

Nine laboratory reports
on synthetic rubber and
plastics.

B.A.G

3413

Target

22/19

— 5

26. Sitzung der Kunststoff-Kommission am 12./13. Febr. 1943.zu A.2) Ueber Polymerisationsbeschleunigung.

B.A.G. Target

3413

22/19

I.) Einleitung:

Zur Beschleunigung der Polymerisation wendet man wasserlösliche oder organisch lösliche Perverbindungen an, also für die Emulsionspolymerisation z.B. Persulfate, für die Blockpolymerisation z.B. Benzoylperoxyd. Nachdem nun die Bedeutung von Redox-Systemen für die Beschleunigung der Emulsionspolymerisation erkannt wurde, ist die Bearbeitung der Polymerisation wesentlich komplizierter geworden. Während man früher zur Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit ausser der Temperatur lediglich die Konzentration der Perverbindung variieren konnte, besitzt man heute die Möglichkeit, auch das Konzentrationsverhältnis von Oxydationsmittel und Reduktionsmittel und die Reihenfolge ihres Einsatzes zu ändern, ferner Aktivatoren, wie z.B. Eisensalze zuzugeben. Eine weitere Variationsmöglichkeit haben wir zur Grundlage einer Untersuchung gemacht. Wenn man davon ausgeht, dass die Emulsionspolymerisation eine Polymerisation in zwei Phasen ist, so kann man nicht nur, wie es bisher geschehen ist, wasserlösliche Redoxsysteme anwenden, sondern auch Oxydations- und Reduktionsmittel in verschiedenen Phasen unterbringen, oder auch rein organisch lösliche Redoxsysteme heranziehen. Solche organisch löslichen Redoxsysteme bieten ferner die Möglichkeit, auch die Block- und Lösungspolymerisation zu beschleunigen, für die bisher nur die Kombination Peroxyd-Amin bekannt war. In der Tabelle 1 haben wir eine Zusammenstellung der Polymerisationsarten in Kombination mit der Löslichkeit der Redoxsysteme angegeben, aus der man unschwer die vorhandenen Lücken entnehmen kann.

Die Erwartungen, die man an solche Untersuchungen knüpfen kann, sind mannigfacher Natur. Neben der so erwünschten Reaktionsbeschleunigung kann das dadurch ermöglichte Arbeiten bei tiefen Temperaturen zu einer Qualitätsverbesserung führen; man denke nur daran, dass dadurch Produkte mit höherem Molekulargewicht und damit neuen Eigenschaften u. neuen Anwendungsgebieten erhalten werden können. Speziell auf dem Butadien-Gebiet kann man noch mit besonderen Ergebnissen rechnen. Bisher war beim Butadien nur die Polymerisation in oxydierendem Medium bekannt. Die Polymerisation in reduzierendem Medium konnte sich nun gerade bei der Dien-Polymerisation, bei der man immer mit Nebenreaktionen der ungesättigten Ketten rechnen muss, günstig auswirken. Es ist ja nicht ausgeschlossen, dass die Polymerisationsmethode sich auf die Eigenschaften der Butadien-Polymerisate wesentlich stärker auswirkt, als z.B. die Anwendung einer zweiten Komponente. Man denke nur an die Natrium-Blockpolymerisation im Vergleich zu der Persulfat-Emulsionspolymerisation.

Tabelle 1.

Kombination der Polymerisationsart mit der Löslichkeit der Redox-Systeme.

Es bedeuten:

- + bekannt
- nicht realisierbar oder ohne Interesse
- o bisher nicht bekannt
- W wasserlöslich
- O organisch löslich.

Emulsion	Block	Lösung	Per-Ver - bindung	Reduktions- mittel	Amin
+	-	+	W	W	
o	-	o	W	O	
o	-	o	O	W	
o	o	o	O	O	
+	-	?	W		W
+	-	?	W		O
o	-	o	O		W
o	+	+	O		O

Tabelle 2.

II.) Die Beschleunigung der Block- und Lösungs-Polymerisationen.

Die Blockpolymerisation von Vinyl- und Acryl-Verbindungen kann mit organischen Peroxyden und einer Reihe von organisch löslichen Reduktionsmitteln stark beschleunigt werden. Als wirksam wurde z.B. in Verbindung mit Benzoylperoxyd gefunden:

- Organische Sulfinsäuren, wie Benzolsulfinsäure
- Ameisensäure
- Organische Hydrazin-Verbindungen, wie Phenylhydrazin
- Mercaptane, wie b-Thionaphtol
- a-Keto-Alkohole, wie das Benzoin.

Nicht jedes Reduktionsmittel gibt mit jedem Monomeren einen Effekt. Die erreichten Beschleunigungen sind teilweise sehr gross, sodass Polymerisationen bei erheblich tieferen Temperaturen durchgeführt werden können als bisher.

In Tabelle 2 sind einige Versuche zusammengestellt, die über das Ausmass der erreichbaren Beschleunigungen Aufschluss geben. Eine besonders interessante Blockpolymerisation ist diejenige von Butadien und Acrylnitril.

Beschleunigung der Blockpolymerisation mit Benzoylperoxyd (BSO) und Benzolsulfinsäure (S).

kt.
se p
er
e Au
SON
un

Tabelle 2.

Beschleunigung der Blockpolymerisation mit Benzoylperoxyd (BSO) und Benzolsulfinsäure (S).

M o n o m e r e s	Polymerisa- tions-Tempe- ratur Grad C	Zeit in Stunden	Zusatz und Ausbeute in Prozent:					
			BSO.		S.		BSO + S.	
			Zusatz	Ausbeute	Zusatz	Ausbeute	Zusätze	Ausbeute
Acrylnitril	20	5,5	1	0	0.6	0	1 + 0.6	100
Acrylsäuremethylester	40	2	1	0	0.6	0	1 + 0.6	100
Methacrylsäure- methylester	40	3,5	1	0	0.6	0	1 + 0.6	100
Vinylacetat	35	4,5	0.5	0	0.3	0	0.5+0.3	100
Styrol	40	33	0.4	41	0.5	19	0.4+0.5	59
60 Butadien + 40 Acrylnitril	52	40	1.6	21	2.0	12	2.0+1.6	93

3418-22/19

141 get

Sie verläuft mit Benzoylperoxyd sehr langsam und wird sowohl mit Benzolsulfinsäure, als auch mit Benzoin wesentlich beschleunigt. Auch die Mischpolymerisation des Chloroprens mit Acrylnitril in Block und Lösung kann beschleunigt werden. Ebenso zeigt die Lösungs-Polymerisation sowohl von Butadien, als auch von Chloropren in stark polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Acetonitril, bei Anwendung von organisch löslichen Redox-Systemen eine eindeutige Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Wenn man die Reihe der die Blockpolymerisation aktivierenden organischen Reduktionsmittel betrachtet, so fällt auf, dass die Mehrzahl dieser Verbindungen bei der Emulsionspolymerisation der Diene als Regler bekannt ist, so z.B. die Benzolsulfinsäure, das β -Thionaphthol und ihre Derivate. Ferner werden diese Verbindungen als Hilfsmittel bei der Mastikation von Dien-Polymerisaten, als Abbau- und Regenerierungsmittel angewandt. Wir sind dabei, die Folgerungen aus dieser Erkenntnis auf das Benzoin und andere α -Oxyketone zu übertragen.

III.) Die Beschleunigung der Emulsions-Polymerisation.

Bei der Bearbeitung der Emulsions-Polymerisation sind wir vor folgenden Ueberlegungen ausgegangen:

Die Emulsionspolymerisation ist eine Polymerisation in zwei Phasen. Nach wohlbegründeten Anschauungen von Fikentscher verläuft der Polymerisations-Vorgang über die wässrige Phase. Es ist daher nur zu verständlich, dass man bei solchen Polymerisationen in erster Linie wasserlösliche Katalysatoren eingesetzt hat. Dies ist um so berechtigter, als bei der Anwendung organisch löslicher Perverbindungen häufig grobe Polymerisat-Teilchen gebildet werden und dadurch die Stabilität der Emulsion leidet, im Extremfall sogar Perl-Polymerisate entstehen.

Mit der Anwendung von Redox-Systemen bei der Emulsionspolymerisation ist nun ein neuer Gesichtspunkt in den Vordergrund getreten, dem natürlich Rechnung getragen werden muss. Berücksichtigt man rein theoretisch die Einsatzmöglichkeit von wasserlöslichen bzw. organisch löslichen katalysierenden Perverbindungen und von wasserlöslichen bzw. organisch löslichen, aktivierenden Reduktionsmitteln, so sind die in Tabelle 3 zusammengestellten, prinzipiell verschiedenen Arbeitsweisen möglich:

Tabelle 3.

Theoretisch mögliche Beschleunigungs-Systeme bei der Emulsions-Polymerisation.

1. Die einphasig-wässrig beschleunigte Polymerisation, bei der ein wasserlösliches Perverbindung und ein wasserlösliches Reduktionsmittel angewandt werden.
2. Die zweiphasig beschleunigte Polymerisation:
 - a) Ein organisch lösliches Peroxyd und ein wasserlösliches Reduktionsmittel.
 - b) Eine wasserlösliche Perverbindung und ein organisch lösliches Reduktionsmittel.
3. Die einphasig-organisch beschleunigte Polymerisation, bei der ein organisch lösliches Peroxyd und ein ebensolches Reduktionsmittel angewandt werden.
4. Die zweiphasig kombiniert beschleunigte Polymerisation, bei der z.B. eine wasserlösliche Perverbindung und je ein wasserlösli-

Die H den, werde nen v uns a schle methy 1.)

Redox rend aktio der P Polym dukti bishe vor s des ü Monhe und z lymef folgt so er nicht keit

die A serig Redox Phase wie V aber auch g beiten ben, d durch der zu

Redox-geling den ei löslic stoff

2.) von Pe zwei v K, beso

ches und ein organisch lösliches Reduktionsmittel, also die Kombination eines einphasig-wässrigen und eines zweiphasigen Redoxsystems angewandt werden.

Die Ergebnisse, die bei der Untersuchung solcher Systeme erhalten wurden, sind im folgenden zusammengestellt. Dabei muss vorausgeschickt werden, dass unsere Untersuchungen überwiegend an Mischpolymerisationen von Butadien und Styrol (Buna S) ausgeführt worden sind. Wir haben uns aber davon überzeugt, dass auch andere Monomere auf die neuen Beschleunigungssysteme ansprechen, so z.B. Styrol oder Methacrylsäuremethylester.

1.) Die einphasig-wässrig beschleunigte Polymerisation.

Die Emulsions-Polymerisation, bei der ein wasserlösliches Redoxsystem angewandt wird, ist die bisher allein untersuchte. Während man bei einfachen Vinyl- oder Acryl-Verbindungen sehr grosse Reaktionsbeschleunigungen erhält, ist dies beim Butadien leider nicht der Fall. Man kann sogar die durch Persulfate katalysierte Buna S-Polymerisation durch Zugabe von überschüssigen, wasserlöslichen Reduktionsmitteln, wie Hyposulfit, abstoppen. Als Grund hierfür wurde bisher angenommen, dass die Umsetzung des Redox-Systems sehr schnell vor sich gehe und die Polymerisation dann nur noch unter dem Einfluss des überschüssigen Reduktionsmittels erfolge. Deshalb haben schon Monheim und Sönke in H₂O für Vinyl-Polymerisationen Systeme gesucht, und z.B. im Persulfat-Rongalit auch gefunden, bei denen die Polymerisation auslösende Umsetzung nicht momentan, sondern langsam erfolgt. Wendet man ein solches System auf die Buna S-Polymerisation an, so erhält man nur geringe Beschleunigungen. Der Grund hierfür ist noch nicht eindeutig erkannt. Vielleicht ist er in der geringen Löslichkeit der Monomeren in der wässrigen Phase zu suchen.

Bei der einphasig wässrig beschleunigten Polymerisation ist die Anschauung von Fikentscher, dass die Polymerisation über die wässrige Phase erfolgt, sehr wahrscheinlich. Durch ein wasserlösliches Redox-System kann natürlich nur die Polymerisation in der wässrigen Phase beschleunigt werden. Danach würde die Beschleunigungsmöglichkeit wie Vinylacetat und Acrylester gegeben sein, bei Butadien oder Styrol aber versagen. Dass man mit geeigneten wasserlöslichen Redoxsystemen auch grosse Reaktions-Beschleunigungen erzielen kann, geht aus den Arbeiten von Le hervor. Wir können zur Ergänzung dieser Arbeiten angeben, dass wir die durch Persulfat katalysierte Buna S-Polymerisation durch Zusatz von Glucose und Eisensalzen beschleunigen können, während der Zusatz von Glucose ohne Eisen nur eine geringe Wirkung zeigt.

Die Polymerisation von Chloropren kann mit wasserlöslichen Redox-Systemen sehr erheblich beschleunigt werden. Besonders deutlich gelingt dies in saurer Emulsion, aber auch in alkalischem Medium werden eindeutige Ergebnisse erzielt, wenn man bei der Anwendung wasserlöslicher Redoxsysteme (z.B. Persulfat-Rongalit) molekularen Sauerstoff sorgfältig ausschliesst.

2.) Die zweiphasig-beschleunigte Polymerisation.

Als Grundgedanke muss hier sozusagen die »räumliche« Trennung von Perverbindung und Reduktionsmittel angesehen werden; sie kann nach zwei verschiedenen Arten durchgeführt werden:

* besonders bei Monomeren mit einer gewissen Wasserlöslichkeit

Das Peroxyd befindet sich in der organischen, das Reduktionsmittel in der wässrigen Phase, oder umgekehrt. Für die Polymerisation von Vinyl- oder Acryl-Verbindungen, bei denen das Reaktionsprodukt keine Doppelbindungen mehr enthält, sind die beiden Verfahren voraussichtlich gleichwertig, ganz besonders nachdem wir feststellen konnten, dass die Menge an organischen Peroxyden, die ohne Anwendung von Reduktionsmitteln meist beträchtlich höher liegen als bei wasserlöslichen Perverbindungen, ganz wesentlich herabgesetzt werden können. - Bei der Polymerisation von Dienen ist die Gleichwertigkeit der beiden zweiphasig-beschleunigten Polymerisationsarten aber nicht mehr gegeben. Hier müssen wir damit rechnen, dass der in der organischen Phase gelöste Hilfsstoff sich nach beendeter Polymerisation in dem Polymerisat befindet und dort auch verbleibt, da er ja mit Wasser nicht ausgewaschen werden kann. Man muss also mit der Nachwirkung dieser Stoffe im Polymerisat rechnen. Sowohl von Peroxyden, als auch von Reduktionsmitteln wissen wir, dass sie auf Dien-Polymerisate Einwirkungen zeigen. So ist vom Benzoylperoxyd eine gewisse vulkanisierende Wirkung bekannt, die sehr störend sein könnte. Dagegen müsste sich die Anwesenheit von Reduktionsmitteln im Polymerisat in günstigem Sinne auswirken, besonders bei der Aufarbeitung, für die man ja in Lu und Lu die Ausschaltung von Luftsauerstoff als wesentlich erkannt hat.

Unsere bisherigen Erfahrungen reichen noch nicht aus, um ein eindeutiges Urteil darüber abzugeben, ob sich organisch lösliche Peroxyde in den von uns angewandten Mengen auf das aufgearbeitete Polymerisat ungünstig auswirken. Ebenso müssen wir mit der Beurteilung von Polymerisaten, die nach der Aufarbeitung noch organisch lösliche Reduktionsmittel enthalten, vorsichtig sein.

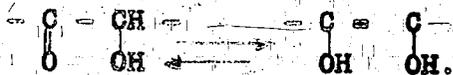
Wir wollen nun im folgenden die Ergebnisse der Polymerisationsbeschleunigung in zwei Phasen behandeln. Es muss nochmals betont werden, dass uns dabei der Gedanke geleitet hat, die Komponenten des Redox-Systems eindeutig in verschiedenen Phasen unterzubringen, sodass die die Polymerisation auslösende Umsetzung nur an der Phasen-Grenzfläche, also an der Oberfläche der emulgierten Monomereiteilchen, stattfinden kann.

a) Ein organisch lösliches Peroxyd und ein wasserlösliches Reduktionsmittel.

Wendet man bei der alkalischen Buna S - Emulsions-Polymerisation (Nekal-Oleat-Emulgator) Benzoylperoxyd als Katalysator an, so erfolgt die Polymerisation recht langsam; man erhält z.B. bei 40°C in 14 Stunden etwa 15% Ausbeute. Eine starke Beschleunigung dieser Polymerisation erreicht man nun durch wasserlösliche Reduktionsmittel, insbesondere Hydrosulfit und seine Derivate (Rongalit), Hydrazin-Derivate wie Semicarbazid und p-Phenylhydrazinsulfosäure, die a-Oxyaldehyde wie Glukose. Aus dem vorliegenden grossen Zahlenmaterial sei eine charakteristische Versuchsreihe mit steigenden Mengen Traubenzucker angegeben (Abbildung 1); die Polymerisations-Ausbeute nach bestimmter Versuchszeit nimmt mit wachsender Menge des Reduktionsmittels zu, erreicht aber einen Grenzwert bei etwa dem fünffachen Betrag des Vergleichsversuches ohne Traubenzucker. Auch die Beschleunigung der sauren Polymerisation gelingt, und zwar soweit sie bisher von uns untersucht werden konnte, mit Rongalit.

Von den oben genannten wirksamen Reduktionsmitteln ist der Traubenzucker wohl die interessanteste Verbindung. Da seine beschleunigende Wirkung, auch in Verbindung mit anderen Perverbindungen, bisher

nicht bekannt war, haben wir den dadurch gekennzeichneten Typus näher untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die wirksame Gruppe nicht die Aldehyd-Gruppe ist, sondern die α -Oxy-oxo-Gruppe, die auch in der Endiol-Form vorliegen kann:



Deshalb sind nicht nur Aldosen, wie Glukose, Mannose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, sondern auch Ketosen wie die Fruktose hoch wirksam, während Hexite wie Sorbit und Mannit keine Wirkung aufweisen. (Tabelle 4, S. 8). Auch Disaccharide wie Maltose beschleunigen, allerdings schwächer als Glukose. Ist die OH-Gruppe von der Oxo-Gruppe durch eine Methylengruppe getrennt, wie im Aldol, oder durch eine Methylgruppe, wie in der Endform des Acetylacetons, so ist keine Wirkung vorhanden. Auch die gewöhnlichen α -Oxysäuren wie Milchsäure sind unwirksam; dagegen zeigen die reduzierend wirkenden Oxysäuren wie die Weinsäure oder die Schleimsäure eine Beschleunigung, die allerdings wesentlich geringer ist als die der Endiole.

Noch wirksam sind auch der Glycerinaldehyd und das Dioxyceton; mit Dioxyceton ist es gelungen, ausserordentliche Polymerisationsbeschleunigungen zu erzielen, insbesondere wenn noch aktivierende Eisensalze angewandt werden. So kann man bei der Buna S-Emulsionspolymerisation bei 40°C in weniger als 3 Stunden 60% Ausbeute erreichen, bei 20°C in etwa 10 Stunden und bei 5°C in etwa 50 Stunden (Abbildung 2). Damit sind ganz neue Möglichkeiten für die Polymerisation bei den bisher üblichen Temperaturen, aber ebenso für die Tieftemperatur-Polymerisation gegeben.

Nicht ganz so wirksam wie Dioxyceton ist der Glykolaldehyd, den wir in seiner Art status nascendi angewandt haben: Formaldehyd lagert sich an Benzoin zu dem Oxymethylbenzoin an und dieses gibt in schwach alkalischen Medium Glykolaldehyd, wobei Benzoin regeneriert wird. Das Acetoin ist in seiner Wirksamkeit dem Glykolaldehyd, wie auch den Dreikohlenstoff-Oxyoxo-Verbindungen unterlegen.

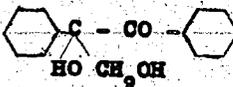
Die α -Oxy-oxo-Verbindungen sind auch bei anderen Monomeren in alkalischer Emulsion wirksam, so z.B. beim Styrol, aber auch beim Methacrylsäuremethylester. Da das Ausmass der erreichten Beschleunigungen recht gross ist, haben wir auch solche Monomere untersucht, die mit Peroxyden nur sehr träge oder überhaupt nicht polymerisieren. Reines Isobutylen konnten wir in Emulsion noch nicht polymerisieren; wohl aber gelang die Mischpolymerisation mit Acrylnitril. Isobutylen und Acrylnitril im Verhältnis 70:30 ergeben in alkalischer Emulsion mit 1% Benzoylperoxyd und 3% Glukose bei 40°C in 48 Stunden etwa 40% eines Polymerisates, das nach der vollständigen Elementar-Analyse etwa 30% Isobutylen und 70% Acrylnitril enthält. Mischpolymerisate von Isobutylen mit Acrylnitril oder auch mit anderen

Vinyl- oder Acryl-Verbindungen verdienen sicher ein hohes Interesse. Doch stehen diese Untersuchungen noch sehr in den Anfängen, sodass wir hierüber noch wenig aussagen können.

