Henne*, die die Chemie des Fluors etwas mehr in den Mittelpunkt der Betrachtungen rückten. Seit dieser Zeit hat sich die Fluor-Chemie, und speziell die der organischen Fluor-Verbindungen, relativ schnell und in beträchtlichem Ausmaß entwickelt. Die Chemie der Fluor-Kunststoffe ist dagegen erst neueren Datums und deshalb erst im Anfang ihrer Entwicklung.

Die ersten in technischem Ausmaß erzeugten organischen Fluor-Verbindungen waren F- und Cl-haltige Methan- und Äthan-Derivate. Es ist das Verdienst der Kinetik Chemicals Inc. und der Frigidaire Co., solche Verbindungen fabrikatorisch dargestellt und ihren Wert als Sicherheits-Kältemittel erkannt zu haben. In USA sind derartige Produkte als „Freone“ und in Deutschland, und hier bei den Farbwerken Hoechst, als „Frigene“ im Handel.

\*) Vgl. auch Chem.-Ing.-Technik, G. Schulz: „Polytrifluorchlor-äthylen im chemischen Apparatebau“, 24, 544 [1952].

### Polymerisierbare Fluor-Verbindungen

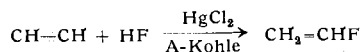
Seit nunmehr bald 20 Jahren ist die Herstellung fluorhaltiger Äthylene und ihre Polymerisationsmöglichkeit bekannt. So wurden 1934 von *F. Schloffer* und *O. Scherer* bei den Farbwerken Hoechst<sup>1)</sup> erstmals die leichte Polymerisationsfähigkeit Cl- und F-haltiger Äthylene und die spezifischen Eigenschaften der Polymerisate erkannt. Zwischen dieser Beobachtung im Laboratorium und der technischen Herstellung fluorhaltiger Kunststoffe liegt ein langer Weg. Die Entwicklung der Fluor-Kunststoffe wäre sicher nicht so schnell vorwärtsgegangen, wenn man sich nicht während des Krieges in USA auf der Suche nach hoch-chemikalienbeständigen Apparatebaustoffen für die Isotopentrennung bei der Atomforschung des Polytetrafluor-äthylens und des Polytrifluor-monochlor-äthylens erinnert hätte.

Die Einführung von Fluor in die Molekel verleiht den Polymerisationsprodukten jene spezifischen Eigenschaften, die sie chemisch so widerstandsfähig und deshalb anwendungstechnisch so interessant erscheinen lassen.

<sup>1)</sup> DRP. 677071 vom 6. 10. 1934.

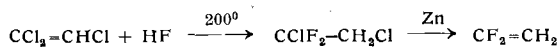
Fluor hat bekanntlich im Gegensatz zu den anderen Halogenen einen sehr geringen Atomradius, der sich nur wenig von dem des Wasserstoff-Atoms unterscheidet. Außerdem zeigt es nur geringe Polarisierbarkeit. Ferner ist die Bindungsenergie von C zu F mit 124 kcal/Mol gegenüber der C—Cl-Bindung mit 74 kcal/Mol sehr hoch. Alle diese Eigenschaften des Fluors haben zur Folge, daß die polymeren Fluor-Verbindungen sehr hohe Erweichungspunkte und eine außergewöhnliche Chemikalienbeständigkeit besitzen. Besonders wirkt sich dies bei den völlig mit Fluor bzw. mit Fluor und Chlor substituierten Wasserstoff-freien Polymerisaten aus, bei denen auch nicht die bei Polyvinylchlorid so unangenehme Halogenwasserstoff-Abspaltung eintreten kann.