Es muss hier betont werden, dass die Endiole ihre Wirksamkeit nur in Verbindung mit organisch löslichen Peroxyden wie Benzoylperoxyd entfalten, mit wasserlöslichen Perverbindungen wie Persulfaten aber nur geringe oder gar keine Wirkung aufweisen. Eine solche tritt erst ein,

Tabelle 4.

Beschleunigung der alkalischen Buna S - Polymerisation (402 G) mit Benzoylperoxyd (0.20%) und wasserlös. Oxy-oxo-Verbindungen.

Reduktionsmittel	Formel	Angewandte Menge in %	Ausbeute nach 14 Stunden.
ohne	-	-	15
Glucose)	$(C_6H_{12}O_6) - CH - CH$ OH O	0.5	70
Galactose)		0.3	48
Mannose		0.3	55
Ribose)	$(C_5H_{10}O_5) - CH - CH$ OH O	0.3	78
Arabinose)		0.3	56
Xylose)		0.3	80
Fructose	$(C_6H_{12}O_6) - C - CH_2$	0.3	95
Maltose	$(C_{10}H_{18}O_9) - \begin{matrix} O \\ \\ CH - CH \\ \quad \\ OH \quad O \end{matrix}$	0.3	32
Ascorbinsäure	$C_6H_8O_2 - \begin{matrix} O \\ \\ C = C - CO \\ \quad \\ OH \quad OH \end{matrix}$	0.3	42
Sorbit)	$C_6H_{14}O_6$	0.3	21
Mannit)		0.3	17
Acetoin	$CH_3 - \begin{matrix} O \\ \\ C - CH - CH_3 \\ \\ OH \end{matrix}$	0.3	40
Dioxyacetoin	$CH_2 - \begin{matrix} O \\ \\ C - CH_2 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{matrix}$	0.3	96
Glycerinaldehyd	$CH_2 - \begin{matrix} O \\ \\ CH - CH \\ \quad \\ OH \quad O \end{matrix}$	0.3	90
Oxymethylbenzoin (Glykolaldehyd)		0.3	72
Formaldehyd	CH_2O	0.3	9
Benzaldehyd	C_6H_5CHO	0.3	11
Aldol	$CH_3 - \begin{matrix} O \\ \\ CH - CH_2 - CH \\ \quad \\ OH \quad O \end{matrix}$	0.5	18
Acetylaceton	$CH_3 - \begin{matrix} O \\ \\ C = CH - C - CH_3 \\ \quad \\ OH \quad O \end{matrix}$	0.5	8
Ameisensäure	HOCHO	0.3	20
Oxalsäure	$OC - \begin{matrix} O \\ \\ C - OH \\ \\ OH \end{matrix}$	0.3	9
Glykolsäure	$CH_2 - \begin{matrix} O \\ \\ C - OH \\ \\ OH \end{matrix}$	0.3	17
Milchsäure	$CH_3 - \begin{matrix} O \\ \\ CH - C - OH \\ \quad \\ OH \quad O \end{matrix}$	0.3	23
Weinsäure	$HOOC - (CHOH)_2 - COOH$	0.5	27
Schleimsäure	$HOOC - (CHOH)_4 - COOH$	0.3	31

wer
was
Uet
ann
von
dan
wob
kom
(Ta

Die W
diol-
Ca, M
hen i
auch
in ren

Wir ha
ganisc
schleu
tion d
lusori

Die hi
tionen

wenn ausserdem noch Eisensalze zugesetzt werden, wie dies bei den wasserlöslichen Redoxsystemen schon angegeben wurde.

Uebrigens ist ein Endiol, die Ascorbinsäure, als die Polymerisation anregendes Reduktionsmittel schon bekannt. Ihre Wirksamkeit wird aber von vielen der hier genannten Endiole übertroffen und dies besonders dann, wenn man als zusätzliche Aktivatoren noch Eisensalze einsetzt, wobei zwischen 2- und 3-wertigen Eisen kein Unterschied besteht; das komplex gebundene Eisen im Ferro- und Ferricyankalium ist unwirksam (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Einfluss von Metallsalzen auf die Beschleunigung der durch Benzoylperoxyd (0.20%) und Traubenzucker (0.5%) angeregten Buna S - Polymerisation.

Zusatz in %	Produkt	Ausbeute nach 14 Stunden
ohne		70
0.05	Fe II - Ammonsulfat	85
0.03	Fe III- sulfat	90
0.05	Fe II - sulfat	84
0.05	Fe II - cyankalium	58
0.05	Fe III- cyankalium	40
0.05	Ni- sulfat	54
0.05	Co- sulfat	65
0.05	Cr- alaun	46
0.05	Cu- sulfat	0
0.05	Pb- acetat	77
0.05	Mn- sulfat	23
0.05	Hg- acetat	48
0.05	Mg- sulfat	70
0.05	Ca- oxyd	71

Die Wirkung der Eisensalze beruht vielleicht in der Bildung eines Endiol-Eisenkomplexes. Doch kann das Eisen durch andere Metalle, wie Mg, Ca, Mn, Ni, Cu, Cr nicht ersetzt werden (Tabelle 5); am nächsten stehen in der Wirksamkeit Pb, Ni, und Co. Einige dieser Metalle, z.B. auch das Cr, wirken sogar deutlich verzögernd, sodass solche Ansätze in remanit-plattierten Kesseln nicht gefahren werden können.

Wir haben bisher auch noch nicht die Möglichkeit gefunden, die mit organisch löslichen Peroxyden und wasserlöslichen Reduktionsmitteln beschleunigten Ansätze zu regeln. Diproxid versagt, weil die Polymerisation dadurch stark verzögert wird, und damit der erreichte Effekt illusorisch ist.

Die hier behandelten Redoxsysteme sind auch bei Chloropren-Polymerisationen wirksam, und zwar in saurem, wie auch in alkalischem Medium.

b) Ein wasserlösliches Peroxyd und ein organisches lösliches Reduktionsmittel.

Die im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Redox-Systeme haben den schon erwähnten, prinzipiellen Nachteil, dass das angewandte organische Peroxyd nach beendeter Polymerisation im Festprodukt verbleibt, und dort vielleicht in ungünstigem Sinne nachwirken kann. Es wäre allerdings besonders erwünscht, wenn hochwirksame Beschleunigungssysteme mit wasserlöslichen Perverbindungen und organisch löslichen Reduktionsmitteln vorhanden wären. Die Polymerisation mit reduzierenden, organisch löslichen Stoffen muss sich günstig auswirken, insbesondere weil das überschüssige Reduktionsmittel bei der Aufarbeitung im Polymerisat verbleibt. Wir haben deshalb ganz besonders solche Redoxsysteme gesucht und auch gefunden.

Über organisch lösliche Hydrazin-Derivate können wir noch keine interessierenden Angaben machen, wohl aber über organisch lösliche α -Oxyketone. Benzoin ergibt in Verbindung mit Persulfaten nur eine geringfügige Beschleunigung. Auf Zusatz von Eisensalzen tritt aber eine solche ein; sie erreicht allerdings nicht den Umfang der Beschleunigung des entsprechenden organisch-löslichen Redoxsystems, also Benzoylperoxyd-Benzoin-Eisen. Merkwürdigerweise zeigt das dem Benzoin entsprechende Kondensationsprodukt von Furfurol, das Furcin, das stärker reduzierende Eigenschaften besitzt als Benzoin, keine beschleunigende Wirkung und ist auch als Mastikationsmittel dem Benzoin unterlegen. Den Einfluss des Benzoins auf das Polymerisat haben wir untersucht; es beeinflusst die Mastikation in sehr günstigem Sinne. Doch sind die Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen, auch nicht über seine Eignung als Abbau-Katalysator oder Regeneriermittel.

Auf Grund der Erfahrungen bei der Blockpolymerisation war zu erwarten, dass in saurer Emulsion Persulfate in Verbindung mit Mercaptanen mit einem grossen organischen Rest, z.B. *p*-Thionaphtol als Redoxsysteme wurden schon von Le in saurer Emulsion als Regler und zur Nachbehandlung der Latices untersucht. Es zeigte sich nun, dass die reaktionsbeschleunigende Wirkung eindeutig hervortritt, wenn man für absoluten Luftsaurestoff unterdrücken die Reaktionsbeschleunigung völlig; *p*-Thionaphtol beschleunigt also die saure, durch Persulfat katalysierte Buna S-Polymerisation bei sorgfältigem Ausschluss von Luftsaurestoff, hemmt sie aber bei Anwesenheit von Luftsaurestoff. Die Qualität der Polymerisate ist eine sehr gute.

In noch weit ausgesprochenerem Masse wurden die beschriebenen Erscheinungen beim Chloropren beobachtet. Das Redoxsystem Persulfat-*p*-Thionaphtol hemmt die saure Chloropren-Polymerisation bei Gegenwart von Luft vollständig, gibt aber bei sorgfältigem Luftausschluss eine starke Beschleunigung. Diese Erfahrungen haben uns veranlasst, eine Reihe von Redox-Systemen, die unter den von uns zuerst angewandten Bedingungen versagt hatten, oder deren Ergebnis nicht voll befriedigte, nochmals unter absolutem Ausschluss von molekularem Sauerstoff heranzuziehen. Sehr viele Redoxsysteme erwiesen sich als stark empfindlich gegenüber molekularem Sauerstoff. Es ist also nicht nur so, dass die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff gehemmt wird, in noch weit stärkerer Masse gilt dies von der durch Redoxsysteme katalysierten Polymerisation. Viele Redoxsysteme kommen erst bei peinlichem Ausschluss von molekularem Sauerstoff zur Geltung.

rem Sauerstoff zur Geltung.

Die hier behandelten Redox-Systeme mit organisch löslichen Reduktionsmitteln lassen auch die Frage aufwerfen, was aus den organischen Reduktionsmitteln, wie z.B. b-Thionaphtol bei der Umsetzung mit Perverbindungen wird. Nach unseren bisherigen Beobachtungen entsteht aus b-Thionaphtol das Dinaphtyl-disulfid. Es findet wahrscheinlich keine Anlagerung an die Polymerisat-Doppelbindungen statt. Entsprechend wird aus Benzoin das Benzil entstehen, doch haben wir diesen Fall noch nicht näher geprüft.

3.) Die einphasig-organisch beschleunigte Polymerisation.

Benzoin beschleunigt in Verbindung mit Benzoylperoxyd die alkalische Polymerisation von Buna S stark. Hier liegt ein rein organisch lösliches Redoxsystem vor. Es erhebt sich die Frage, ob man auch bei solchen Systemen annehmen kann, dass die Polymerisation im Sinne von Fikentscher über die wässrige Phase verläuft. Wir nehmen an, dass dies nicht der Fall ist, und zwar insbesondere auch deshalb, weil das selbe Redoxsystem die Blockmischpolymerisation von Butadien mit Acrylnitril stark beschleunigt.

Es sind noch viele andere organisch-lösliche Redoxsysteme denkbar, z. B. organische Hydrazin-Verbindungen und Benzoylperoxyd bei der alkalischen Emulsionspolymerisation, b-Thionaphtol bzw. Benzolsulfinsäure mit Benzoylperoxyd in der sauren Emulsionspolymerisation. Doch sind solche Systeme von uns noch nicht eingehend bearbeitet worden. Lediglich bei der sauren Buna S- und Chloropren-Polymerisation haben wir Benzoylperoxyd-b-thionaphtol untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass entsprechend wie bei dem sauren Redox-System Persulfat-b-Thionaphtol auch dieses System in seiner Wirksamkeit durch Luftsauerstoff beim Buna S unterdrückt, beim Chloropren sogar völlig gehemmt wird. Benzoylperoxyd-b-thionaphtol ist also nur bei sorgfältigem Ausschluss von molekularem Sauerstoff ein Beschleunigungssystem.

4.) Die zweiphasig kombiniert-beschleunigte Polymerisation.

Die Anwendung kombinierter Redoxsysteme zur Beschleunigung der Emulsionspolymerisation kann von mehreren Gesichtspunkten ausgehen. Man kann z.B. in beiden Phasen je eine Perverbindung und in einer der Phasen ein Reduktionsmittel anwenden. Noch mehr interessiert uns der Fall, in beiden Phasen je ein Reduktionsmittel und in der wässrigen Phase eine Perverbindung anzuwenden, also unter reduzierenden Bedingungen zu polymerisieren. Diese Möglichkeit ist u.a. durch das Auffinden der Endiolo als aktivierende Reduktionsmittel leicht gegeben. So kann man z.B. mit Persulfat als Katalysator, Traubenzucker/Fe-Salz und Benzoin als aktivierende Reduktionsmittel eine starke Reaktionsbeschleunigung erzielen; es handelt sich also um die Kombination zweier Redoxsysteme. Die gummithechnische Untersuchung der erhaltenen Polymerisate muss abgewartet werden, um den Wert solcher Beschleunigungssysteme beurteilen zu können.

IV.) Schluss.

Unsere Untersuchungen haben in kurzer Zeit zu mehreren Arbeitsrichtungen, die einen technischen Erfolg versprechen, geführt:

- 1.) Man kann nunmehr an die Blockpolymerisation von Butadien ohne Natrium mit Hilfe von organisch löslichen Redoxsystemen denken, das wir haben Perbunane nach diesem Verfahren herstellen können.
- 2.) Die Emulsionspolymerisation von Buna S kann wesentlich beschleunigt werden oder
- 3.) bei tieferen Temperaturen ausgeführt werden, bei denen erfahrungsgemäss verbesserte Produkte erhalten werden.
- 4.) Es sind neue Redox-Systeme aufgefunden worden, die bei Vinyl- und Acryl-Verbindungen grosse Beschleunigungen ergeben, und die sowohl Block- als auch Emulsions-Polymerisationen ermöglichen, die bisher nicht durchführbar waren, z.B. die Emulsionspolymerisation von Isobutylen und Acrylnitril.

Darüber hinaus aber wurden neue Erkenntnisse über die Anregung der Polymerisation erhalten, die auf unsere Anschauungen nicht ohne Einfluss bleiben können. Man muss wohl annehmen, dass die Anregung der Polymerisation trotz der sehr heterogenen Anregungsreaktionen auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen ist.

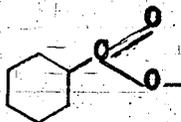
Zur Aufklärung des Mechanismus der Polymerisationsbeschleunigung durch gleichzeitige Anwendung von Oxydations- und Reduktionsmitteln wurde das Verhalten der Crotonsäure gegenüber Redoxsystemen geprüft. Die Crotonsäure wurde als Modell für ungesättigte Verbindungen gewählt, weil sie für sich allein nicht polymerisiert. Bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat oder Benzoylperoxyd auf Crotonsäure bei 30-35°C wird diese quantitativ zurückgewonnen. Dagegen wird bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat und Natriumhyposulfit in Wasser, ganz gleich welche Komponenten im Ueberschuss angewandt werden, der grösste Teil der Crotonsäure verbraucht und nur ein geringer Teil zurückgewonnen. Dasselbe tritt ein, wenn man Benzoylsuperoxyd und Natriumhyposulfit auf Crotonsäure in Wasser und Tetrahydrofuran bei 30-35°C einwirken lässt. In allen Fällen erhielten wir als Endprodukt eine sirupöse Masse, aus der ein Silbersalz isoliert werden konnte, das die gleichen Eigenschaften zeigt, wie nach bekannten Verfahren hergestelltes dioxybuttersaures Silber.

Dieses Ergebnis könnte man so deuten, dass bei der Umsetzung der Perverbindung mit dem Reduktionsmittel Wasserstoffsuperoxyd entsteht, das an die Doppelbindung angelagert wird. Gegen diese Annahme sprechen aber die Beobachtungen von N.A. Milas¹⁾, der gezeigt hat, dass Wasserstoffperoxyd auf ungesättigte Verbindungen nur dann einwirkt, wenn mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird. Zwar ist es Wieland²⁾ gelungen, auch ohne U-V-Bestrahlung Wasserstoffperoxyd an Crotonsäure anzulagern; diese Reaktion verläuft jedoch ausserordentlich langsam (14 Tage bei 40°C). Man muss deshalb annehmen, dass die Oxydation ungesättigter Verbindungen nicht durch ein aus Perverbindungen und Reduktionsmitteln möglicherweise entstehendes Wasserstoffperoxyd bewirkt wird, sondern eher durch Anlagerung von OH-Radikalen oder Spaltstücken der Perverbindungen erfolgt.

Auch bei Polymerisationsvorgängen mit Redox-Systemen würde sehr wahrscheinlich ein dabei gebildetes Wasserstoffperoxyd nicht instande sein die Polymerisation zu beschleunigen. Man muss wohl auch hier annehmen

1) N.A. Milas, J. am. chem. Soc. 59 (1937) 543
2) Liebigs Ann. 445 (1925) 18.

dass entweder OH-Radikale oder auftretende Spaltstücke der angewandten Perverbindungen die Beschleunigung der Polymerisation bewirken. In der wässrigen Phase kann man das OH-Radikal als kettenauslösend annehmen, das ja auch z.B. bei der Sulfit-Oxydation als Kettenträger angenommen wird. Entsprechend dürfte in der organischen Phase, z.B. im Falle des Benzoylperoxyds, ein Perbenzoyl-Radikal:



der Kettenträger sein. Die Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der Polymerisations-Beschleunigung sind noch nicht abgeschlossen. Doch darf man hoffen, auf dem eingeschlagenen Wege eine prinzipielle Klärung zu erzielen.

Die vorgetragenen Arbeiten sind noch jungen Datums. Sie konnten noch nicht so verfolgt werden, wie dies notwendig wäre, da nur ein kleiner Mitarbeiterkreis zur Verfügung steht; doch ist ein systematischer Ausbau beabsichtigt.

ooo

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit den Herren Dr. Heim, Dr. Krieger und Dr. Mattausch ausgeführt. Die Versuche zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Polymerisations-Beschleunigung wurden von den Herren Dr. Sönke und Dr. Overbeck in Angriff genommen.

W. Kern.

BAG Target
3413 22/19

Abbildung 1.

Ausbeute nach 14-stündiger Polymerisationszeit von Buna S.
Beschleunigungs-System: Benzoylperoxyd-Traubenzucker.
Abhängigkeit von der Glucose-Konzentration.

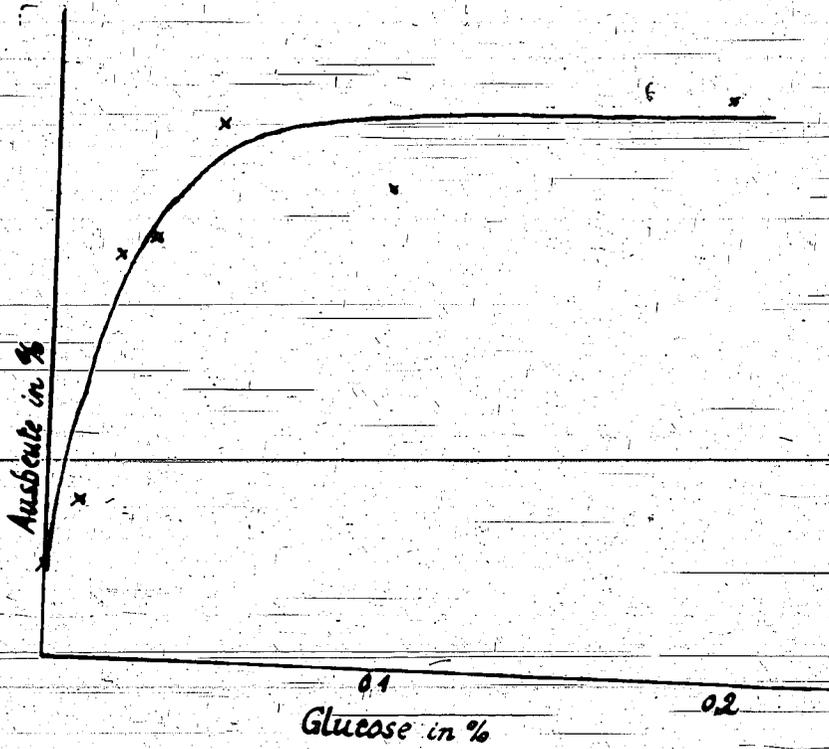
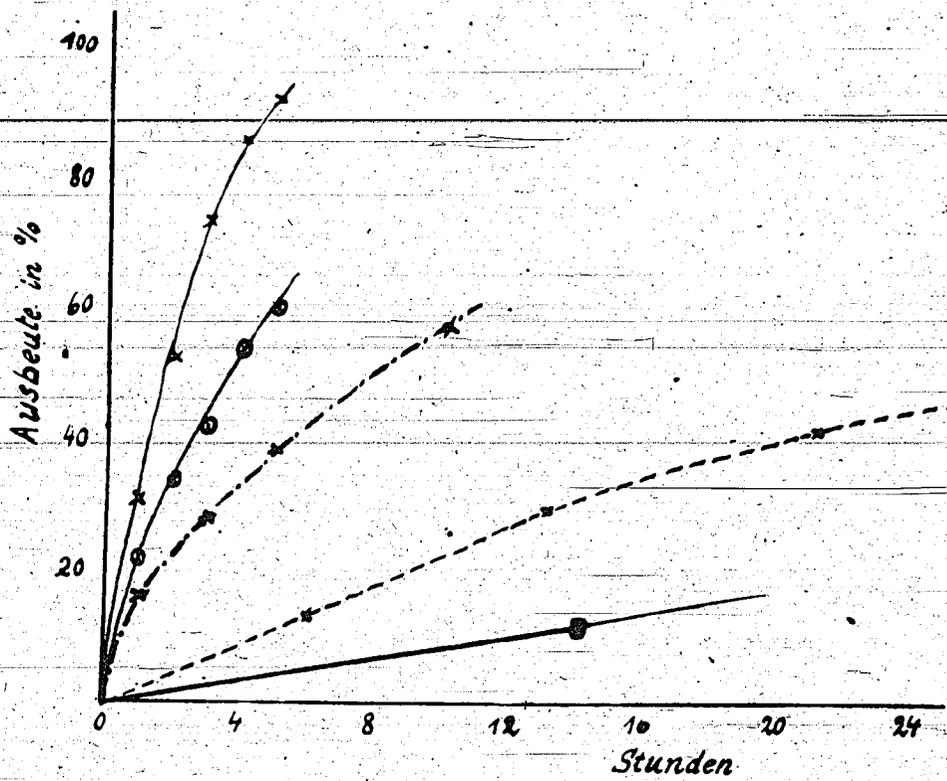


Abbildung 2.

Beschleunigung der alkalischen Buna S - Polymerisation
mit Benzoylperoxyd (0.2%), Dioxyaceton (0.3%) und
Fe-II-Salz (0.05%):

bei 40°C ———, 20°C und 5°C -----

- Benzoylperoxyd ○ Benzoylperoxyd und Dioxyaceton
- × Benzoylperoxyd, Dioxyaceton und Fe II - Salz



BAG Target 8413 22/19

Angefertigt 1 Exemplare

Abteilung: Lehrstoff-Labor

Verteilt an Zentral-Büro Expl. 1

Betreff: Mischpolymerisation von
Bisacryl mit Styrolanilen

insges. 1 Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. W. Kern

vom 5. Febr. 1943

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Frodenius

„ „ Vorstand Prof. Dr. Laubschläger *L*

BAG Target

8413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Petat</u>	<u>15. 3. 44</u>	<u>29. 6.</u>	<i>[Signature]</i>
<u>Prof. Dr. Ortner</u>	<u>3. 7. 44</u>	<u>1. 7. 44</u>	<i>[Signature]</i>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 1. 6. 43 registr. u. Nr. 11305

Archiv der Abtlg. in Expl.

Die Mischpolymerisation von Butadien mit Acrylamiden.

Nachdem durch die Arbeiten des Zentrallaboratoriums Hö. die Acrylamide zugänglich geworden sind, wurde mir ihre Mischpolymerisation mit Butadien übertragen. Dabei leitete uns nicht allein der Gedanke, neue Komponenten mit Butadien zu polymerisieren, sondern vor allem auch die Möglichkeit, den Einfluss der verschiedenartigsten Substituenten untersuchen zu können. Dieser Einfluss auf die Polymerisation und auf die Polymerisate konnte bisher ausser bei den Acrylestern nicht untersucht werden, weil es an geeigneten Monomeren fehlte.

I.) Polymerisation von Butadien mit Acrylamiden.

Die grosse Beständigkeit der Acrylamide erlaubt das Arbeiten sowohl in alkalischer, als auch in saurer Emulsion; die üblichen Emulgatoren, Katalysatoren und Regler sind brauchbar. Schon bei der Polymerisation zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Acrylamiden von primären und sekundären Aminen. Die Acrylamide von sekundären Aminen polymerisieren leichter ein, als diejenigen von primären Aminen. In Abbildung 1 ist der aus Stickstoff-Bestimmungen erhaltene Acrylamid-Anteil in Abhängigkeit von der Ausbeute aufgetragen. Das Acrylsäure-n-butylamid polymerisiert bei einem Ansatzverhältnis von 80:20 (Butadien:Amid) mit zunehmender Ausbeute in steigendem Anteil ein; dabei wurde eine eventuelle Vorpolymerisation ausser acht gelassen. Das Acrylsäure-diisobutylamid und besonders das Acryldiphenylamid polymerisieren in günstigerem Verhältnis ein. Dabei zeigt das Acryldiisobutylamid mit steigender Ausbeute ein Anwachsen des einpolymerisierten Amidanteils, während das Acryldiphenylamid unabhängig von der Ausbeute etwa im Ansatzverhältnis einpolymerisiert. Auch die zusammenfassenden Tabellen 1 und 2 zeigen, dass die Acrylamide von primären Aminen wesentlich schlechter einpolymerisieren als diejenigen von sekundären Aminen. Weiterhin geht aus diesen Tabellen hervor, dass die Einpolymerisation mit wachsender Grösse der Substituenten sich günstiger gestaltet. Dieses Ergebnis ist sehr überraschend, denn man nimmt gewöhnlich an, dass die Polymerisationsfreudigkeit ungesättigter Verbindungen mit steigender Molekülgrösse abnimmt. Ausserdem sind einige Acrylamide feste Substanzen. Ihre Einpolymerisation bietet aber keine Schwierigkeiten, wenn sie bei der Versuchstemperatur in Butadien löslich sind, wie das Acryldiphenylamid. Andernfalls erhält man nach Zugabe von Lösungsvermittlern einwandfreie Mischpolymerisation, z.B. beim Acrylanilid.

Die pH-Abhängigkeit der Emulsionspolymerisation wurde von uns eingehend untersucht; bei der alkalischen Polymerisation liegt das Optimum bei pH ~ 8-9 (ähnlich wie beim Methacrylsäuremethylester), bei der sauren Polymerisation bei pH ~ 3-4. Man erhält ausscheidungsfreie Emulsionen.

Die Butadien-Mischpolymerisate mit Acrylamiden von primären Aminen sind sehr zäh und schwer verarbeitbar. Die Felle werden auf der Walze sehr heiss und nehmen die Füllstoffe, insbesondere den Russ, nur sehr schwer auf. Die Defo-Härten sind hoch. (Tabelle 1). Dagegen sind

die Mischpolymerisate mit Acrylamiden von sekundären Aminen, besonders solche mit grösseren Substituenten, wesentlich leichter verarbeitbar. Sie zeigen einen Mastikations-Effekt, sind weich und plastisch. Die Defo-Härte der Rohzelle ist verhältnismässig niedrig (Tabelle 2). Die Polymerisationsansätze sprechen auf eine Regler-Zugabe sehr gut an.

Alle diese Beobachtungen haben uns veranlasst, die Mischpolymerisation von Butadien mit Acrylamiden von sekundären Aminen näher zu untersuchen. Dabei haben sich das Acryldiisobutylamid und das Acryldiphenylamid als besonders geeignet erwiesen. Auch Mischpolymerisate von Butadien mit Acrylmethylanilid ergaben gute Polymerisate; doch blühen nach unseren Beobachtungen die nicht einpolymerisierten und im Polymerisat verbleibenden Anteile des Amids sowohl aus Rohzelle und Mischung als auch aus den Vulkanisaten aus. Es sei hier daran erinnert, dass auch von Lu. primäre und sekundäre Acrylamide, insbesondere das Acrylmethylanilid, bearbeitet worden sind.

Um zu erkennen, ob die Acrylamide gegenüber den bisher angewandten Komponenten Vorteile aufweisen, haben wir nicht nur die gummitecnischen Eigenschaften der Polymerisate geprüft, sondern auch Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von der Ausbeute ausgeführt, also sogenannte K-Werts-Kurven aufgenommen. In Abbildung 2 sind für die Butadien-Mischpolymerisation mit Acryldiisobutylamid und Acryldiphenylamid die K-Werte in Abhängigkeit von der Ausbeute aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die Kurven, insbesondere diejenige für Butadien-Acryldiphenylamid deutlich nach höheren Ausbeuten verschoben sind, obwohl der Einsatz der Komponente geringer ist als bei Buna S. Das bedeutet, dass man bei einem festgelegten Eigenschafts-Niveau mit Acryldiisobutylamid zu höheren Ausbeuten gelangen kann als mit Styrcopolymerten in dieser Hinsicht erheblich überlegen ist. Dieses Ergebnis wird auch durch die gummitecnische Prüfung bestätigt.

II.) Die gummitecnischen Eigenschaften von Butadien-Acrylamid-Mischpolymerisaten.

In den Tabellen 1 und 2 sind die physikalischen Werte der Polymerisate und der Vulkanisate in einer Laufflächen-Prüfmischung niedergelegt. Man erkennt deutlich, dass Acrylamide von primären Aminen höheren Einsatz der Komponenten herunterzudrücken, so gelingt es nur unter starker Schädigung der Rückprallelastizität. Weiterhin fällt auf, dass der Temperaturanstieg der Rückprallelastizität bei den meisten Produkten nur sehr mässig ist, ja sogar in ein Absinken ausarten kann. Auffallend sind die guten mechanischen Eigenschaften bei den Polymerisaten mit Acrylamiden von sekundären Aminen mit grösseren Substituenten. Insbesondere wirkt sich die Phenylgruppe recht günstig aus, unter anderem auf die Struktur. Dagegen wird die Rückprallelastizität und vor allem die Klebrigkeit durch die Phenylgruppe geschädigt. So hat das Butadien-Acryldiisobutylamid-Polymerisat gegenüber dem Buna S einen deutlichen Vorteil in der Klebrigkeit; bei Polymerisaten mit Acryldiphenylamid ist dies nicht so ausgeprägt der Fall. Auch die Abnahme der Defohärten mit zunehmender Grösse der Substituenten ist recht eindeutig. Es haben deshalb nicht nur das Diisobutylamid, sondern auch das Diisohexylamid oder andere Amide mit grossen Alkylgruppen ein gewisses Interesse. Wir wissen nicht, ob sich bei den Acryl- oder Methacrylestern, vielleicht auch bei substituierten Styrcopolymern

len höhere Alkylreste in ähnlich günstigen Sinne auswirken. Auf jeden Fall wäre es nach unseren Ergebnissen von Interesse, den Methacrylsäure-isobutylester als Komponente zu untersuchen.

Ein Mischpolymerisat von Butadien mit Acryldiisobutylamid haben wir als Reifenkautschuk ausgearbeitet. Die Vulkanisate, die in H₂ und Le geprüft wurden, besitzen ein sehr gutes Eigenschaftsniveau und zeichnen sich durch eine niedrige Härte, eine sehr günstige Rückprallelastizität u. ein entsprechendes Dämpfungsverhalten, insbesondere bei hohen Temperaturen, aus. Recht günstig ist auch das Abriebverhalten. Die Strukturfestigkeit liegt etwas unter dem üblichen Niveau. Die Festigkeitseigenschaften der ungefüllten Mischung sind, wie bei allen Butadien-Polymerisaten, noch unbefriedigend. Die Untersuchung der Knickbrüchermüdung und der Zermürbung haben recht günstige Ergebnisse gebracht. In Ganzen gesehen ist das Bild ein sehr befriedigendes. Das Produkt hat auch bei der in Le vorgenommenen Reifenprüfung unsere Erwartungen erfüllt. Die Carcass-Mischungen können ohne Abbau hergestellt werden; dagegen ist der Abbau für Laufflächenmischungen noch erforderlich. Beim Abbau zeigt das Produkt bemerkenswerte Eigenschaften, ist also sehr abbaubar und zeigt keine Cyclisierungsneigung, ist also sehr abbausicher. Die Aufnahme von Füllstoffen ist eine sehr gute (50% Russ und mehr). Das Spritzen der Laufflächen und das Konfektionieren der Reifen haben keine Schwierigkeiten bereitet. Das Kleben lässt sich mit den üblichen Hilfsmitteln einwandfrei durchführen. Die Vulkanisation ist normal, wenn auch eine schwache Anvulkanisations-Empfindlichkeit vorhanden ist. PKW-Reifen zeigten eine Prüfstandleistung von 6000 km und darüber. Der LKW-Reifen leistete 800 km; danach trat ein Schaden im Polster ein, während die Carcasse keinen Fehler zeigte.

Das von uns ausgearbeitete Mischpolymerisat von Butadien mit Acrylsäurediisobutylamid gehört nach den bisherigen Prüfergebnissen zu den besten Butadien-Polymerisaten, die zurzeit vorhanden sind. Wenn auch der Fortschritt, der durch die neuen Polymerisate erzielt worden ist, noch keineswegs so gross ist, dass unmittelbar an eine Fabrikation gedacht werden kann, so ist doch damit gezeigt, dass die Acrylamide erhebliches Interesse verdienen. Die weitere intensive Bearbeitung des Gebietes in mehrfacher Richtung ist deshalb von uns beabsichtigt.

Die vorgetragenen Arbeiten wurden gemeinsam mit den Herren Dr. Heim, Dr. Krieger, Dr. Kühn und Dr. Mattausch durchgeführt.

W. Kern

BAG Target
3413 22/19

Abbildung 1.

Einpolymerisiertes Acrylamid bei Butadien-Acrylamid-Mischpolymerisaten in Abhängigkeit von der Ausbeute.

Mischpolymerisat Butadien-Acrylsäure-n-butylamid 80:20: . B
 " " " -di-isobutylamid 70:30: ⊙ A
 " " " -diphenylamid 80:20: x P

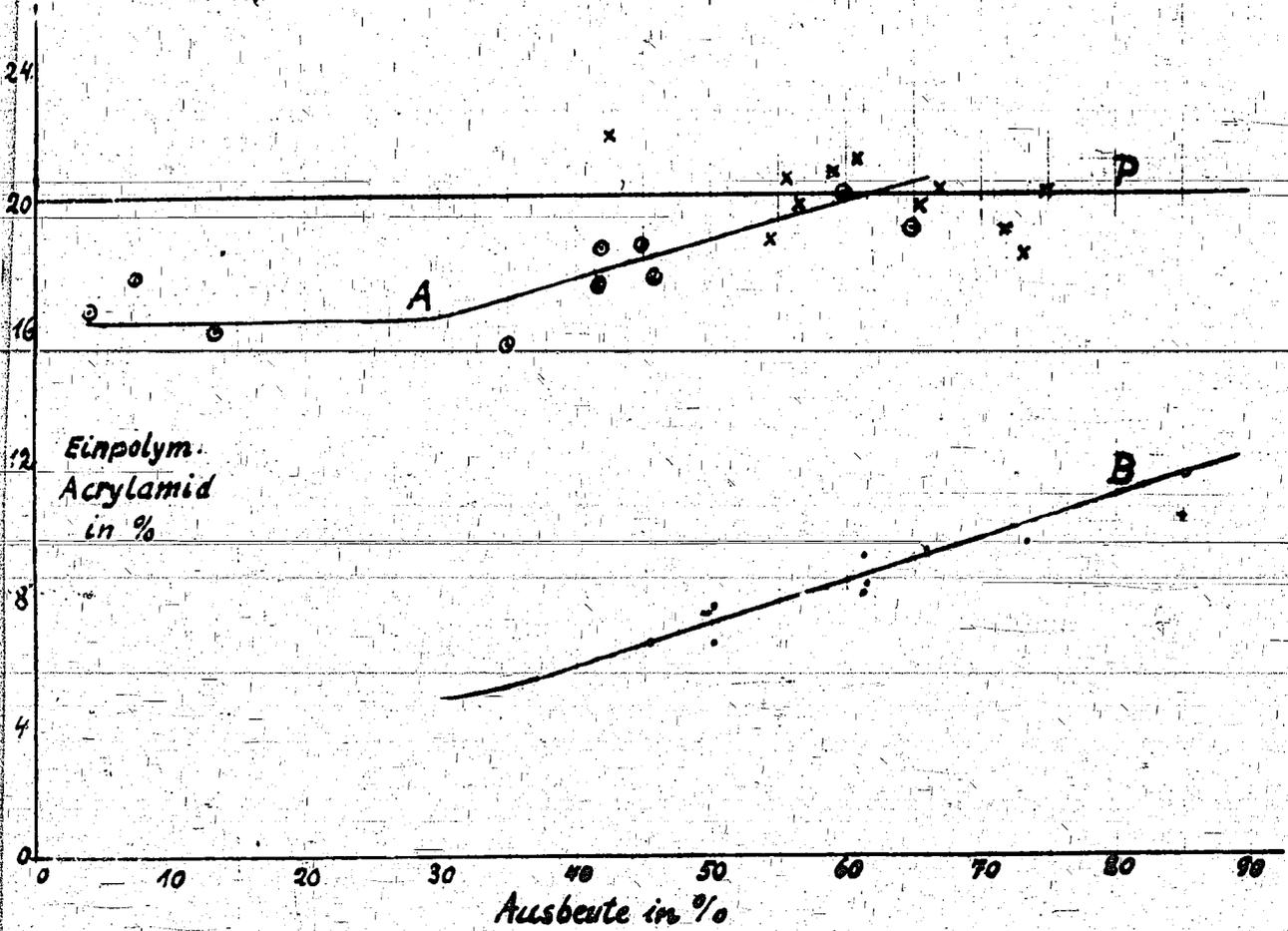
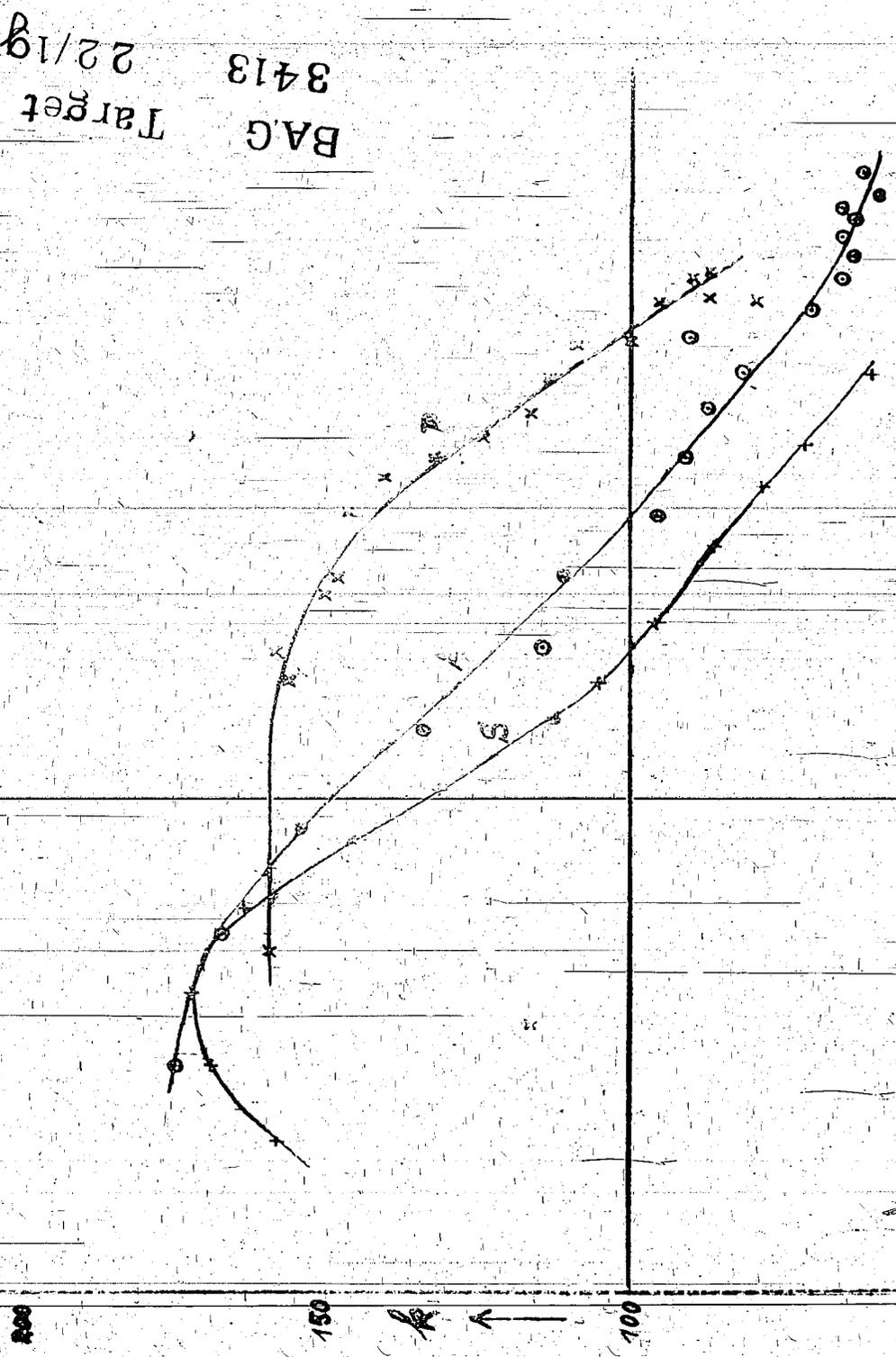


Abbildung 2.