Das dem Vinylchlorid konstitutionell ähnliche Vinylfluorid (Kp  $-88^{\circ}$  C) ist schon länger bekannt. Es kann durch Einwirkung von Zinkstaub auf Difluor-bromäthan oder aber aus Acetylen und Fluorwasserstoff



gewonnen werden. Ein technisches Verfahren zu seiner Darstellung gibt es bisher noch nicht. Die Polymerisation bereitet gewisse Schwierigkeiten und erst in neuerer Zeit gelang es überhaupt, film- und faserbildende Hochpolymere herzustellen<sup>2)</sup>. Auch verschiedene Mischpolymerisate von Vinylfluorid mit Äthylen, Methylmethacrylat und Vinylacetat sowie Tetrafluoräthylen sind in der Zwischenzeit bekannt geworden. Die Polyvinylfluoride zeichnen sich durch gute Lösungsmittelbeständigkeit, geringe Wasserabsorption sowie durch einen höheren Erweichungspunkt und eine höhere Temperaturbeständigkeit, verglichen mit Vinylchlorid, aus. Trotzdem haben aber bisher Vinylfluorid-Polymere keine technische Bedeutung erlangt.

Neuerdings hat man auch Vinyliden-chlorfluorid (Kp  $-24^{\circ}$  C) sowie Vinyliden-fluorid (Kp  $-83^{\circ}$  C) hergestellt.



Die in den Laboratorien von Du Pont ausgeführte Polymerisation<sup>3)</sup> lieferte Polymerisate, aus denen zähe Filme erhalten wurden, ebenso wie auch verstreckbare Fäden aus Dimethylformamid gesponnen werden konnten. Die Polyvinyliden-fluoride sind wesentlich stabiler als die Polyvinyliden-chloride. Trotzdem haben auch sie und ihre Mischpolymerisate bisher keine technische Bedeutung gefunden.

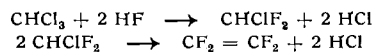
Außer diesen Monomeren ist eine Anzahl weiterer fluor-haltiger Äthylene bekannt geworden, von denen zum Teil Polymerisations- und gute Mischpolymerisationsneigung beschrieben sind, wie z. B.:

$\text{CHF} = \text{CHCl}$	1-Fluor-2-chloräthylen	Kp $-4^{\circ}$
$\text{CF}_2 = \text{CHCl}$	1-Difluor-2-chloräthylen	Kp $-17,7^{\circ}$
$\text{CCl} = \text{CCl}_2$	Monofluor-trichloräthylen	Kp $+71^{\circ}$
$\text{CCl} = \text{CFCl}$	sym. Difluor-dichloräthyl.	Kp $+20,9^{\circ}$
$\text{CF}_2 = \text{CCl}_2$	asym. Difluor-dichloräthylen	Kp $+22^{\circ}$

### Polytetrafluor-äthylen

Das erste fluor-haltige Monomere, das zu einer technischen Bedeutung gelangte, war das Tetrafluor-äthylen (Kp  $-76^{\circ}$ ). Es war 1933 erstmals von O. Ruff und O. Bretschneider<sup>4)</sup> hergestellt worden. Seine Darstellung beruhte auf der Umsetzung von Chloroform mit

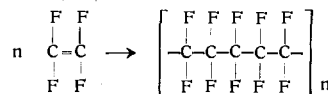
Flußsäure zu Difluor-chlormethan und anschließender Salzsäure-Abspaltung in Platinrohren bei  $600-800^{\circ}$ :



Bei der Untersuchung von Tetrafluor-äthylen als Kältemittel bei der Kinetik Chemicals Inc. hatte man 1939 zufällig dessen in einem Vorratszylinder eingetretene Polymerisation zu einer wachsartigen Substanz gefunden. Die Kinetik Chemicals Inc. reichte ein diesbezügliches Polymerisationspatent<sup>5)</sup> ein.

Die Ausarbeitung der Polymerisationsbedingungen sowie der Mischpolymerisation von Tetrafluor-äthylen mit anderen Monomeren war Gegenstand eines umfangreichen Forschungsprogramms bei Du Pont, wo 1943 die ersten Versuchsmengen Polytetrafluor-äthylen („PTFE“) zur Verfügung standen<sup>6)</sup>. Kurz darauf, im Jahre 1944, war man auch in England bei der I.C.I. so weit, daß man mit den Planungen für die Fabrikation beginnen konnte, die 1947 in Gang kam. In USA hatte man bereits 1946 die Fabrikation von Polytetrafluor-äthylen aufgenommen.

Durch Polymerisation von Tetrafluor-äthylen bei  $\text{O}_2$ -Ausschluß und peroxydisch unter Druck, wobei zur Ableitung der Polymerisationswärme zweckmäßig in einem indifferenten Verdünnungsmittel gearbeitet wird, erhält man das Polytetrafluor-äthylen, einen Kunststoff von bemerkenswerter Beständigkeit gegen Lösungsmittel und korrosive Chemikalien.



Die Polymeren sind äußerlich weiße bis gräuliche Pulver von wachsartigem Aussehen. Das Produkt wird weder von Königswasser, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Acetylchlorid noch von wässriger Natronlauge angegriffen und ist auch gegen Halogen relativ beständig. Bewitterung und Temperaturen bis etwa  $300^{\circ}$  werden längere Zeit ohne wesentlichen Festigkeitsverlust ertragen, und bis  $-100^{\circ}$  C sind Polytetrafluor-äthylen-Filme noch elastisch. Bemerkenswert sind auch seine ausgezeichneten elektrischen Eigenschaften. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit beträgt 590 KV/cm, der spezifische Widerstand  $10^{16} \Omega/\text{cm}$  und der dielektrische Verlustfaktor 0,05%. Da das Material nicht thermoplastisch und auch unlöslich in Lösungsmitteln ist, verarbeitet man es am besten durch Kaltverformung und anschließende Sinterung über dem Umwandlungspunkt von  $327^{\circ}$ . Die dabei auftretende Schrumpfung (ca. 10%) darf nicht außer acht gelassen werden. Die eventuell nötige Feinverarbeitung muß dann anschließend mit spanabhebenden Werkzeugen geschehen. Aus Platten, Stäben, Filmen, Bändern, Litzen, Rohren oder Schläuchen, die in den gebräuchlichsten Ausmaßen erhältlich sind, müssen die gewünschten Gegenstände auf mechanischem Weg hergestellt werden.

Trotz dieser Verarbeitungsschwierigkeiten hat das Polytetrafluor-äthylen auf Grund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften einen relativ wichtigen Anwendungsbereich gefunden.

Neuerdings sind auch Polytetrafluor-äthylen-Dispersionen sowie Pasten für Oberflächenveredlung und Drahtummantelungen im Handel.

Die wichtigsten Verwendungszwecke von Polytetrafluor-äthylen sind: Ventile für Säuren und Laugen, Dichtungen, Packungen, Pumpenmembranen usw. Auch für

<sup>2)</sup> D. D. Coffman u. T. A. Ford, A. P. 2419008—10 (Du Pont) vom 19. 11. 1943.

<sup>3)</sup> T. A. Ford u. W. E. Hanford, A. P. 2435537 (Du Pont) vom 20. 4. 1944.

<sup>4)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 210, 173 [1933].

<sup>5)</sup> Plunkett, A. P. 2230654 (Kinetik Chemicals Inc.) vom 1. 7. 1939.

<sup>6)</sup> A. P. 2394243 vom 23. 7. 1942. — W. E. Hanford u. R. M. Joyce, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2082 [1946].

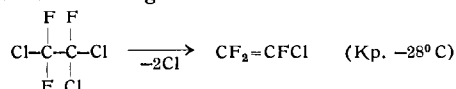
spezielle elektrische Zwecke, z. B. Kondensatoren, Radarteile usw. hat Polytetrafluor-äthylen wegen seiner außergewöhnlich guten elektrischen Eigenschaften Verwendung gefunden.

Die nicht einfache Verarbeitung setzt der Verwendung des Materials jedoch gewisse Grenzen, trotz der Fortschritte, die man in seiner Anwendung in den letzten Jahren gemacht hat.