K-Wert-Kurven von ungeregelten Butadien-Mischpolymerisaten

- Butadien-Styrol 75:25: +
- " Acrylsäureisobutylamid 70:30: ○
- " Acryldiphenylamid 80:20: x

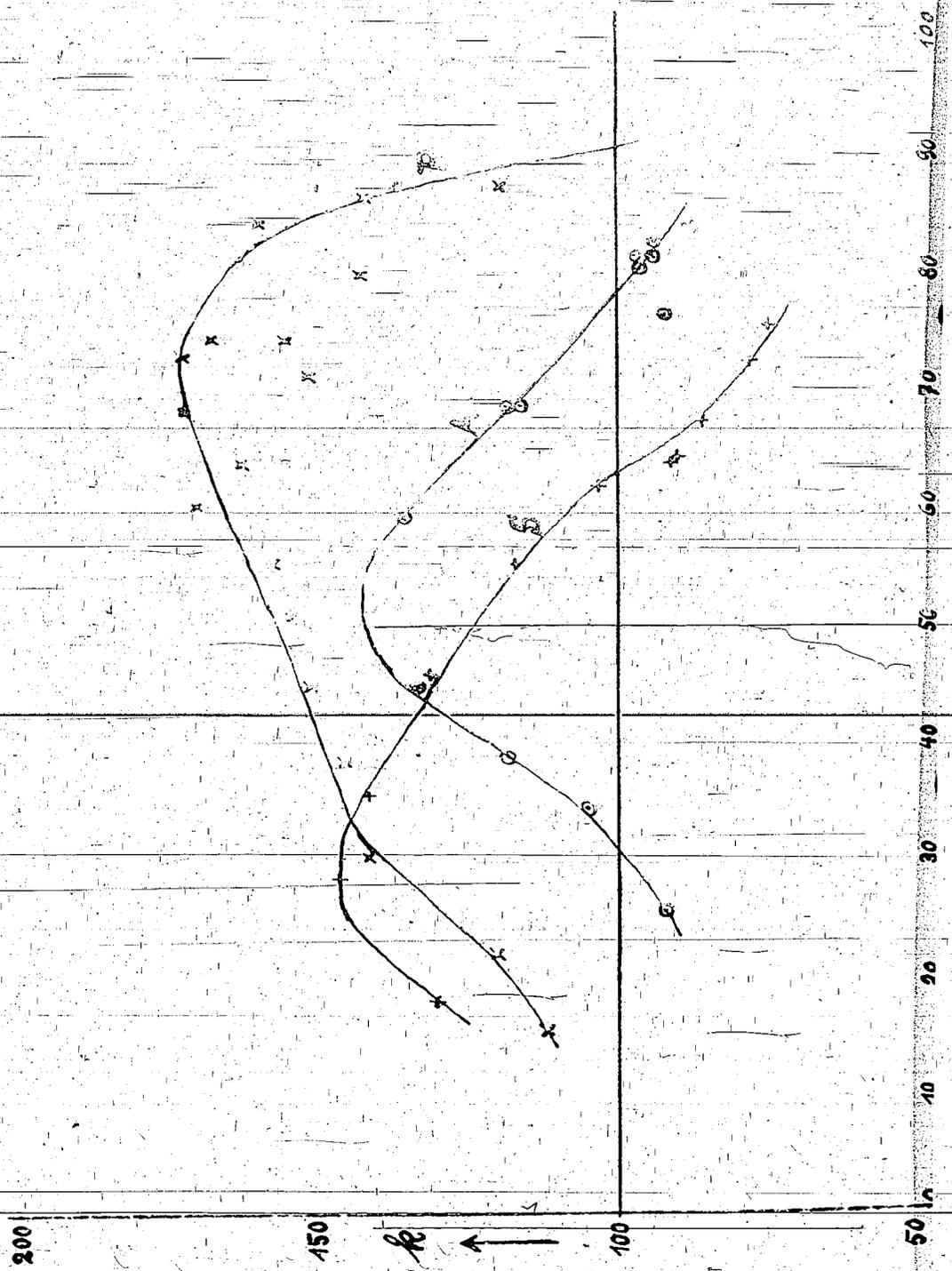


BAG
3413
Target
22/19

Abbildung 3.

K-Wert-Kurven von gereinigten Butadien-Mischpolymerisationen.

- Butadien-Styrol 75:25: + S
- Butadien-Acrylnitrobutilamid 70:30: ⊙ A
- Butadien-Acrylnitrophenylamid 80:20: x F



Tab. 1.
Mischpolymerisate von Butadien mit von pr

Komponente	Butadien : Acrylamid	Diproxid in %	Ausbeute in %	Einpolymeri- ziertes Acrylamid in %	Verte ischung
Acrylsäure- methylamid	80:20	0.08	23.5	2.7	-
Acrylsäure- äthylamid	80:20	0.08	75.0	3.7	-
Acrylsäure-n-pro- pylamid	80:20	-	57.4	3.7	-
Acrylsäure-) isobutylamid)	80:20 60:40	- -	52.0 38.0	6.0 13.4	50/60 25/21
Acrylsäure) n-butylamid)	80:20 60:40	0.08 -	49.4 44.4	7.3 20.4	- 100/54
Acrylsäure-) anilid)	75:25 60:40	- -	61.4 83.7	19.7 32.0	50/46 -
Acrylsäurecyclo-) hexylamid)	80:20	-	72.0	11.8	-
Methacrylsäure- methylamid	80:20	-	50.3	3.1	11-

T a 1.

en mit von primären Aminen.

Meri- id	Werte Fischung	Belastung 300%	RF.	D.	b.D.	RE. 20/70°	H.	Str.
	-	117	122	314	12	51/53	70	14.4
8	-	-	91	162	6	56/56	75	14.0
9	-	-	134	198	7	59/59	75	16.0
850/60	-	-	169	290	5	55/60	69	14.4
325/21	50	-	273	673	11	32	60	-
800/54	73 90	-	242 216	514 445	9 11	50/54 32/50	60 65	20.0 21.0
750/46	108	-	301 286	500 228	8 14	20/45 18/12	66 96	20.6 48.8
	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	86	178	6	58/57	75	13.6

BAG
3413

Target
22/19

Mischpolymerisate von Butadien mit von

Komponente	Butadien: Acrylamid	Diproxid in %	Ausbeute in %	Einpolymeri- siertes Acrylamid in %	erte schung
Acrylsäure- dimethylamid	70:30	0.11	48	3.7	9050/5
Acrylsäure- diäthylamid	70:30	-	52	3.8	-
Acrylsäure- pyrrolidid	80:20	-	39	4.5	-
Acrylsäure- piperidid	80:20	-	13	7.1	-
Acrylsäure-di- n-propylamid	80:20	-	77.5	12.7	-
Acrylsäure-di-iso- butylamid	70:30 60:40	- -	58 60	20.0 26.0	4800/5 -
Acrylsäure-di-n- butylamid	70:30	-	57	20.2	4300/4
Acrylsäure-di-iso- hexylamid	70:30	-	57	12.7	1050/2
Acrylsäure-di-iso- heptylamid	75:25	-	69	20.3	2450/4
Acrylsäure-methyl- anilid	70:30	0.1	66	22.4	2200/3
Acrylsäure-n- butylanilid	80:20	0.1	60	21.2	525/15
Acrylsäure-diphe- nylamid	85:15 82.5:17.5 80:20	0.1 0.1 0.06	75 75.7 76.5	14.0 16.0 20.1	4900/4 3500/3 3350/4
Acrylsäurebenzyl- anilid	70:30	0.1	61.8	25.4	weich
Acrylsäure-di- cyklohexylamid	80:20	-	59.0	13.0	3350/5

en mit von sekundären Aminen.

ri- in %	erte schung	Belastung 300%	R.F.	D.	bl.D.	R.E. 20/70g	H.	Str.
7	k9050/53	-	93	211	5	55/55	67	15
8	-	-	165	188	6	49/59	77	16
5	-	-	136	212	8	40/37	75	21
1	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	128	210	7	51	75	-
	4800/50	70	268	547	9	52/58	67	18
	-	82	377	654	12	40	60	-
	4300/43	53	239	602	10	55	60	-
	1050/29	22	221	904	20	43	50	-
	2450/49	47	221	666	10	47	54	-
	2200/35	60	303	634	10	49	60	26
	525/15	22	171	870	15	40	60	-
	4900/43	104	252	510	10	52/57	69	16
	3500/39	53	316	675	12	52/58	66	18
	3350/40	53	294	675	12	50/57	66	23
	weich	20	153	857	29	38	48	-
	3350/50	40	274	680	9	51	54	-

BAG Target
3413 22/19

Angefertigt 1 Exemplare

Abteilung: Zentral Labor

Verteilt an Zentral-Archiv Expl. 1

Betreff: Über die Darstellung von
leicht polymerisierbaren und auf-
lösbaren Substanzen im Dünnschichtver-
fahren.

insges. 1 Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Schöring

vom 19. Jan. 1944

Gesehen vom Abteilungsleiter Dir. Dr. Kränzl

„ „ Vorstand Prof. Dr. Laubenschläger

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weiter- gegeben	Unterschrift
Dir. Dr. Wimmer			W
Dr. Kienkalt	2. 3. 44	6. 3. 44	K
Dr. Beil	8. 3. 44		Beil
Dr. Buchhorn	15. 3. 44	15. 3. 44	B
Dr. Popschus	16. 3. 44	22. 3. 44	P
Dr. Hirschen	27. 3. 44	4. 4. 44	H
Dr. Eggert	24. 3. 44	24. 3. 44	E
Dr. Lässig	25. 3. 44	25. 3. 44	L
Dr. Kresser	1. 4. 44	1. 4. 44	K
Prof. Dr. Ortner	19. 6. 44	26. 6. 44	O

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 1643 registr. u. Nr. 11312

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

26. Sitzung der Kunststoff-Kommission am 12. Februar 1943 in Frankfurt a/Main.

Ueber die Destillation von leicht polymerisierbaren und empfindlichen Substanzen im Dünnschichtverfahren.

Im folgenden soll über Erfahrungen mit Dünnschichtverdampfern berichtet werden, die sich bei der Destillation von leicht polymerisierbaren und empfindlichen Stoffen bewährt haben.

Bei der Reinigung derartiger Verbindungen von hochsiedenden oder auch oft von niedrigsiedenden Beimengungen durch Destillation, treten durch die unvermeidliche Hitzeeinwirkung, vor allem bei grossen Mengen, unüberwindliche Schwierigkeiten auf, wenn man in der üblichen Weise arbeitet.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse ^{noch} oft/ bei polymerisationsfähigen Substanzen. Hier kann man meist durch Zusatz eines Inhibitors noch gute Ausbeuten an Monomeren erzielen. Schwieriger sind schon die Fälle, wo es sich nicht allein um Polymerisationen, sondern auch um Spaltvorgänge handelt. Diesen folgen bekanntlich oft weitere Kondensations- und auch Polymerisationsreaktionen. Um hier zum Ziele zu kommen, gibt es fast nur ein Mittel, nämlich die Destillations-temperatur durch gutes Vakuum soweit wie möglich herunterzudrücken.

Aber vor allem bei grösseren Mengen sind schnell die Grenzen des praktisch Möglichen erreicht, denn bei überempfindlichen oder hochsiedenden zersetzlichen Stoffen versagt die Destillation auch im besten Vakuum, wenn dabei zu lange erhitzt werden muss.

Hier springt der Dünnschichtverdampfer ein und gibt gute Resultate, wenn gutes Vakuum und ein Zusatz eines Inhibitors nicht mehr genügen. Er bietet gegenüber einem Verdampfen in einem Kessel folgende Vorteile:

- 1.) Der Verdampfungsvorgang läuft schneller und leichter ab, wegen der grösseren Oberfläche des zu verdampfenden Gutes.
- 2.) Der Wärmeaustausch zwischen heisser Wand und Flüssigkeit ist rasch und weitgehend möglich. Trotz nur kleiner Temperaturunterschiede zwischen Heizwand und Dampf bekommt man eine kräftige und gleichmässige Dampfentwicklung.

3.) Die Verweilzeit des zu destillierenden Gutes an der Heizfläche ist nur kurz, da der Verdampfer ja nach dem Durchflussverfahren arbeitet.

Verbindungen, bei denen länger andauerndes Erhitzen Polymerisationsvorgänge auslöst, sind z.B. die Acrylsäureamide. Sie lassen sich in kleinen Mengen in Gegenwart eines geeigneten Stabilisators im Vakuum destillieren. Grössere Mengen dagegen - etwa 0,5 - 1 kg - geben auch nach Zusatz eines Inhibitors völlig unzureichende Ausbeuten an Monomerem. Hier hat sich das Dünnschichtverfahren bestens bewährt. Es wurden z.B. destilliert:

Acrylsäurediisobutylamid,
Acrylsäureanilid,
Acrylsäurepyrrolidid,
Methacrylsäuredimethylamid,
Methacrylsäurepyrrolidid u. a.

Eine Substanz, die sich beim Destillieren leicht unter Wasserabspaltung verändert, ist das Aldel. Es konnte nach dem Dünnschichtverfahren, ohne wesentliche Mengen Crotonaldehyd zu bilden, destilliert werden.

Von Verbindungen, die sich beim Destillieren zersetzen, konnten z. B. in grösserer Menge Methylen-bis-acetessigester und Oxäthylaminocrotonsäureester, hergestellt aus Oxäthylamin und Acetessigester, im Dünnschichtverfahren recht glatt destilliert werden. Diese letztgenannte Verbindung zersetzt sich beim Versuch, sie in einem Kolben zu destillieren, restlos zu einem braunen Harz. Im Dünnschichtverfahren erhält man sie als helles Öl, das bald zu einer gelblichen Kristallmasse erstarrt.

Methylen-bis-acetessigester, von dem bekannt ist, dass er nur in kleinen Mengen und auch dann nur unter Zersetzung destilliert werden kann, lässt sich in beliebigen Mengen analysenrein im Dünnschichtverdampfer destillieren.

Das Dünnschichtverfahren wird weiterhin mit gutem Erfolg benutzt bei der Reinigung von Isocyanatgemischen aus Stearylamin und Diamino-di-phenylmethan. Hier bringt die durch das Verfahren erzielbare Absenkung der Destillationstemperatur gegenüber einer üblichen Vakuumdestillation eine Ausbeutverbesserung.

Von weiteren Anwendungsmöglichkeiten des Dünnschichtverdampfers sind z.B. zu nennen:

Das schonende Eindampfen schäumender Flüssigkeiten, das Entfernen von geringen Wasser- oder Lösungsmittelmengen, das Abtreiben von hochsiedenden Bestandteilen aus harzigen Kondensationsprodukten. So lassen sich bequem und auf schonende Weise überschüssige Fettsäuren aus Fettsäureestern oder Harzgemischen austreiben, was durch Erhitzen im Kolben unter Vakuum meist nur langsam und unvollkommen gelingt.

Dünnschichtverdampfer gibt es schon lange. Jeder Walzentrockner verdampft in dünner Schicht. Auch bei der Molekulardestillation verdampft man aus dünner Schicht, allerdings in sehr hohem Vakuum. Wir haben 2 verschiedene Dünnschichtverdampfer benutzt. Sie wurden von unserer Höchster Glastechnischen Abteilung hergestellt und von unserer Elta elektrisch ausgerüstet. In der zuerst entwickelten Form findet die Verdampfung, ähnlich wie bei der Kurzwegdestillation (Molekulardestillation), auf einem von innen elektrisch geheizten und gesteuerten Cylinder statt, an dem das zu destillierende Gut herabrieselt und der in einem Rohr aufgehängt ist. Zur Verteilung der Flüssigkeit auf die Cylinderoberfläche reicht aber nicht wie dort ein Ring aus, vielmehr ist, um gute Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms zu erzielen und Strähnen zu vermeiden, eine grössere Anzahl Verteilerringe notwendig. Sie sind, um ^{Material} versprühtes/wieder der Heizfläche zuzuleiten, am oberen Ende trichterförmig erweitert. Die nicht verdampften Bestandteile des aufgegebenen Produktes tropfen unten am Verdampfer ab.

Um Verunreinigungen des Destillates durch versprühte und verspritzte Anteile zu vermeiden, werden die Dämpfe aus dem Verdampferraum hinaus geführt und in einem Kühler niedergeschlagen. Da das Mantelrohr also nicht wie bei der Kurzwegdestillation als Kondensatorfläche wirken soll, wird es durch Umhüllen mit Glaswolle gegen Wärmeverlust geschützt.

Bei der Destillation grösserer Mengen - etwa 5-7 kg - die mit dieser ersten Verdampferform in 24 Stunden erreicht und auch etwa vier Wochen lang mit Acrylsäure-di-isobutylamid erhalten werden konnten, spielen die kleinen Mengen Produkt, die sich an die Aussenwand unerwünschter Weise niederschlagen, keine Rolle. Anders ist es, wenn man nur kleinere Mengen destillieren will. Hier kommt man bald zu einer Grenze, wo die durch die Verdampfung der kleinen Substanzmenge aufgebrauchte Wärmemenge geringer wird, als der Wärmeverlust

des noch so gut isolierten Mantelrohres. Um das zu vermeiden und um auch kleine Mengen destillieren zu können, wurde ein aussengeheizter Dünnschichtverdampfer angefertigt. Er besteht wieder aus einem senkrechten Verdampferrohr, in das zur Verteilung der zu destillierenden Flüssigkeit eine Anzahl von Ringen eingesetzt ist, das aber von aussen durch eine in einem Mantel umlaufende Heizflüssigkeit erwärmt wird. Heizquelle ist ähnlich wie beim ersten Modell ein in die Heizflüssigkeit eingehängter Chromnickelwendel der 300 - 500 Watt aufnimmt. Temperatursteuerung mit ausreichender Genauigkeit und Sicherheit wieder durch ein Statexthermometer mit Relais.

Mit einem solchen Gerät, dessen Verdampferrohr 30 mm weit und 200 mm lang war und das 300 Watt verbrauchte, wurde, um seine Leistungsfähigkeit festzustellen, Tetralin verdampft. Es war möglich, Mengen von 25 g bis 250 g stündlich bei ca. 37-40° Dampftemperatur u. einem Druck von 0,5 Torr. zu verdampfen. Ein Vorteil des Verdampfers ist der Umstand, dass der Verdampfungsvorgang gut beobachtet werden kann, da ja die Glaswand und die Heizflüssigkeit (es wurde Chlornaphtalin benutzt) durchsichtig sind. Man kann das Abtropfen des Rückstandes genau beobachten und schnell Verkrustungen, z.B. von Salzen, am Verdampfer erkennen.

Zur Destillation grösserer Mengen wurde das Verdampferrohr auf 40 mm Weite und ca. 500 mm Länge gebracht. In diesen Abmessungen kann das Gerät noch gut von unserer Glastechnischen Abteilung hergestellt werden. Es wurde mit einem Heizwendel für 500 Watt ausgestattet. Die umlaufende Heizflüssigkeit kommt damit auf eine Temperatur von über 200°, die in fast allen Fällen ausreicht.

Je zwei derartige Verdampfer wurden an einen gemeinsamen Kühler angeschlossen. Mit zwei Doppelverdampfern, also vier Verdampferrohren, von oben angegebenen Abmessungen wurden in 24 Stunden durchschnittlich 35 kg destilliertes polymerfreies Acrylsäure-diisobutylamid erhalten. Die an den Heizflächen abtropfenden Rückstände lassen sich, je nachdem man die Temperatur des Verdampfers einstellt, als zähes kaum fließendes Harz, oder als dünnflüssiges Öl erhalten.