### Polytrifluor-monochlor-äthylen

Ebenfalls während des letzten Krieges wurden bei zwei Firmen in USA Arbeiten zur Polymerisation des Trifluor-monochlor-äthylens begonnen. Während die M.W. Kellogg Co., New York, hauptsächlich Festpolymerisate entwickelte („Kel-F“), polymerisierte die Firma Hooker Electrochemical Company, Niagara Falls, das Trifluor-chlor-äthylen zu flüssigen bis wachsartigen Telomeren („Fluorolubes“). Die in Deutschland bei den Farbwerken Hoechst durch den Krieg unterbrochenen Arbeiten auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren wieder fortgesetzt und führten zur Fabrikationsaufnahme eines festen Polytrifluor-monochlor-äthylens („Hostaflon“<sup>7)</sup>).

Das monomere Trifluor-monochlor-äthylen wird durch Chlor-Abspaltung aus Trifluor-trichloräthan dargestellt. Für diese Abspaltung haben sich alkalische Zink- oder Eisen-Auflösungen bewährt.



Die Polymerisation des Trifluor-chloräthylens wird, ähnlich wie bei Tetrafluoräthylen, unter Druck und Sauerstoff-Ausschluß durch Peroxyde katalysiert. Auch hier arbeitet man zweckmäßig zur Abführung der Polymerisationswärme in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels. Die Polymerisate sind in den Monomeren und in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Sie fallen daher bei der Polymerisation als feine, weiße Pulver vom Schüttelgewicht ca. 0,5 g/cm<sup>3</sup> an. Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man verschiedene Polymerisationsgrade. In einigen Fluorchlorkohlenstoffen sind die Polymerisate in der Hitze löslich. Durch Viskositäts- und osmotische Messungen wurden die Molekulargewichte einiger technischer Polytrifluor-chloräthylen-Typen gemessen<sup>8)</sup>. Über den Polymerisationsgrad gibt annähernd die Temperatur Aufschluß, bei der das heißverformte homogene Material keine Eigenfestigkeit mehr hat. Der Zusammenhang zwischen diesen NST-Werten (No-Strength-Temperature) und dem Molekulargewicht ergibt sich aus folgenden Zahlen:

NST-Wert	Molekulargew. (osm. Messung)
235° C	56000
273° C	76000
317° C	100000

Die Verarbeitung des Polytrifluor-chloräthylens hat gegenüber der des Polytetrafluor-äthylens den großen Vorteil, daß ersteres wie ein üblicher thermoplastischer Kunststoff durch Hitze und Druck verformt werden kann. Man verpreßt das pulverförmige Material zu Werkstücken in Formen unter Druck bei erhöhter Temperatur. Hierbei müssen Endtemperaturen von 240–280° C angewandt werden. Das Produkt verschweißt dann zu einem kompakten Körper. Auch auf Strangpressen kann das Material bei 250–270° C verarbeitet werden. Das spezifische Gewicht dieses verdichteten Materials beträgt 2,1.

<sup>7)</sup> In neuerer Zeit ist von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, ein neuer fluorhaltiger Kunststoff unter der Bezeichnung „PF-Kunststoff Bayer“ entwickelt worden.

<sup>8)</sup> H. S. Kaufman u. M. S. Muthana, J. Polymer Sci. 6, 251 [1951].

Je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit erhält man verschiedene Zustandsformen. Durch Abschrecken wird der im heißen Preßkörper vorhandene amorphe Zustand eingefroren, während durch langsames Abkühlen eine weitgehende Kristallisation stattfindet. Der Grad der Kristallisation in dem frisch gepreßten Kunststoff ist abhängig von der Geschwindigkeit des Abkühlens. Ein abgeschrecktes Formstück ist klar, während die Kristallisation eine milchige Trübung verursacht.