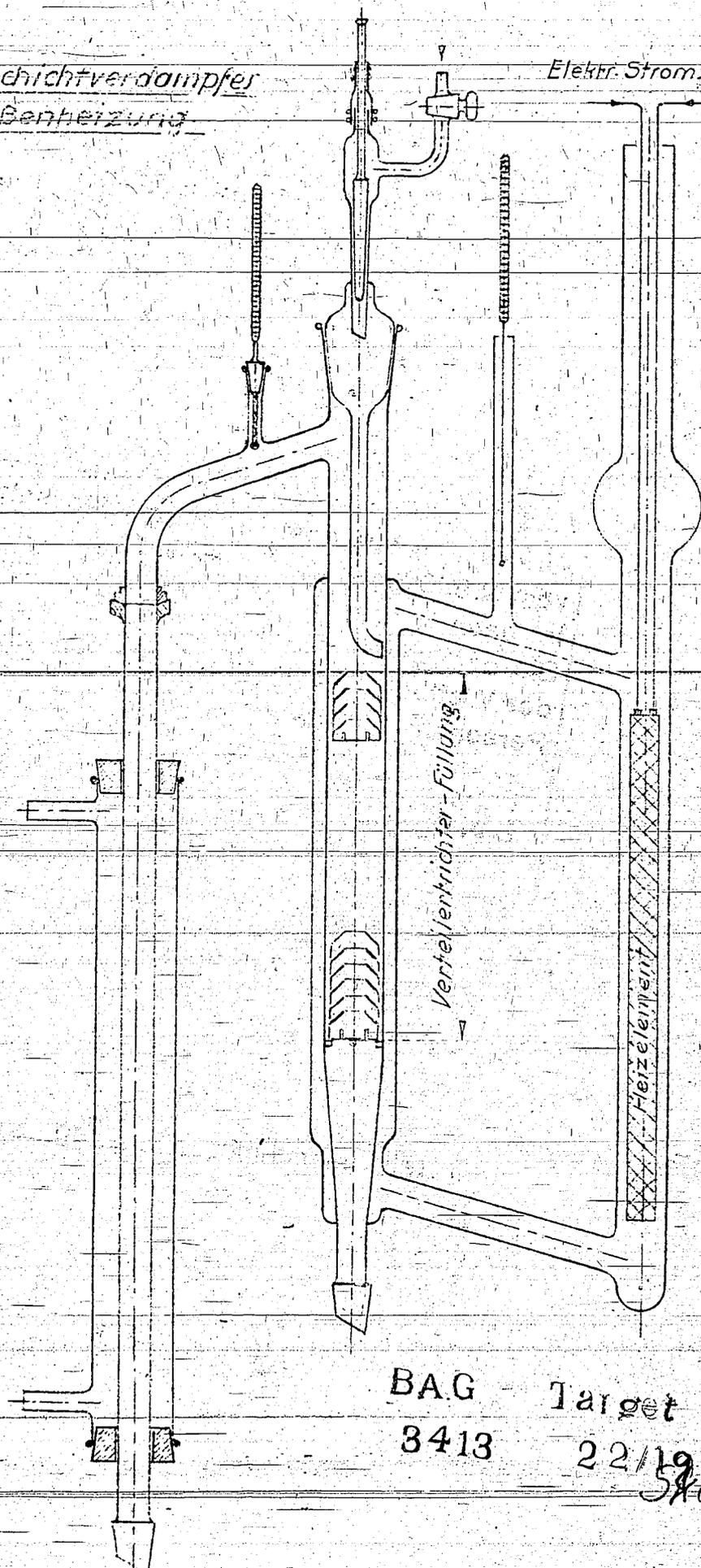
Während eines Dauerbetriebes von einigen Wochen, hat es sich nur etwa alle 8 Tage als notwendig erwiesen, die Verdampferfläche mit Methylchlorid oder auch mit Schwefelsäure zu reinigen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es möglich war, mit einem Dünnschichtverdampfer aus Glas, der für Laboratoriumszwecke entwickelt wurde, im Durchflussverfahren Destillationsleistungen zu erreichen, die seine Anwendung bei der Abtrennung von hochsiedenden, polymerisierten Anteilen aus Monomeren auch im technischen, mindestens jedoch im halbtechnischen Masstabe erfolgreich erscheinen lassen.

Schönig.

Dünnschichtverdampfer
mit Außenheizung

Elektr. Stromzuführung



BAG - Target

3413

22/19

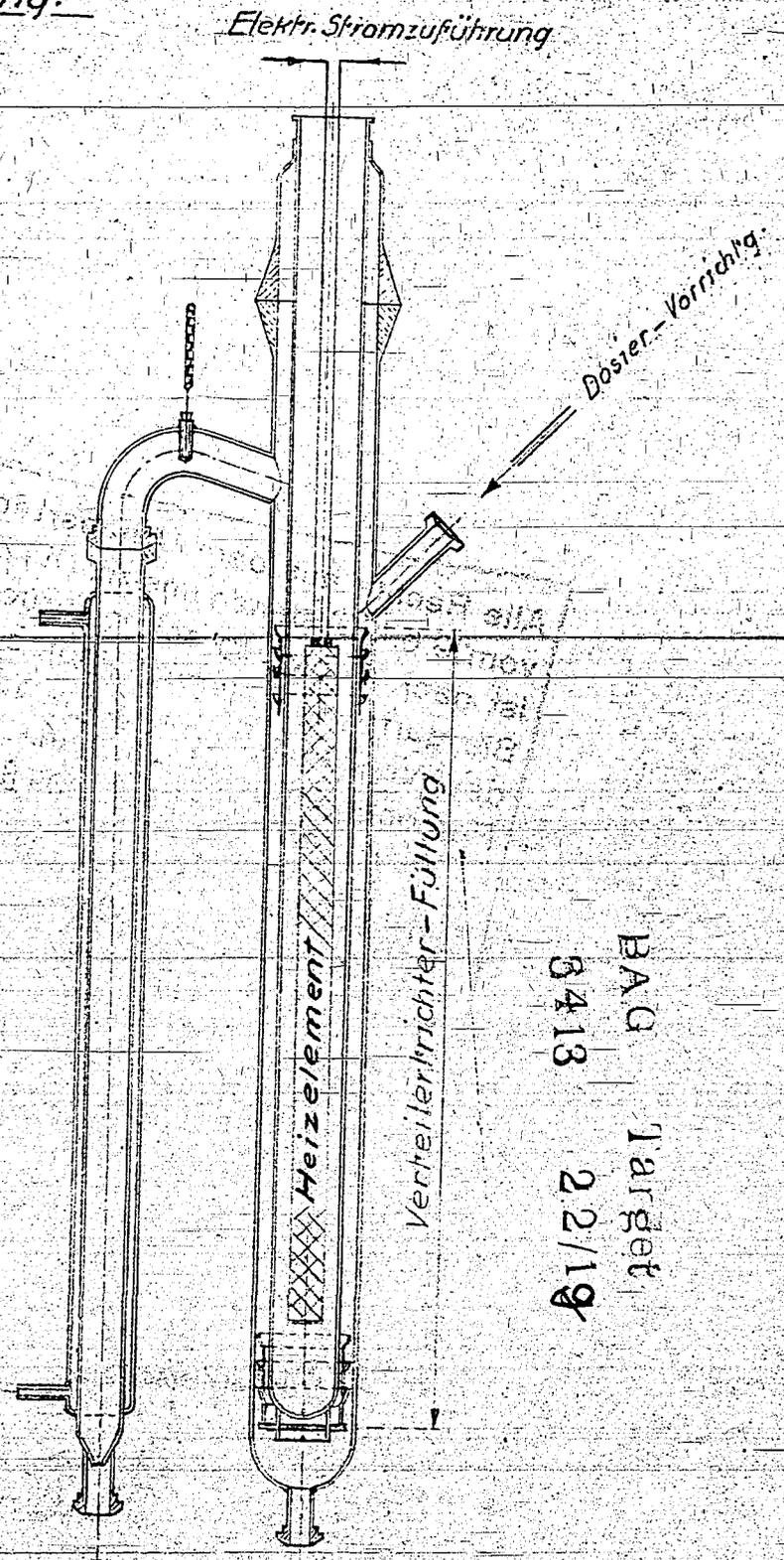
SKO 6954

Alle Rechte aus dem Urheberrechtsgesetz
vom 19.6.1901 stehen uns zu. Die Zeichnung
ist nach Gebrauch sofort zurückzugeben.
Sie darf weder vervielfältigt noch zu Zwecken
des Wettbewerbs oder an dritte
Personen mitgeteilt werden.
(Erl. vom 19.6.1901 § 19).

I.G. Farbenindustrie AG
Darmstadt

Mit Lieferschein 1447 Tag 29.11

Dünnschichtverdampfer
mit Innenheizung.



BAG Target
3413 22/19

Sko 6955

**Alle Rechte aus dem Urheberrechtsgesetz
vom 19.6.1901 stehen uns zu. Die Zeichnung
ist nach Gebrauch sofort zurückzugeben.
Sie darf weder vervielfältigt, zu Zwecken
des Wettbewerbs, Verkaufes oder an dritte
Personen mitgeteilt werden.
(Gesetz vom 7. 6. 1909 § 18).**

I. G. Farbenindustrie AG

Mit Lieferschein 1443 Tag 29.11.33

Dr. F. Patat,

Neue Ergebnisse über den Reaktionsmechanismus der
Polymerisation von Chloropren.

Wissenschaftlicher Kunststoff-Austausch Februar 1943

Zusammenfassung:

Es wird über Versuche berichtet, die die verschiedenen Verknüpfungsarten bei der Polymerisation von Chloropren klarlegen.

Die Eigenschaften der entsprechenden Polymerisationsprodukte werden beschrieben.

Ver einigen Jahren konnte anhand von Polymerisationsversuchen mit Vinylacetat gezeigt werden ¹⁾, dass eine Reihe von Gesetzmässigkeiten, die bei der Polymerisation von Vinylverbindungen erhalten werden, durch einfache reaktionskinetische Ueberlegungen verstanden werden können. So ergibt sich beispielsweise aus der Tatsache, dass die Reaktion überhaupt abläuft, die bekannte Abhängigkeit des Polymerisationsgrades bzw. des K -Wertes von der Temperatur ($\log K \sim 1/T$). Die katalytische Wirkung verschiedener Peroxyde auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und den K -Wert konnte aus dem einfachst denkbaren Reaktionsschema gedeutet werden, das drei Reaktionsschritte,

1. Start- oder Keimbildung
2. Wachstum
3. Abbruch

annimmt. Der Polymerisationsgrad ergab sich danach als proportional der Wurzel aus der reziproken Katalysatorkonzentration ($K^2 \sim \sqrt{1/c}$). Die Voraussetzung für diese Ueberlegung war ein eindeutiger Reaktionsablauf, der bei Vinylacetat und den meisten anderen Vinylverbindungen durch die laufende Addition eines Monomeren an die einzige Doppelbindung des Moleküls gewährleistet ist.

Diese einfache Reaktionsweise liegt bei der Dienpolymerisation, beispielsweise bei Chloropren, nicht mehr vor. Für den Aufbau des hochpolymeren Teilchens bestehen nun zwei Verknüpfungsarten, die 1,2- und 1,4-Verknüpfung. Daneben bleiben nach der Polymerisation Doppelbindungen bestehen, die je nach der Verknüpfungsart auf verschiedene Weise weiterreagieren können. Es soll im folgenden gezeigt werden, welche Aussagen sich wieder aus den einfachsten reaktionskinetischen Möglichkeiten für diese komplizierteren Verhältnisse geben lassen. Dabei wird eine indirekte Aussage über den Grad der 1,4- und 1,2-Verknüpfung möglich. Ferner lassen sich allgemeine Gesichtspunkte für die Wirkungsweise von Katalysatoren und Reglern bei der Dienpolymerisation angeben.

¹⁾ Reaktionskinetische Gesetzmässigkeiten der Polymerisationsvorgänge. Wi.Kuko, 8.2.1939 in Ffm.

Die Polymerisation von Chloropren in Emulsion verläuft rund hundertmal schneller als in Substanz. So gelingt es, schon bei Temperaturen um 0° eine hinreichend hohe Umsatzgeschwindigkeit in Emulsion zu erzielen, während für die Polymerisation in Substanz oder Lösung Temperaturen um und über der Siedetemperatur des Chloroprens (60° und höher) notwendig sind. Betrachtet man den K-Wert der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Polymerisate, so kann man feststellen, dass dieser praktisch in gleicher Höhe erhalten wird, gleichgültig, ob man bei 0° in Emulsion oder bei 60° in Substanz oder Lösung arbeitet. Erst bei Temperaturen gegen 100° fällt der K-Wert in dem Masse ab, wie wir es normalerweise bei der Polymerisation von Vinylverbindungen gewohnt sind.

Nun könnte man als Grund für dieses Verhalten angeben, dass die Emulsionspolymerisation eben nach einem grundsätzlich anderen Mechanismus erfolgt als die Substanzpolymerisation, bzw. die Polymerisation in Lösung. Dazu kommt, dass das, was wir unter K-Wert angeben, ein recht verschmiertes Bild des wahren mittleren Molekulargewichtes sein kann. Aus diesem Grunde wurden einmal die wahren Molekulargewichte einiger unserer Polymerisate durch Messung der Sedimentationskonstante in der Ultrazentrifuge und der Diffusionskonstante ohne Membran gegen freies Lösungsmittel bestimmt, nach zwei Methoden also, die - mit Abstand - die saubersten Molekulargewichtsbestimmungen gewährleisten, und gefunden, dass die Molekulargewichte der beiden Polymerisate auch praktisch gleich sind. Schliesslich ist es uns in letzter Zeit gelungen, die Emulsionspolymerisation so weit in die Hand zu bekommen, dass wir sie auch bei Siedetemperaturen des Monomeren durchführen konnten und erhielten hier praktisch die gleichen Produkte wie bei der Polymerisation in Substanz. Damit ist einmal gezeigt, dass die Emulsionspolymerisation auch bei Dienen nicht prinzipiell verschieden von der Substanzpolymerisation abläuft. vielmehr bedeutet die Ausbildung der Emulsion in erster Linie eine Beschleunigung der Keimbildung. Zum andern muss die beobachtete Konstanz des K-Wertes bzw. Molekulargewichtes in einem Temperaturgebiet zwischen etwa 0 und 60° auf andere Gründe zurückgeführt werden, als die verschiedene Polymerisationsart bzw. die Unsicherheit in der K-Wertbestimmung.

Bevor wir die Gründe, die in dem für die Dienpolymerisation charakteristischen verschiedenen Polymerisationsablauf liegen, näher erörtern, sollen in Tabelle 1 noch eine Reihe von Eigenschaften der nach verschiedenen Bedingungen hergestellten Chloroprenpolymerisate bzw. Vulkanisate näher betrachtet werden.

K-Wert und Molekulargewicht zeigen den bereits geschilderten Verlauf, Konstanz zwischen 0 und 60° und Abfall gegen höhere Temperaturen. Die Härte bzw. Strammheit der Polymerisate steigt nicht mit steigender Temperatur, sondern nimmt, wie man aus den vorliegenden Polymerisatproben sowie den Modulis und Shorehärten der Vulkanisate, die in der Tabelle angeführt sind, sehen kann, mit steigender Temperatur ab. Auch die Festigkeiten der Vulkanisate sinken mit steigender Temperatur, obwohl die Molekulargewichte praktisch gleich bleiben. Die Rückprallelastizität der Vulkanisate zeigt über den ganzen Bereich einen schwachen Anstieg. Da die Höhe der RE aber in erster Linie mit dem Grad der Regelung der Polymerisation zusammenhängt, soll sie bei der weiteren Betrachtung ausgeschlossen sein. Wichtig für die folgenden Überlegungen ist aber noch eine Eigenschaft, die beim normalen Chloroprenpolymerisat Sorgen macht, nämlich die Vulkanisationssicherheit und der mit dieser Eigenschaft zusammenhängende Selbstklebeeffekt. Wie bekannt, benötigt das Chloropren nicht Schwefel zur Vulkanisation, sondern die Verknüpfung der restlichen Doppelbindungen im Polymerisat geschieht von selbst durch blosser Erhöhung der Temperatur. Dadurch ist es also nicht möglich,

*Für die Ausführung der Messungen danken wir Herrn Dr. Hengstenberg, Lu und Herrn Dr. Bergold, Oppau.

Tabelle I

Vers.Nr.	Polymerisation A r t Temp. Regler Ausbeute % Dipro-	Polymerisat Molgew.	K-Wert	Modul	Vulkanisat (helle Mischung L6) Reiße-Dehnung 20° Shore	Härte Shore	Reißfestigk. d. opt. Reißfestigk.
					stigkeit kg/cm ²		
302	Emulsion 4 0,5 80	65 000	70	68	273	52	26
330	" 4 0,5 84	74 000	94	65	205	54	80
313	" 4 2,5 92	46 000	58	65	225	46	82
764	" 30 0,3 59	--	75	3	137	60	40
770	" 30 0,5 60	--	75	4	121	55	40
727	" 50 0,3 64	--	78	9	120	54	40
1551	Substanz 60 0,1 28	68 000	75	2	117	57	41
Gu 7	" 100 0,1 48	--	45				
Neopren	Emulsion 20+ 0,5+ 70			16	174	53	53
					960	960	90

+ Nach unseren Erfahrungen geschätzt

x eventuell auch andere Regler entsprechender Wirksamkeit

durch geeignete Schwefeldosierung die Vulkanisation hinauszuzögern, was besonders für die Fertigung, bei der das Polymerisat vor der endgültigen Vulkanisation verschiedentlich auf höhere Temperatur gebracht werden muss, in erster Linie also bei der Reifenherstellung, störend wirkt. Die Vulkanisationssicherheit steigt, wie die Tabelle zeigt, mit steigender Temperatur merkbar an, Tieftemperaturpolymerisate sind vulkanisationsunsicher, Hochtemperaturpolymerisate vulkanisations sicher. Der Selbstklebeeffekt von Tieftemperaturpolymerisaten ist ungenügend, der von Hochtemperaturpolymerisaten ausgezeichnet. Die Löslichkeit der Polymerisate schliesslich - die in der Tabelle angeführten Polymerisate sind alle gut löslich - ergibt einen Grad für die Vernetzung bzw. Vulkanisation des Polymerisates und kann vorerst ausser Betracht gelassen werden.

Nach dem Gesagten erheben sich folgende Fragestellungen:

- 1.) Wie kommt es zur Konstanz des Molekulargewichtes, obwohl die Härte der Polymerisate abnimmt und die Festigkeit der Vulkanisate sinkt, obwohl sich also zwei Eigenschaften ändern, die normalerweise mit dem Molekulargewicht parallel gehen?
- 2.) Wie ist der schliessliche Abfall des Molekulargewichtes bei höheren Temperaturen zu verstehen?
- 3.) Wie kann die verschiedene Vulkanisationssicherheit der Polymerisate verstanden werden?

Als nächstliegende Erklärungsmöglichkeit bietet sich die eingangs erwähnte Verknüpfungsart bei der Diennpolymerisation. Die Polymerisation kann durch Verknüpfung der Monomeren in 1,2- und 1,4-Stellung erfolgen. Wenn die Geschwindigkeiten für beide Polymerisationsarten nicht gleich sind, sondern kleine Verschiedenheiten aufweisen, dann muss es ein Temperaturgebiet geben, in dem eine Reaktionsart bevorzugt abläuft. Mit steigender Temperatur wird die zweite Reaktionsart an Boden gewinnen da sie einen stärkeren Anstoss (höhere Aktivierungsenergie) benötigt. Da sie aber durch Temperaturerhöhung prozentual gegen die früher ablaufende Reaktion begünstigt wird, so wird sie schliesslich bei noch höherer Temperatur allein massgebend sein ¹⁾. Nun wissen wir aus Modellversuchen von Ziegler und Mitarbeitern ²⁾, die mit Dimeren des Butadiens vorgehen-

1) Diese Temperaturabhängigkeit zweier parallel laufender Reaktionen folgt aus nachstehender allgemeiner reaktionskinetischer Gesetzmässigkeit. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ist: $k = A \cdot 10^{-E/RT}$. Sie lässt sich also in eine temperaturunabhängige Konstante A und einen temperaturabhängigen Faktor $10^{-E/RT}$ zerlegen, worin E die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Ist von 2 gleichzeitig ablaufenden Reaktionen 1 und 2 mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , $k_1 > k_2$, so wird Reaktion 1 bei niedriger Temperatur zu laufen beginnen, da k_1 eine kleinere Aktivierungsenergie und damit einen grösseren Temperaturfaktor enthält als k_2 $E_1 > E_2$ daher $10^{-E_1/RT} > 10^{-E_2/RT}$ und $k_1 > k_2$. Bei Steigerung der Temperatur wird aber der Temperaturfaktor von k_2 also $10^{-E_2/RT}$ prozentual mehr vergrössert als der von k_1 , wodurch es zu einem gleich schnellen Ablauf und schliesslich zu einem Ueberwiegen der Reaktion 2 kommen kann. Beispiel E_1 sei 2, E_2 sei 4. RT sei 1 und soll auf 2 gesteigert werden. Dann ist bei

$$RT = 1 : 10^{-E_1/RT} = \frac{1}{10} \quad 10^{-E_2/RT} = \frac{1}{10000}$$

$$RT = 2 : 10^{-E_1/RT} = 1 \quad 10^{-E_2/RT} = \frac{1}{100}$$

Der Temperaturfaktor und damit auch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 2 nimmt also durch die gleiche Temperaturerhöhung 10 mal rascher zu als die entsprechenden Grössen von k_1 .

2) K. Ziegler, H. Grimm und R. Willer, Annalen 542 90 (1939).

men wurden, dass bei tiefer Temperatur von -50° 1,2-Addition, bei hoher Temperatur von $+100^{\circ}$ 1,4-Addition vorherrscht. Anders ausgedrückt benötigt also die 1,4-Polymerisation einen höheren Impuls (Aktivierungsenergie) zum Ablauf als die 1,2-Polymerisation.

Es soll also versucht werden, unsere Ergebnisse am Chloropren unter der gleichen Annahme zu diskutieren.

Wird um 0° in Emulsion polymerisiert, so bilden sich vorwiegend 1,2-Polymerisate. Die Produkte zeigen die den Vinylpolymerisaten eigene grössere Thermoplastizität bzw. grössere Härte oder geringere Modulleastizität. Durch Erhöhung der Temperatur tritt die 1,4-Polymerisation in Erscheinung, um schliesslich bei Temperaturen um 60° praktisch zu überwiegen, also als einzige Reaktionsart vorzuliegen. Die Polymerisate zeigen nun die dem Naturgummi eigene Hochelastizität und grosse Weichheit. Das Molekulargewicht ändert sich in dem Gebiet, in dem sich beide Reaktionsarten überschneiden, deswegen nicht, weil sich zu dem mit der Temperatur fallenden Polymerisationsgrad der 1,2-Addition eine steigende Menge 1,4-Polymerisat mit höherem Molekulargewicht addiert. Erst sobald die 1,4-Polymerisation vorwiegend ist, bringt eine weitere Erhöhung der Temperatur den üblicherweise bekannten Abfall des Molekulargewichts.

Die Vulkanisationsicherheit, die bei Tieftemperaturpolymerisaten fehlt, erklärt sich z.T. aus der grösseren Vulkanisationsfreudigkeit der 1,2-Polymerisate, die ja eine Doppelbindung in der Seitenkette besitzen im Gegensatz zu den 1,4-Polymerisaten mit Doppelbindung in der Hauptkette.

Parallel mit der Vulkanisationsicherheit geht ein Effekt, der für die Klebeeigenschaften des Produktes massgebend und geschätzt ist, der Selbstklebeeffekt. Es ist verständlich, dass dieser nur auftreten wird, wenn einmal die Beweglichkeit der Makromoleküle noch möglichst gross ist, um bei Annähern der Klebeflächen eine optimale Haftung zu gewährleisten, zum ändern muss eine Vulkanisation bzw. Absättigung der Doppelbindungen möglichst verzögert werden. In der Tat besitzen die hochdehnbaren vulkanisations sicheren 1,4-Polymerisate einen ausgezeichneten Selbstklebeeffekt, während er bei den Tieftemperaturpolymerisaten gering ist.

Die beschriebenen Unterschiede in den Polymerisationsprodukten haben sich als reine Temperatureigenschaften dargestellt und wir wollen nun betrachten, wie weit sich der übliche Zusatz von Katalysatoren und Reglern auf die beiden Polymerisationsarten auswirkt. Durch Zusatz von Katalysatoren erreicht man eine Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit, also das gleiche wie durch Temperaturerhöhung. Man könnte also erwarten, dass es dadurch auch gelingt, die wertvollere 1,4-Polymerisation gegenüber der 1,2-Polymerisation zu bevorzugen. Eine genauere kinetische Überlegung zeigt, dass die Katalysatorbeschleunigung beide Polymerisationsarten gleich beeinflussen müsste. Gerade das Umgekehrte ist der Fall. Ein Zusatz von Benzoylperoxyd in einem Temperaturgebiet, in dem das Polymerisat ohne Katalysator schon vulkanisations sichere Polymerisate liefert, verschlechtert, wie die Tabelle 2 zeigt, die Vulkanisationsicherheit erheblich. Auch die mechanischen Werte der Vulkanisate bei höheren Ausbeuten gehen zurück. Daraus können wir nur den Schluss ziehen, dass die Peroxydkatalyse allein auf die 1,2-Polymerisation anspricht, und dass daher die ganze Beschleunigung beim Arbeiten mit Peroxyd auf einem erhöhten Ablauf dieser Polymerisationsart beruht.* Die 1,4-Polymerisation läuft daneben normal ab, sodass das fertige Polymerisat bei der Verwendung eines oxydischen Katalysators und bei gegebener Temperatur merkbar grössere 1,2-Verknüpfung aufweisen wird, als beim katalysatorfreien Arbeiten.

* Wahrscheinlich ist diese auswählende katalytische Wirkung des Peroxyds der Grund für die verschiedene Qualität von Polymerisaten des reinen Butadiens, die in Substanz durch Katalyse mit Alkalimetall und in Emulsion durch Peroxydkatalyse erhalten werden.

Umgekehrt bringt der Zusatz von Reglern - geprüft wurden in erster Linie Diproxyd - eine Bevorzugung der 1,4-Polymerisation, die nur so zu verstehen ist, dass auch die Regler genau so wie die Katalysatoren in erster Linie auf die 1,2-Verknüpfung ansprechen. Würden nämlich beide Verknüpfungsarten vom Regler in gleicher Weise beeinflusst, so dürfte ein Zusatz von Regler keinen Unterschied in der Vulkanisationssicherheit bringen. Wie die Versuche 764, 770, 727 der Tabelle 1 aber zeigen, benötigt man zur Erzielung eines vulkanisationssicheren Polymerisats bei 30° eine Reglermenge von mindestens 0,5 %, während bei 50° eine solche von 0,3 % bereits ausreicht.

Die mitgeteilten Ergebnisse über vulkanisationssichere Produkte beziehen sich auf Polymerisationsausbeuten um 70 %. Treibt man die Ausbeute höher, so geht die Vulkanisationssicherheit zurück. Grund dafür ist das Einsetzen einer Vernetzungsreaktion, die dadurch zustande kommt, dass die in den Polymerisaten vorhandenen Doppelbindungen bei fortschreitender Verarmung an Monomerem in steigendem Masse abreagieren. Dadurch wird die Vulkanisation, die als geregelte Vernetzung nach Zusatz von Füllstoffen angesprochen werden kann, zum Teil vorweggenommen. Diese Vernetzungsreaktion kann sehr einfach durch die Löslichkeit der Produkte verfolgt werden. Während die Polymerisate unabhängig, bei welcher Temperatur sie erhalten wurden, sofern sie nicht zu hoch auspolymerisiert sind, gut in den üblichen Kautschuklösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzin, löslich sind, zeigt sich die Vernetzung durch ein rasches Unlöslichwerden an. Gleichzeitig verhärten die Polymerisate, und die elastischen Eigenschaften der Vulkanisate gehen zurück. Diese Vernetzungsreaktion verläuft bei den 1,2-Polymerisaten, die die Vinylgruppe in der Seitenkette tragen, rascher als bei den 1,4-Polymerisaten. Der Zusatz von Katalysatoren begünstigt diese Vernetzungsreaktion, der Zusatz von Reglern drängt sie zurück. So gelingt es durch Zusatz eines ausgesprochenen Stabilisators, wie beispielsweise von Phenyl- β -naphthylamin, die Vernetzungsreaktion so weit zurückzudrängen, dass noch bei einer Ausbeute um 90 % brauchbare vulkanisationssichere Polymerisate erhalten werden. Die Tabelle 3 zeigt im ersten Versuch die Eigenschaften eines Polymerisats bezw. seines Vulkanisats, das bis 70 % ausgefahren wurde und zum Vergleich ein Polymerisat, das unter den gleichen Bedingungen bis 90 % umgesetzt wurde. Bei den folgenden in der Tabelle angegebenen Versuchen wurde jedesmal nach 70 % Umsatz bei einer Partie 2 % Phenyl- β -naphthylamin zugegeben und die Polymerisation weitergeführt. Man sieht aus der Prüfung der Vulkanisationssicherheit und den angegebenen Eigenschaftswerten des Vulkanisats, dass die steigende Menge von Diproxyd die Vernetzungsreaktion nicht merkbar zu beeinflussen vermag, wohl aber das wesentlich kräftiger wirkende Phenyl- β . Wie weit dieser Befund allgemein nutzbar gemacht werden kann, muss noch untersucht werden. Ein Fahren mit Phenyl- β von vornherein kommt nicht infrage, da dadurch die Polymerisationsgeschwindigkeit und der K-Wert zu sehr herabgesetzt werden. Jedenfalls zeigen die Versuche, dass die Ausbeutebeschränkung bei Dienpolymerisaten auf 60-70 % nicht als Notwendigkeit und als gesicherte These angesehen werden darf, wofür ja auch die Güte von Naturlatex spricht.

Im Hinblick auf die Polymerisationsprodukte ergibt sich aus dem Gesagten, dass diese eine viel grössere Manigfaltigkeit aufweisen werden, als wir das üblicherweise bei Polymerisaten aus Vinylverbindungen gewohnt sind. Durch die Konstanz des K-Wertes ergibt sich eine ganze Menge hochwertiger Polymerisate mit verschiedenem Weichheitsgrad von thermoplastischen Kunststoff bis zum hochelastischen Gummi. Die erwähnte Vernetzungsreaktion gestattet daneben noch, zyklisierte Produkte verschiedener Härte einzustellen. Um freilich dieses grössere Repertoire von Anwendungsmöglichkeiten zu erschöpfen, ist ein intensiveres Studium der Polymerisationsverhältnisse notwendig als bei Vinylverbindungen, andererseits erspart die Wandlungsfähigkeit der Reinpolymerisate z.Tl. die bei Vinylverbindungen übliche Mischpolymerisation.

Die Arbeit wurde gemeinsam mit den Herren Dr. Gmelin und Dr. Schaich durchgeführt.

Tanaka

Tabelle II

Emulsionspolymerisate, Versuchstemperatur 30°, 0,5 % Diproxyd

Vers.Nr.	Polymerisation Gehalt in % an Benzoylperoxyd	Ausbeute	K-Wert	Polymerisat		Modul	Vulkanisat (helle Mischung L 6)		Reissfestigkeit kg/cm ²	RE Härte 20° Shore	Anvulkanisat d. optimalen Reissfestigkeit
				R Defo	M Defo		Reissfestigkeit kg/cm ²	Dehnung			
819	--		78	2250/46	1200/36	3	164	1020	56	40	12
820	0,1	85	76	2150/44	1300/38	3	133	1024	55	40	9
821	0,5		77	2450/49	1750/47	5	112	887	55	40	54

Tabelle III

Emulsionspolymerisate, Temperatur 50°

BAG Target

3413 22/19

Vers.Nr.	Regler & Diproxyd	Polymerisation Ausbeute	K-Wert	Polymerisat		Modul	Vulkanisat (helle Mischung L6)		Reissfestigkeit kg/cm ²	RE Härte 20° Shore	Anvulkanisat d. optim. Reissfestigkeit
				R Defo	M Defo		Reissfestigkeit kg/cm ²	Dehnung			
727	0,3	64	79	1500/30	850/19	0	120	1110	54	40	0
728	0,3	91+	--	2650/52	1900/44	11	111	818	57	40	34
729	0,4	87	78	1550/40	700/20	0	102	1253	52	34	0
730	0,4	97	--	2300/51	1550/43	8	117	695	56	42	44
731	0,5	90+	76	1050/34	650/22	0	90	1230	50	29	0
732	0,5	95	--	1800/50	1300/42	0	103	786	51	40	51

+ Nach einer Ausbeute von rund 60 % wurde 2 % Phenyl-naphtylamin zugesetzt

Angefertigt 3 Exemplare

Abteilung: Aceton-Essigsäure

Verteilt an Dr. Rott / Dr. Moller Expl.

Betreff: Jahresbericht 1940, 1941, 1942.
Kunststofftechnikum G190

Dr. Stärk „

Zentral-Archiv „

„

„

„

insges. 3 Expl.

Bericht de s Herrn Dr. Stärk

vom 20. Febr. 1943.

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Dr. Rott ✓

„ „ Vorstand Prof. Dr. Jantenschläger

BAG Target

3413 2219

Gelesen von nachstehenden Herren:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Jähne</u>	<u>25. 2. 44</u>	<u>25. 2.</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Schmidt, Mainkur</u>	<u>15. 3. 44</u>	<u>20. 3. 44</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Eckert</u>	<u>2. 3. 44</u>	<u>8. 3. 44</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Prof. Dr. Orthner</u>	<u>19. 6. 44</u>	<u>20. 6. 44</u>	<u>[Signature]</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg. T) in 7 Expl., eingeg. 27. 3. 43 registr. u. Nr. 9278

Tätigkeitsbericht aus dem Kunststofftechnikum Ch 90 über die Kalenderjahre 1940, 1941 und 1942.

Im vorliegenden Bericht soll eine Zusammenstellung gegeben werden über die Entwicklung und den heutigen Stand der im Kunststofftechnikum durchgeführten Versuche und entwickelten Fabrikationen im Laufe der letzten 3 Kriegsjahre. Die entsprechenden Fabrikationszahlen sind aus der beigelegten Anlage zu ersehen.

1) Mowilith D ca. 50% und ca. 60%.

Diese beiden Mowilithtypen, welche bereits früher in Ch 90 entwickelt wurden, mussten während der Verlagerung der Fabrikation von A 12b nach dem neuen Polymerbetrieb Ch 163 mit behelfsmässiger Apparatur fabrikationsmässig vorübergehend übernommen werden, um während dieser Zeit keine allzu grosse Lücke in der Fabrikation aufreissen zu lassen. Die Fabrikation wird zu Beginn des II. Quartals 1940 an den Polymerbetrieb Ch 163 endgültig abgegeben. Sie weist noch folgende Mängel auf: wechselnde Viskosität der Emulsionen und Ausklumpen von Polymerisat an Kesselwand und Rührer.

2) Weichgemachte Emulsionen aus den unter 1) aufgeführten Typen.

Auch diese Typen werden mit der Polymerisation an den Polymerbetrieb zum gleichen Zeitpunkt abgegeben.

3) Appretan EMW.

Die Fabrikation wird in Ch 90 bis zum Juni 1940 durchgeführt und dann von Ch 163 übernommen.

Das Technikum hatte die Polymerisation noch nicht sicher in der Hand, da dieselbe zeitweilig sehr träge oder garnicht fortschreitet. Versuche von Herrn Dr. Sönke ergaben, dass Ansätze mit Vinylacetat niedrigerer Spektralzahl günstiger verlaufen.

4) Mowilith D 300 und 420.

Diese beiden Typen, welche durch Weichmachen des Appretan EMW entstehen, wurden im Entwicklungsstadium im Sommer 1940 zusammen mit dem Appretan EMW an den Polymerbetrieb abgegeben. Die endgülti-

ge Einstellung wurde seinerzeit noch in Zusammenarbeit mit der Ata entwickelt und insbesondere war die Frage des Ammoniakzusatzes, der Frostbeständigkeit und Pigmentverträglichkeit noch nicht geklärt.

5) Mowilith D 2 und D 200.

Mowilith D 2 wurde gegen Ende des Jahres 1941 nach einer Laboratoriumsvorschrift von Herrn Dr. Starck entwickelt. Nach Ueberwindung einiger Anfangsschwierigkeiten in Ch 163 lief die Fabrikation dort einige Zeit recht gut, bis mangelnde Pigmentverträglichkeit der Emulsion erneute Bearbeitung durch das Laboratorium und das Technikum notwendig machten. Anfang Dezember 1942 wird von Herrn Dr. Hahn eine neue Herstellungsvorschrift an Ch 163 übergeben, nach welcher dort die Fabrikation durchgeführt werden soll. Es ist noch die Frage offen, ob eine 50 oder 60%ige Einstellung gebracht werden soll.

Die Ueberführung der D 2 in die D 200 läuft parallel mit der Polymerisation und bietet keine Schwierigkeiten.

6) Mowilith D 1.

Diese vinarolfreie Polyvinylacetat-Emulsion wurde nach einer Laboratoriumsvorschrift von Herrn Dr. Starck in ca. 10 Ansätzen ohne Schwierigkeit gefahren. Dabei war die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit besonders auffallend. Dieser Typ wird z.Zt. von der Ata in Zusammenarbeit mit Kundenfirmen noch ausgeprüft.

7) Emulsion 70/30.

Diese Vinylacetat-Acrylsäurebutylester-Mischpolymerisat-Emulsion wurde nach einer Vorschrift von Herrn Dr. Starck im Technikum entwickelt und im Sommer 1942 vom Polymerbetrieb fabrikatorisch übernommen. Die Frostbeständigkeit dieser Emulsion lässt nach Erfahrungen im Winter 1941/1942 sehr zu wünschen übrig.

8) Bindemittel W.

Die Herstellung dieses Produktes welches durch geeignete Vermischung der Emulsion 70/30 mit Polyvinylalkohollösung und einer

Lösung von Plastopal in Benzylalkohol hergestellt wird, wurde im Sommer 1942 an den Zentralversuchsraum abgetreten, wo es für Mattweis W weiterverarbeitet wird.

9) Mowilith 50,70 und 90 in Perlform.

Diese Mowilithmarken, welche bereits vor der Berichtszeit im Technikum von Herrn Dr. Freudenberger fabrikatorisch entwickelt waren, wurden 1940 im Technikum noch fabrikationsmässig hergestellt und diese Fabrikation dann im Herbst 1940 an den Polymerbetrieb übergeben.

10) Mowilith in Lösung.

a) Mowilith 30 ca. 60%ig in Lösungsmittelgemisch (Mowilith NL-60).

Nachdem die Anforderungen an Mowilith N im Jahre 1940 durch die kontinuierliche Apparatur ~~auch nach einer Erweiterung~~ mengenmässig nicht mehr erfüllt werden konnten, wurden im Kunststofflaboratorium Versuche zur Polymerisation dieses Mowilith-typs in Lösung durchgeführt. Diese wurden alsbald vom Technikum übernommen und zur Fabrikation entwickelt, welche bis zum Juli 1942 durchgeführt und dann vom Polymerbetrieb in kontinuierlicher Form übernommen wurde. Diese Fabrikation wurde mit dem Mangel starker Verquaddelung der Apparatur übergeben. Zahlreiche Versuche diese Verquaddelung zu beheben, waren erfolglos. Es wurde dabei versucht die Polymerisation unter Vorlage von mehr Lösungsmittel anspringen zu lassen, dieselbe in Gegenwart von Wasser durchzuführen, in Sprit zu polymerisieren und auch im Silberkessel auszuführen. Die wasserhaltigen Produkte wurden von der Ata zurückgewiesen, die Polymerisation mit Sprit war nicht vollständig und ergab zu niedrigviskose Lösung, während die Vorlage von mehr Lösungsmittel und das Arbeiten im Silberkessel die Verquaddelung nicht behob.

b) Mowilith 20 ca. 60% in Lösungsmittel.

Dieses Produkt wurde analog dem Mowilith 30 entwickelt und führte zu einer einwandfreien Fabrikation ohne die unangenehme Verquaddelung.

c) Mowilith 15 ca. 60% in Lösungsmittelgemisch.

Entsprechend den beiden vorstehend ausgeführten Typen führte auch dieses Produkt zu einer störungsfreien Fabrikation. Während beim ersten Ansatz durch das Zusammenfassen sämtlicher Reaktionskomponenten zu einer Mischung, dieselbe infolge des hohen Katalysatorgehaltes im Vorlagegefäß von selbst zu reagieren begann und zu einem Zerknall des Gefäßes führte, wurde dann bei allen drei Mowilithtypen in Lösung die Reaktionsmischung getrennt in Monomerenlösung und Katalysatorlösung getrennt, welche Massnahme eine gefahrlose Fabrikation gewährleistete.

Mowilith 20 und 15 in Lösung wurde gleichzeitig mit Mowilith 30 in Lösung fabrikatorisch an den Polymerbetrieb abgegeben.

11) Appretan H.