Beide Formen zeigen verschiedene physikalische Daten:

Zugfestigkeit amorph . . . . .	400 kg/cm <sup>2</sup>
Zugfestigkeit kristallin . . . . .	500 kg/cm <sup>2</sup>
Brinellhärte amorph . . . . .	600 kg/cm <sup>2</sup>
Brinellhärte kristallin . . . . .	900 kg/cm <sup>2</sup>

Die Dehnung bei maximaler Zugfestigkeit fällt bei dem kristallinen Zustand gegenüber dem amorphen von ca. 15 auf 10% ab. Die Kältebruchtemperatur gemessen mit dem

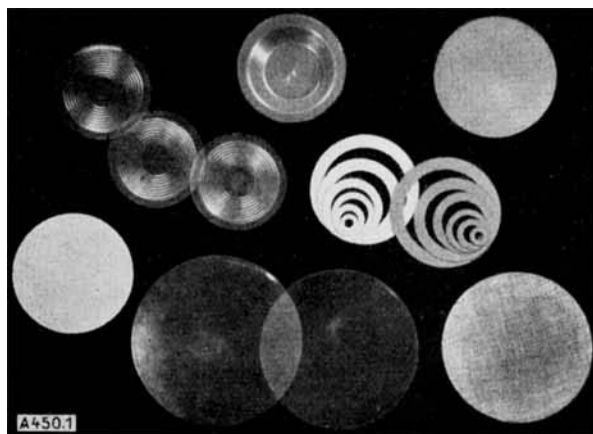


Bild 1  
Gegenstände aus „Hostaflon“ (Polytrifluor-monochloräthylen)

Kälteprüfgerät „Höchst“<sup>9)</sup> an einer 0,3 mm starken, nicht weichgemachten Folie liegt bei –12 bis –16°. Durch Einarbeitung von arteigenen Weichmachern kann man selbstverständlich die Kältebruchtemperatur weiter herabsetzen.

Die nach dieser Methode auf den Prüfkörper ausgeübte starke mechanische Beanspruchung wird in der Praxis einem Fertigartikel meist nicht zugemutet. Je nach Gestalt und mechanischer Beanspruchung liegt daher die Gebrauchstemperatur in den meisten Fällen tiefer. Für die Verarbeitung von Polytrifluor-chloräthylen bei den notwendigen hohen Temperaturen können nur legierte Stähle

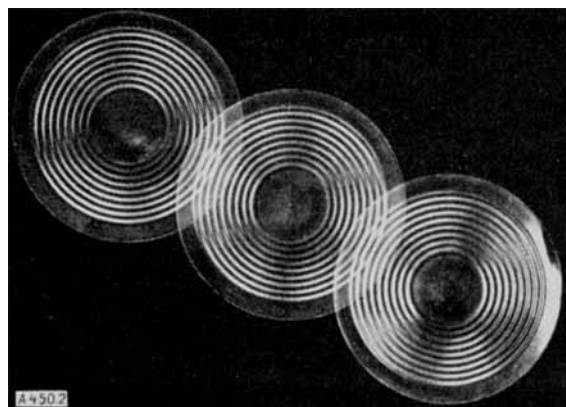


Bild 2  
Membranen aus „Hostaflon“ (Polytrifluor-monochloräthylen)

<sup>9)</sup> Kunststoffe 39, 157 [1949].

oder vernickelte bzw. verchromte Formflächen verwandt werden. Neben der hohen Dauertemperaturbeständigkeit von 190° und der völligen Unbrennbarkeit liegt der Hauptwert des Polytrifluor-chloräthylens in seiner hervorragenden Chemikalienbeständigkeit. Verdünnte und konzentrierte Säuren und Alkalien, Halogene, Flußsäure und organische Lösungsmittel greifen das Material weder in der Kälte noch in der Hitze an. Diese ausgezeichneten Eigenschaften erlauben die Verwendung in solchen Fällen, in denen andere Kunststoffe bisher versagten z. B. für Dichtungen, Membranen, Rohre, Ventilsitze u. a. für spezielle Beanspruchungen. So hielten z. B. Pumpenmembranen aus diesem Material in einem Betrieb den Angriff von wasserdampfgesättigtem Chlorgas bei 60–70° C im Dauerbetrieb ein Jahr lang aus, ohne zerstört oder auch nur angegriffen zu werden. Halogenkohlenwasserstoffe, wie z. B. siedender Tetrachlorkohlenstoff, bewirken eine geringe Quellung. Die hydrophoben Eigenschaften, verbunden mit ausgezeichnetem elektrischem Isoliervermögen, machen das Produkt für die Elektrotechnik besonders interessant. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit beträgt 200–260 KV/cm, der dielektrische Verlustfaktor ca. 2% und der spezifische Widerstand ca.  $10^{18} \Omega/\text{cm}$ .