Dem Technikum wurde Ende 1939 die Aufgabe gestellt, zum Schellackaustausch ein Produkt herzustellen aus festem Mowilith Ct 10 (Blockware) durch Auflösen in Ammoniak. Da dieser Weg zu keinem brauchbaren Produkt führte, wurde das Mowilith Ct 10 zunächst in Sprit gelöst und diese Lösung mit Ammoniak zu einer wasserlöslichen Form eingestellt, der ersten Type des Appretan H.

Da auch dieser Weg unbefriedigend und vor allem die Blockpolymerisation des Mowilith Ct 10 sehr zeitraubend war, wurde im Laboratorium des Technikums die Lösungs-Polymerisation des Vinylacetat-Crotonsäuremischpolymerisates mit nur ca. 5 % Crotonsäure entwickelt. Als Lösungsmittel bei der Polymerisation wurde zunächst wieder Sprit verwendet, welcher zu unbeständigen Endprodukten führte. An dessen Stelle wurde dann kurze Zeit Isopropanol und schliesslich Normalpropanol verwendet. Weitere Versuche ergaben, dass man mit Butanol noch bequemer arbeiten kann, da die Auspolymerisation befriedigender ist. Wegen des intensiven Geruchs wurde von seiner Verwendung abgesehen. Das Fertigprodukt aus den Lösungspolymerisaten wurde zunächst als Appretan H neu bezeichnet. Erwähnt sei noch, dass das, nach beendigter Polymerisation durch Vakuumdestillation übergetriebene Vinylacetat-Propanol-Wasser-Acetaldehydgemisch nach Befreien vom Aldehyd durch

Destillation, zur Polymerisation wieder eingesetzt werden kann. Die Fabrikation von Appretan H wurde im Juli 42 an den Polymerbetrieb übergeben.

12) Mowilith ABC.

Nach einer Laboratoriumsvorschrift von Herrn Dr. Hahn und den Erfahrungen bei der Mischpolymerisation des Ausgangsproduktes von Appretan H wurde das Mowilith ABC sehr rasch fabrikationsreif entwickelt und im Juni 1942 an den Polymerbetrieb übergeben.

13) Povimal EE (Mischpolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat)

Dieses Produkt wurde ursprünglich in Aethylenchlorid polymerisiert, aus welcher Lösung das Polymerisat als fein suspendiertes Pulver anfiel. Später ^{die Herstellung} wird es in Methylacetat als Lösungspolymerisation durchgeführt und diese Lösung an Ludwigshafen zur Herstellung des Mattlackes ER (Lederlack) verkauft. Die angeforderten Mengen bewegen sich in sehr kleinem Rahmen.

14) Povimal C (Mischpolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Vinylchlorid)

Ursprünglich in einem Gemisch von Methylenchlorid und Benzin polymerisiert wird es später nach einem Verfahren der Herren Dr. Sönke und Dr. Overbeck gleichfalls in Suspension mit Benzol als Lösungsmittel hergestellt. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, dass das gesamte Maleinsäureanhydrid in benzolischer Lösung vorgelegt werden kann und nur das Vinylchlorid während der Reaktion zugeschleust werden muss. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 90 - 100° und einem Druck von 3 - 4 Atü in einem 1000 Ltr. Druckkessel mit Rückflusskühler durchgeführt. Die Arbeitsweise ist noch nicht sehr befriedigend, da es immer wieder infolge schlechter Anpolymerisation vorkommt, dass das Produkt durch monomeres Anhydrid stark verunreinigt ist, welches auf der Nutsche schwer auszuwaschen ist. Die Ausbeute liegt mit 70-75% der Theorie noch viel zu niedrig. Es ist beabsichtigt die Drucknutsche durch eine für Benzol geeignete Zentrifuge zu ersetzen.

Povimal C wird benötigt für wetterfestes Ceälophan (Kalle & Co.) und elastischen Asplitkitt (Werk- und Baustoffstelle H8). Der Gesamtbedarf liegt z.Zt. maximal bei 4-500 kg pro Monat.

15) Povimal BA (Mischpolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Vinylbutylaether)

Dieses Povimal wurde lange Zeit nach einem sehr umständlichen und auch unsicheren Verfahren im Block hergestellt. Die beiden Polymerisationskomponenten wurden dabei mit dem Katalysator gemeinsam ca. 60% in Methylacetat gelöst, in einer Flasche polymerisiert und nach beendigter Polymerisation das Lösungsmittel abgetrieben. Nach dem Zerschlagen der Flasche wurde das Gut zerkleinert und im Vakuumschrank getrocknet. Bei dieser Herstellungsweise entstanden viel Fehloperationen dadurch, dass das Monomerenmisch schon vorher mit unerwünschten Nebenreaktionen anpolymerisierte, oder bei der Polymerisation wegen zu hoher Konzentration verflüchtete. Später wurden diese Schwierigkeiten dadurch behoben, dass ein ca. 40%iges Lösungspolymerisat mit getrenntem Zulauf im Rührkessel hergestellt wurde, um dieses dann im Block einzumengen und vom Lösungsmittel zu befreien. Zu gleicher Zeit wurde ein solches Lösungspolymerisat auf der Trockenwalze in Ch76 getrocknet, wobei es in Form von lockeren Folien anfiel. Eine nach Wolfen-Film gesandte Probe dieses walzengetrockneten Povimals ergab die Brauchbarkeit dieser Ware für die Wolfener Zwecke, weshalb in Zukunft nach dieser vereinfachten Methode gearbeitet werden soll.

Da Wolfen das Povimal BA wieder in Iso-Propanol oder Iso-Butanol löst, wurde auch die Polymerisatlösung unter Verdrängen des Methylacetats in die Propanol- bzw. Butanollösung überführt, welche Proben jedoch von Wolfen wiederholt abgelehnt wurden.

16) Povimal St und Povimal St-Ammonsalz.

(Mischpolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Styrol)

Povimal St wurde gleichfalls lange Zeit im Block wie Povimal BA hergestellt. Wenn diese Form der Polymerisation gleichfalls sehr umständlich war, so verlief sie gegenüber dem vorerwähnten Produkt doch sehr glatt und da für Povimal BA kaum eine Nachfrage bestand, wurde methodisch nichts geändert. Als jedoch aus patentrechtlichen Gründen das Viskol SNA, welches bei der Mowilith-

Perlfabrikation als Schutzkolloid fungierte, ersetzt werden musste, erwies sich nach Arbeiten von Dr. Ham und Dr. Braun das Di-Ammonsalz des Povimal St als sehr gut brauchbar und wurde daher in der Perl-Mowilith-Fabrikation eingesetzt. Nun wurde in Betrieb und Labor des Technikums ein wesentlich einfacheres Verfahren zur Herstellung dieses polymeren Ammonsalzes ausgearbeitet, welches darin besteht, dass die Polymerisation in acetonischer Lösung durchgeführt wird und diese Lösung durch Einlaufen in wässriges Ammoniak unter gleichzeitigem Abdestillieren von Aceton in die Ammonsalzlösung des Povimal St überführt wird. Dabei ergab sich weiter, dass aus dem abdestillierten Aceton-Wasser-Ammoniak-Gemisch das Aceton zum Teil wiedergewonnen und für die Polymerisation erneut eingesetzt werden kann, wenn auch diese Wiedergewinnung wegen der noch verhältnismässig kleinen Fabrikation und mangels einer geeigneten Destillation z.Zt. technisch noch nicht durchgeführt wird.

Ausser dem angeführten Verwendungszweck wird das Povimal St in acetonischer Lösung unter der Bezeichnung Styromallack seit ca. 10 Jahren zur Herstellung eines Lacküberzuges bestimmter Dragees eingesetzt, wobei dieser saure Lacküberzug bewirkt, dass die Dragees den Magen passieren und erst im alkalischen Darm medium zur Auflösung kommen.

Mowitale.

Aus der Vielzahl der ursprünglichen Mowitaltypen wurden nach Kriegsbeginn die im Folgenden angeführten 3 Typen herausgeschält und die übrigen aus der weiteren Bearbeitung und Fabrikation gestrichen.

17) Mowital 0 70 (alte Bezeichnung Hostalon ON/A70)

Dieses Polyvinylacetaldehydacetat wird hergestellt aus dem durch alkalische Verseifung von Mowilith 70 in Perlform gewonnenen Polyvinylalkohol, wobei ca. 70% der Hydroxylgruppen acetalisiert werden. Nach den ursprünglichen Angaben aus dem Laboratorium von Dr. Weihe wurde bei der Acetalisierung Acetophenon zugesetzt, da man dort glaubte, ein hochwertiges Anon-mischacetal vor sich zu haben. Nachdem im Technikum einwandfrei nachgewiesen wurde, dass bei diesem Verfahren eine Umsetzung mit Anon überhaupt nicht stattfindet, wurde auf den Zusatz von Anon verzichtet und die

Acetalisierung so umgestaltet, dass praktisch kein Kesselansatz mehr entstand, der vorher beinahe 50% der Ausbeute betrug. Die gleichzeitige Vereinfachung des Verfahrens erhöhte die Kapazität des Acetalisierungskessels um etwa 100%. Bei der Aufarbeitung hat sich anschliessend an die Acetalisierung eine mehrfache Dekantation als sehr zweckmässig erwiesen zur Entfernung der Salzsäure. Es wurde eine ausserordentliche Kälte-Empfindlichkeit des wasserfeuchten Produktes festgestellt, sodass es in feuchtem Zustand möglichst nicht unter 30° abgekühlt werden soll, da es sonst leicht verklumpt und hornartig wird. In dieser Form ist es nicht nur schwer auszuwaschen, sondern es leidet auch die Löslichkeit des Polyvinylacetals, besonders in Methylenchlorid, ganz ausserordentlich. Dies führt in der kalten Jahreszeit im behelfsmässigen Betrieb bei der Aufarbeitung zu grossen Schwierigkeiten, so lange nicht in einem wohltemperierten abgeschlossenen Raum gearbeitet werden kann.

Die Trocknung erfolgt z.Zt. in Umlufttrockenschränken bei $60-70^{\circ}$. Trocknungsversuche auf dem kontinuierlich arbeitenden Laufbandtrockner der Firma Imperial, Meissen, verliefen positiv. Dort vorgenommene Vorversuche ergaben, dass das Zellenfilter anstelle der Zentrifuge zur Abtrennung und Auswaschung des Produktes sehr wahrscheinlich mit Erfolg eingesetzt werden kann.

Bezüglich der optischen Reinheit der aus dem Mowital 0 70 hergestellten Verbundfilme sind Beanstandungen im letzten Jahr nicht mehr aufgetreten. Was die Verbesserung der Kältebeständigkeit dieser Filme betrifft, so sei auf die letzten diesbezüglichen Berichte der ATA verwiesen, wonach durch Variation des Weichmacherzusatzes eine Temperaturbeständigkeit der Verbunde von -70 bis $+80^{\circ}$ zu erhalten ist.

Ein dem Mowital 0 70-Typ entsprechendes Mowital, jedoch ausgehend von Mowital 50, wurde in einer Betriebsoperation hergestellt und der ATA als Mowital D 50 bemustert. Während dasselbe für Verbundglaszwecke wegen zu geringer mechanischer Eigenschaften abgelehnt wurde, war es für lacktechnische Zwecke von besonderem Interesse.

18) Mowital JB 90/40.

Dieses Polyvinylacetal wird gewonnen durch Acetalisierung eines aus Mowilith 90 in Perlform, durch alkalische Verseifung gewonnenen Polyvinylalkohols mit Isobutyraldehyd, wobei nur ca. 40% der Gesamthydroxylgruppen umgesetzt werden. Nach anfänglichen Schwierigkeiten mit starken Verklumpungen im Reaktionskessel, liessen dieselben sich bei Vereinfachung des Verfahrens bald beheben. Wenn ursprünglich die Reaktion bei 0° gestartet wurde, so stellte sich bald heraus, dass man dieselbe bei 15 - 20° beginnen kann. Die Dekantation nach der Acetalisierung hat sich bei diesem Mowital nicht durchführen lassen, da dasselbe nicht genügend sedimentiert.

Zur Trocknung hat sich der von Dipl. Ing. Rümmler entwickelte Wirbelstromtrockner am besten bewährt. Nach der Trocknung, welche auf ca. 80 - 85 % End-Trockengehalt eingestellt wird, werden zur Vereinfachung der Typprüfung mehrere Partien gemischt, wodurch grössere Gleichmässigkeit des Produktes gewährleistet wird. Das fertige Mowital JB 90/40 wird anschliessend in der Atamit Weichmacher und Füllstoff vermischt und in der Strangpresse zur verkaufsfertigen Mowitalpressmasse I verarbeitet.

19) Mowital JB 70/40.

Dieses Produkt ist ein dem vorstehend geschilderten Mowital hinsichtlich des chemischen Aufbaues gleichartig gestaltetes Polyvinylacetal mit dem Unterschied, dass ein Polyvinylalkohol aus Mowilith 70 in Perlform verwendet wird. Was das Herstellungsverfahren betrifft, so gilt das gleiche, wie beim Mowital JB 90/40 erwähnt wurde. Nach dem Auswaschen auf der Zentrifuge wird das Produkt in feuchtem Zustand weiter verarbeitet durch Auflösen in einem Sprit-Wasser-Gemisch. Nach Zusatz von 100% Hexantriol (ber. auf Trockensubstanz) und Einstellen der Lösung auf 20% Trockengehalt entsteht die verkaufsfertige

20) Mowitalpressmasse PI in Lösung.

Es ist noch zu prüfen, ob bei dieser Lösung der Sprit durch Methanol ausgetauscht werden kann. Für dieses Produkt steht noch

die Aufstellung eines Typs seitens ^{der} Ata aus.

21) Mowilithverseifung durch Alkali.

Die Mowilithverseifung zur Herstellung des Polyvinylalkohols für die Acetale wurde bisher so durchgeführt, dass das Perlmowilith im Knetter in Methanol gelöst und in diese Lösung methanolische Natronlauge eingedüst wurde. Es tritt dabei eine langsame Verseifung ein und die zähe Masse zerkrümelt allmählich. Nach Abscheidung der Mutterlauge wird unter Zusatz von heissem Wasser unvollständig gelöst und in diesem Zustand in den eigentlichen Lösekessel gesaugt in welchem unter Abdestillation des restlichen Methanol-Methylacetat-Gemisches vollständige Lösung eintritt. Die für Mowital JB 90/40 und 70/40 bestimmte Lösung wird nur über Nessel filtriert, während die für das Verbundglasmowital bestimmte Lösung nach Zusatz von 0.5% Kieselgur zunächst über Kalmuk vorfiltriert und dann über das Seitzfilter feinfiltriert wird.

Wegen des unbefriedigenden Arbeitens des Knetters bei der Mowilithverseifung wurden schon vor Jahren Versuche sowohl in einem Frederking des Igeponbetriebes, als auch im kl. Petzholdt-Kreiselmischer durchgeführt. Beide Apparate erwiesen sich geeigneter als der Knetter, wobei dem Kreiselmischer noch der Vorzug zu geben war, was ein Versuch im Mai 1941 in einer 300 Ltr. Conche bei Petzold in Freital bestätigte. Während der Knetter zur unvollständigen Lösung 3-4 Stunden, zur Verseifung vom Beginn des EindüSENS an gerechnet gleichfalls mehrere Stunden beanspruchte, tritt im Kreiselmischer vollständige Lösung in 10-15 Min. ein, während die Verseifung nach etwa 5 Min. beendet ist. Im inzwischen in Ch 90 aufgestellten 300 Ltr.-Kreiselmischer werden z.Zt. genaue Versuchsbedingungen festgelegt und zweckmässige Aenderungen an der Apparatur noch vorgenommen.

22) Klebelösung CH und CH-Zusatz.

Die Herstellung der Klebelösung CH wurde im Januar 1941 von der Techn. Abteilung Verfahrenstechnik übernommen und betriebsmässig entwickelt. Das Chloropren wird in ca. 20%iger benzolischer Lösung unter Zusatz von Benzoylsuperoxyd bei 70° bis zu einer Ausbeute von 75 - 80%, polymerisiert, welche Reaktion dann rasch

abgebremst werden muss. Wenn ursprünglich dabei so verfahren wurde, dass die Polymerisatlösung im Polymerisationskessel zu- erst abgekühlt, dann in den Destillationskessel gedrückt wurde, um dort nach Stabilisatorzusatz durch fraktionierte Destillation vom Monomeren befreit zu werden, so wurde diese Arbeitsweise da- hin abgeändert, dass bei Beendigung der Polymerisation der Kessel unter Vakuum gesetzt und das Lösungsmittel über die Kolonne im Rundlauf destilliert wird. Dadurch wird eine raschere Abkühlung erzielt und man hat den Abbruch der Polymerisation sicherer in der Hand. Bei einer Vergrößerung der Apparatur ist zu erwägen, ob die Abdestillation des Restmonomeren nicht doch wieder in einem 2.Kessel durchzuführen ist, wobei die Reaktionsmischung aus dem Polymerisationskessel durch unteren Auslauf möglichst rasch in den darunter liegenden Destillationskessel abgedrückt, stabili- siert und unter Vakuum gesetzt wird. Es ist anzunehmen, dass bei dieser Arbeitsweise durch die Möglichkeit den Stabilisator noch vor der Destillation zuzusetzen, der Kesselansatz verringert wird. Ausserdem kann mit ^{zur} einer Kolonne durch einen zweiten Kessel die Kapazität der Apparatur verdoppelt werden, wobei noch der Arbeits- gang des nachträglichen Einrührens von Stabilisator erspart wird.

Was die Lagerfähigkeit der Klebelösung betrifft, so haben eine Reihe von Operationen nach etwa einjähriger Lagerung in Eisenfäs- sern in ihrem Wert sehr nachgelassen oder sind auch teilweise ge- latiniert. Deshalb sollen in Zukunft statt 1% Stabilisator, 2% zu- gesetzt werden (ber. auf Polymerisat).

Die derzeitige Fabrikationskapazität der Klebelösung CH im Tech- nikum Ch 90 beträgt ohne Reserven 8 - 10 Moto. Um eine genügende Reserve für diese Menge zu erhalten müsste der bei dem Polymeri- sationskessel N^o 5 stehende 500 Ltr.-Kessel N^o 4 mit in diese Fabrikation eingeschaltet werden. Zu diesem Zweck ist eine um- schaltbare Verbindung anzubringen zwischen diesem 500 Ltr.-Kessel und der Kolonne am Kessel 5 und ausserdem eine solche Verbindung zwischen der Umlaufheizung am Kessel 5 und dem Kessel N^o 4.

Ferner ist es zweckmässig sofort eine Flügelpumpe mit 1 Motor als Ersatz für die beiden Umlaufpumpen zu beschaffen, damit ein Reperaturausfall an derselben keinen allzulangen Produktionsaus- fall bedingt. Die Herstellung dieses Zusatzes wird nach der des

alten Vorschrift der Ata noch sehr behelfsmässig durch Nassvermahlung in einer kleinen Porzellankugelmühle durchgeführt. Auf diese Weise können etwa 2 Moto hergestellt werden.

In der T.A. Verfahrenstechnik sind z.Zt. Versuche im Gange, die Kugelmühle durch eine zweckmässigere Apparatur zu ersetzen.

23) Kunststoff 28840.

Nach der ersten Bearbeitung dieses Produktes im Jahre 1941 durch das Technikum und der weiteren Bearbeitung durch das Laboratorium wurde dieselbe im Sommer 1942 wieder intensiv aufgenommen.

Als Ergebnis aus einer Reihe von Ansätzen geht hervor, dass man den gleichmässigen Ablauf der Reaktion erst bei einer Temperatur von $64 - 66^{\circ}$ in der Hand hat, während es nicht möglich ist bei $60 - 62^{\circ}$ zu einem gleichmässigen Anspringen, geschweige denn Aspolymerisation zu kommen. Es hat sich eine dosierte Katalysatorzugabe dergestalt sehr gut bewährt, dass ein Teil des Katalysators erst gegen Ende des Monomerenzulaufs im Ablauf von ca. 1 Stunde als 5 %ige Lösung zuläuft, wobei auf Anregung des Laboratoriums darauf geachtet werden muss, dass diese Lösung keinerlei Metallteile berührt, wie überhaupt im Reaktionskessel blanke Metallteile vermieden werden müssen. Der Monomerenzulauf erfolgt in ca. 1 Stunde, ohne Vorlage. Ein in die Länge gezogener Zulauf erhöht die Klumpenbildung. Dieser Uebelstand hat sich noch nicht ganz beheben lassen. Wenngleich diese Klumpen nur ca. 1% des Monomereinsatzes betragen, so ist dies wegen des Hartwerdens sehr störend.