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

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

### Niederpolymere Homologe

Läßt man die Polymerisation des Trifluor-chloräthylens in Gegenwart von Kettenabbrechern, wie z. B.  $\text{CCl}_4$ , ablaufen, so erhält man flüssige bis wachsartige, sog. telomere Produkte. Diese sind in einigen Typen von der M.W. Kellogg Co. als Weichmacher für das Polymere und von der Hooker Electrochemical Co. in verschiedenen Viscositätsstufen von 3,3 bis 1400 cP bei 71° C zusätzlich als sauerstoff- und weitgehend chemikalienbeständige Öle für Dichtungszwecke, Wärmeaustauschmittel, hydraulische Öle usw. im Handel.

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

Eingeg. am 18. August 1952 [A 450]

## Vernetzungsreaktionen mit Estern der Orthotitansäure und anderen Metallalkoholaten

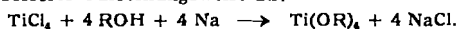
Von Dr. FRITZ SCHMIDT, Leverkusen

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

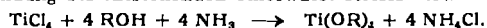
Die Fähigkeit der Alkoholate des Titans, Aluminiums und anderer Metalle zur Komplexbildung und Umesterung mit den OH-Gruppen höhermolekularer organischer Polyhydroxyl-Verbindungen wird beschrieben. Durch Verwendung „stabilisierter“ Alkoholate wird die sehr rasch verlaufende Komplexbildung verzögert,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

### Darstellung und Eigenschaften von Titansäureestern

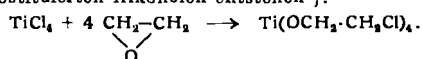
Die Ester der Orthotitansäure  $(\text{Ti}(\text{OR})_4)$ , die man auch als Titanalkoholate auffassen und bezeichnen kann, wurden 1975 von Demarcay<sup>1)</sup> erstmals beschrieben. 1924 gaben Bischoff und Adkins<sup>2)</sup> eine verbesserte Darstellungsweise an:



Technisch zugänglich wurden jedoch die Titansäureester erst durch das 1936 von J. Nelles<sup>3)</sup> gefundene Verfahren, das an Stelle des teuren und schwer zu handhabenden Alkalimetalles Ammoniak zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffes verwendet:



Es lassen sich auf diese Weise sowohl Alkyl- als auch Arylester gewinnen. Eine weitere Darstellungsweise besteht in der Einwirkung von Epoxyden auf Titanhalogenide, wobei die Ester von halogensubstituierten Alkoholen entstehen<sup>4)</sup>:



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



<sup>1)</sup> C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 80, 51 [1875].

<sup>2)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 46, 256 [1924].

<sup>3)</sup> DRP. 720080 (5.3. 1936) u. 729759 (5.3. 1937) I. G. Leverkusen.

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

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

### Reaktion von Titansäureestern mit Polyhydroxyl-Verbindungen

1935 beobachteten O. Bayer und J. Nelles im Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der ehem. I.G.-Farbenindustrie A.G., Leverkusen, bei Versuchen zur Mattierung von Acetatseide, daß Lösungen von Acetylcellulose auf Zusatz von Titanbutylat gelierten, so daß sie nicht mehr verspinnbar waren<sup>5)</sup>. Die Untersuchung und Auswertung dieser interessanten Beobachtung konnte erst später von uns wieder aufgenommen werden.

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