Zum Einsatz kommt bei der Polymerisation ein Styrol mit 0.005% Hydrochinonzusatz. Was das Acrylsäurediphenylamid betrifft, so sind z.Zt. noch Versuche im Gange die über den Einfluss des Reinheitsgrades dieser Komponente auf den Verlauf der Polymerisation und die Eigenschaften der Polymerisates, Aufschluss geben sollen.

Die ursprüngliche Aufarbeitung der Emulsion über Kochsalzfällung, Auswaschung mit Wasser mit anschliessender Methanolauskochung wurde vereinfacht dadurch, dass die heisse Emulsion direkt durch Einlaufen in siedendes Methanol gefällt wird und bei einem Ver-

hältnis von Emulsion zu Methanol von etwa 1:2. So entsteht ein kochsalzfreies, gut filtrierbares Produkt, das auf der Zentrifuge, mit Methanol nachgewaschen, Polymerisate von guter Reinheit ergab. Herr Dr. Hahn versucht z.Zt. die Methanolfällung kontinuierlich zu gestalten und anstelle der Zentrifuge das Imperialzellenfilter einzusetzen.

Hahn

Anlagezum Tätigkeitsbericht aus dem Kunststofftechnikum über die
Arbeitsjahre 1940, 1941 und 1942.Jahres-Produktionszahlen in kg.

	<u>1940</u>	<u>1941</u>	<u>1942</u>
Mowilith D ca. 50%ig.	56 128	-	-
" ca. 60%ig	17 880	-	-
Weichgemachte Emulsion aus Mowilith D 50 und 60%ig	31 017	-	-
Appretan EMW	5 133	-	-
Mowilith D 300 und D 420	10 609	-	-
Mowilith D 2	-	4 834	2 532
" D 200	-	1 527	-
" D 1	-	609	1 130
Emulsion 70/30	957	5 886	-
Bindemittel W	800	2 605	-
Mowilith 50, 70 und 90 in Perlform	98 279	-	-
Mowilith in Lösung	322 337	402 630	255 141
Appretan H	192 435	248 520	144 131
Mowilith ABC	-	2 525	7 086
Povimal EE (100%ig gerechnet)	210	-	-
" C	1 191	1 796	1 570
" BA fest und in Lösung polym.	356	269	402
" St	191	519	1 016
" St Ammonsalz	152	594	990
Styromallack 7%ig	515	550	589
Mowital O 70	2 696	5 357	27 140
" JB 90/40	5 682	11 915	10 593
" JB 70/40	195	1 298	1 595
Mowitalpressmasse I in Lösung	492	4 227	14 264
Klebelösung CH	-	13 596	-
" CH-Zusatz	-	273	1 054
Kunststoff 28840	-	1 323	930
Klebelösung CH gemischt (ohne Beschleuniger)	-	3 395	-

BAG Target

3413

22/19

Angefertigt Exemplare

Abteilung: Acet. Essigs. Abtlg.

Verteilt an Zentralarchiv 1 Expl.

Dir. Dr. Roth 1

Dr. Nicodemus 1

Dr. Jockusch 1

Dr. Patat 1

insges. 5 Expl.

Betreff: Arbeiten über die Chloroprenherstellung und Chloroprenperoxyd.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Jockusch

vom 18. 5. 1944

Gesehen vom Abteilungsleiter Dir. Dr. Roth

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

Dir. Dr. Winnacker

BAG Target

3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Grüne</u>	<u>22. 1. 45</u>	<u>4. 2. 45</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dir. Feilme</u>	<u>9. 2. 45</u>		
<u>Dr. Blümmel</u>	<u>16. 2. 45</u>	<u>29. 2. 45</u>	<u>Bf</u>
<u>Prof. Dr. Orthner</u>	<u>6. 3. 45</u>		<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Berg</u>	<u>12. 3. 45</u>	<u>15. 3. 45</u>	
<u>Dr. Kirsch</u>	<u>13. 3. 45</u>	<u>15. 3. 45</u>	<u>Winnacker</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in Expl., eingeg. registr. u. Nr. 11323

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

Sonderbericht.

Arbeiten über die Chloroprenherstellung und Chloroprenperoxyd.

I. Erfahrungen bei der Chloroprenherstellung	Seite 1
II. Die Stabilisierung des Chloroprens	" 5
III. Das Verhalten des Chloroprens gegen Metalle	" 9
IV. Weitere Beobachtungen über das ω -Polymerisat	" 10
V. Chloroprenperoxyd	" 11
VI. Das Herstellungsverfahren für Chloropren	" 13
VII. Die Reinigung des Rohproduktes	" 14
VIII. Schlussbemerkungen	" 18
IX. Zusammenfassung	" 19

BAG Target
3413 22/19

Verteilungsplan:

Herren Dir. Dr. Roth/Dr. Möller
Herren Dr. Nicodemus/Dr. Wolfram
Herrn Dr. Jockusch
Direktionsabteilung T

Arbeiten über die Chloroprenherstellung und Chloroprenperoxyd.

I. Erfahrungen bei der Chloroprenherstellung.

Das Chloropren ist als monomeres Ausgangsprodukt für die Polymerisation äusserst empfindlich gegen Verunreinigungen auch in kleinsten Mengen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass man nur dann Aussicht hat, zu klaren und einheitlichen Polymerisationsverhältnissen zu kommen, wenn das monomere Chloropren mit einem Höchstgrad an Reinheit angeliefert werden kann. Aber nicht nur diese Bedingung zwingt zu besonderer Sorgfalt bei der Herstellung, auch die durch Polymerisation verursachten Destillationsverluste sind in ihrer Höhe abhängig von dem Gehalt an Nebenprodukten und es ist deshalb notwendig, zunächst unter schonenden Bedingungen ein ziemlich reines Produkt herzustellen und erst dann die End-Fraktionierung vorzunehmen.

Dabei ist zu beachten, dass neben den aus der Herstellung stammenden Nebenprodukten der Sauerstoff eine grosse Rolle, vielleicht sogar die Hauptrolle spielt.⁺⁾ Wir konnten den Beweis erbringen, dass seine Wirkung über die Bildung eines Peroxydes geht, das seinerseits als Polymerisationsbeschleuniger wirkt. Daneben kann der Sauerstoff aber, wie Patat⁺⁺⁾ beobachtete, auf eine in Gang befindliche Polymerisation hemmend einwirken.

Die Erklärung für dieses Verhalten ist darin zu sehen, dass der Sauerstoff mit dem Chloropren ein Peroxyd bildet, das seinerseits, vielleicht durch Zerfall in Radikale, die wirksamen Anfangsglieder für die Polymerisationsketten erzeugt. Dieser Vorgang wird in polymerisationsfreiem Chloropren beobachtet. In polymerisierendem

⁺⁾ vergl. Carothers u. Mitarb. J. am. chem. Soc. 53 4211 (1931), wo Sauerstoff als ein "ausserordentlich starker Katalysator" für die Polymerisation bezeichnet und die Bildung eines flüchtigen Peroxyds als des wirksamen Katalysators vermutet wird.

⁺⁺⁾ Die kinetische Untersuchung von Polymerisationsvorgängen. Chloropren als Modell. Wiss. Kauko 25. 1. 1935

Chloropren dagegen reagiert der Sauerstoff leichter mit der offenen Valenz der wachsenden Ketten als mit einem in sich abgesättigten Chloroprenmolekül und hemmt dadurch die in Gang befindliche Polymerisation.

Ganz analog wirken nun eine Reihe von Verbindungen, die als Neben-Produkte bei der Chloroprenherstellung auftreten. Man beobachtet bei der Fraktionierung des Chloroprens bei den letzten Anteilen der Reinfraction stets eine erhöhte Polymerisationsneigung, die durch Spuren dieser höher-siedenden Produkte hervorgerufen wird.

Es sind folgende Stoffe vorhanden⁺⁾

Chloropren	Kp	58,5°
Vinylmethylketon		83,0
1,3-Dichlorbuten-2		127,0
Chloracetylcyclohexen	ca.	220,0
Dimeres Chloropren	ca.	240,0

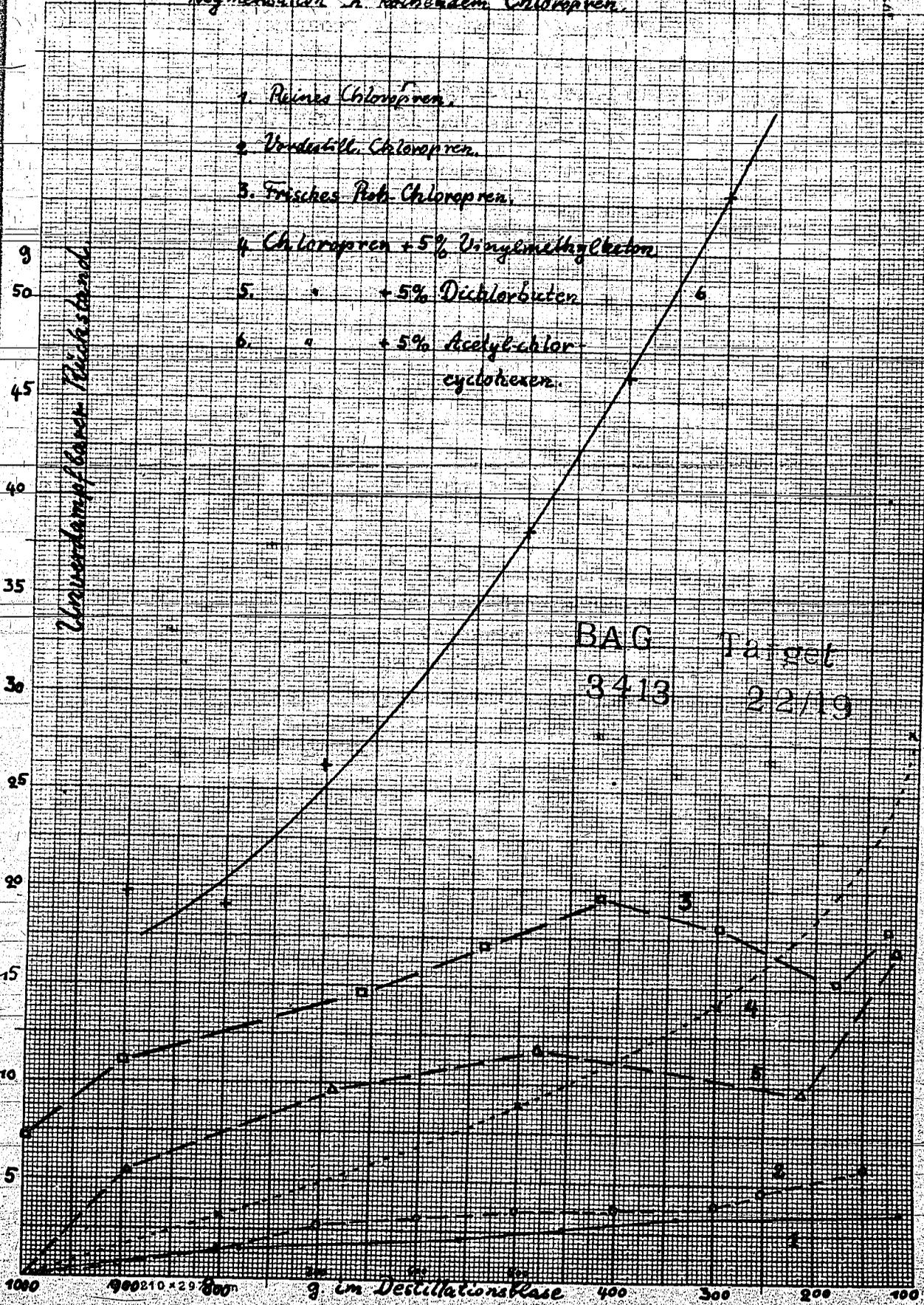
Von diesen Verbindungen, zu denen bei längerer Lagerung noch lösliche Chloroprenpolymere kommen, tritt Vinylmethylketon nur in Spuren auf, weil es sich in der Wärme glatt mit Chloropren zu Chloracetylcyclohexen umsetzt. Die chlorhaltigen Nebenprodukte spalten langsam Chlorwasserstoff ab. In der Wärme, z.B. in siedendem Chloropren, erreicht diese Abspaltung merkliche Geschwindigkeit und es zeigte sich, dass unter diesen Umständen die Polymerisation auch von stabilisiertem Chloropren messbar beschleunigt wird. Einige Ergebnisse dieser Versuche sind in Tafel 1 wiedergegeben. In ihr ist die Polymerisation von mit Pyrogallol stabilisiertem kochenden Chloropren unter dem Einfluss verschiedener Zusätze aufgetragen. Um die Verhältnisse möglichst denen in der Destillationskolonne anzunähern, wurde dabei über eine ca. 100 cm lange Glasringkolonne mit der konstanten Geschwindigkeit von 200 g/h abdestilliert. Die Bestimmung des nichtflüchtigen Anteils im Blaseninhalt durch Verdampfen einer Probe im offenen Schälchen auf dem Dampfbad ergab ein Mass für die Polymerisationsgeschwindigkeit. Diese Methode erfasst

⁺⁾ vergl. interner Bericht über "Die Reinigung von Rohchloropren" vom 25. 2. 1942

Polymerisation in kochendem Chloropren.

1. Reines Chloropren.
2. Verdicht. Chloropren.
3. Frisches Roth-Chloropren.
4. Chloropren + 5% Vinylmethylketon
5. " + 5% Dichlorbuten
6. " + 5% Acetylchlor-cyclohexen.

Umsatzampfbarer Rückstand



BAG Target
3413 22/19

auch kurzgliedrige Polymere und ergibt für geringe Konzentrationen an Polymeren genauere Werte als die Ausfällung mit Methanol mit hinreichender Reproduzierbarkeit. Zum Vergleich sind die Kurven für reines, rohes und für ohne Fraktionierung übergetriebenes („vordestilliertes“) Chloropren aufgezeichnet.

Unsere Vorstellung von den Vorgängen ist im folgenden am Beispiel des Dichlorbutens beschrieben. Das Dichlorbuten spaltet Chlorwasserstoff ab. Im Augenblick der Abspaltung entsteht ein Biradikal, das sich zum normalen Chloropren umlagert, wenn es nicht vorher in anderer Weise reagieren kann. In reinem monomeren Chloropren ist aber diese Möglichkeit, unter Anlagerung von Chloroprenmolekülen als Kettenstarter zu wirken, gegeben. Anders liegen die Verhältnisse z.B. in Emulsionsansätzen, in denen die Polymerisation leicht und rasch verläuft. Hier können die Radikale mit laufenden Polymerisationsketten reagieren und als Kettenabrecher wirken. In der Tat würde unter diesen Verhältnissen eine Hemmung durch den Zusatz von Dichlorbuten beobachtet (Billig).

Weitere Belege für die Richtigkeit dieser Vorstellung erbrachten Versuche mit einem Homologen des Dichlorbutens, das aus Divinylacetylen durch Anlagerung von Chlorwasserstoff entsteht. Beim Kochen von Chloropren mit Dichlorhexadien trat verstärkte Polymerisation ein andererseits konnte das Chlorwasserstoff-Abspaltungsprodukt Chlorhexatrien isoliert werden. Ueber die Wirkung des Chlorwasserstoffs wird weiter unten zu sprechen sein.

Die Polymerisation des Chloroprens führt zunächst zu fadenförmigen Molekülen, die durch Vernetzung in ein unlösliches kautschukartiges Polymerisat übergehen. Diese Form der Polymerisation ist erwünscht und wird zur Herstellung von löslichen und unlöslichen Produkten ausgeführt. Daneben tritt aber noch eine zweite Form auf, die zu einem amorphen, körnigen Polymerisat führt, das von den Amerikanern ω -Polymeres, von uns wegen seines Aussehens auch „Blumenkohlpolymerisat“ genannt wird. Diese Polymerisation verläuft, wenn erst einmal die Keime gebildet sind, mit grösserer Geschwindigkeit, als die normale Polymerisation und mit geringerer Empfindlichkeit gegen Stabilisatoren. Die Keimbildung erfolgt aus den gleichen Ursachen, wie

die der normalen Polymerisation: Wärme, Licht, Wasser, Radikale, alkalische Stoffe oder gewisse Metalle. Es treten aber gewisse Bedingungen hinzu, nämlich die ω -Keime entstehen nur an einer festen Oberfläche und sie treten nicht auf, solange diese Oberfläche von flüssigem, monomerem Chloropren bedeckt ist.

Bei der Herstellung des Chloroprens treten beide Formen der Polymerisation auf. Die normale bringt Substanzverluste, aber keine Störung des Betriebes. Sie lässt sich durch Stabilisatorzusatz leicht in erträglichen Grenzen halten. Die Entfernung der höher-siedenden Nebenprodukte vor der sorgfältigen Fraktionierung bringt eine weitere Verbesserung⁺). Anders steht es mit der Blumenkohlpolymerisation. Die ω -Polymerisation führt neben Substanzverlusten eine Verstopfung der Destillationskolonnen und Zerstörung der Raschigringe herbei. Beim Herstellungsverfahren bietet die Trennkolonne, in der Mova und Chloropren durch Destillation getrennt werden, für die ω -Polymerisation besonders günstige Bedingungen. Das einlaufende Rohprodukt bringt laufend Nebenprodukte und Wasser mit sich und in der Raschigringfüllung ist eine dauernde gleichmässige Verteilung des Stabilisators und eine völlige Verhinderung trockener Stellen nicht zu erreichen. Eine Besserung konnte durch die Trocknung des Rohgemisches und die Abtrennung von den höher-siedenden Beimengungen vor der eigentlichen Fraktionierung erreicht werden (vergl. unten). Die Polymerisation tritt vor allem unterhalb des Einlaufs auf, die Wachstumszone erstreckt sich durch die Kolonne, soweit hohe Chloroprenkonzentrationen in der flüssigen Phase und im Dampf vorliegen. Bei der diskontinuierlichen Reindestillation, bei der die höher-siedenden Beimengungen im Sumpf bleiben und bei der durch Anwendung von vermindertem Druck die Wärmewirkung verringert ist, ist in mehr als 70 Ansätzen keine ω -Polymerisation aufgetreten.

Die Unterdrückung dieser Polymerisation ist in erster Linie ein Stabilisierungsproblem. Bei den bisher angewandten Stabilisatoren, wie Hydrochinon, Pyrogallol und Methylenblau ist die Löslichkeit in Chloropren, besonders in kaltem, so gering, dass die notwendigen

+) zum Patent angemeldet.

Mengen nur schwierig in die Kolonne eingebracht werden können. Zudem sind sie so stark hydrophil, dass sie von vorhandener Feuchtigkeit dem Chloropren mit Leichtigkeit wieder entzogen werden. Vielleicht aus diesem Grunde haben die Versuche, Pyrogallol in Butanol oder Butylester gelöst einzuführen, keinen Erfolg gehabt.

II. Die Stabilisierung des Chloroprens.

Die Stabilisierung des Chloroprens in allen Phasen des Herstellungsprozesses und der Lagerung ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.

Die notwendige Stabilisatorkonzentration richtet sich nach der Reinheit des Chloroprens, nach der Temperatur und nach der Dauer der erforderlichen Stabilisierungswirkung. Daneben ist auch die Anwesenheit von Fremdstoffen von Bedeutung, so wird die Wirkung von Hydrochinon durch die Anwesenheit von Eisen und Aluminium erheblich verschlechtert, während sie auf Pyrogallol keinen merklichen Einfluss hat.

nil Für die Lagerung von Chloropren bei 20° oder darunter gibt es eine grosse Anzahl von Verbindungen, die als gute Stabilisatoren zu bezeichnen sind. (Vergl. Tabelle auf folgender Seite.) In kochendem Chloropren schrumpft die Zahl aber erheblich zusammen und es bleiben als beste Pyrogallol, Oxykresylcamphan, einige Schwefelverbindungen. Methylenblau gibt sehr schwankende Werte, in extrem getrocknetem Chloropren ist es unlöslich und unwirksam, in feuchtem Chloropren scheidet es sich leicht als nasser Bodensatz aus. Nur in dem Zwischengebiet, in dem es das Chloropren kräftig anfärbt, ist es von guter Wirksamkeit.

Dieser Einfluss der Feuchtigkeit gilt in geringerer Masse auch für die meisten anderen in der Tabelle genannten Verbindungen. Wir haben versucht, durch Verwendung von substituierten Polyoxybenzolen zu einer Besserung zu kommen. Die geprüften Dioxytoluole zeigten aber bei erheblich geschwächter Stabilisierungswirkung keine wesentlich

Wirksamkeit verschiedener Stabilisatoren bei 20° und 58°

Angegeben ist die Zeit nach der eine deutliche Erhöhung der Viskosität beobachtet wird.

Zusätze	20°		58°	
	Menge	Zeit	Menge	Zeit
---		4-5 Tage		6-10 Std.
Pyrogallol	0,2 %	>80 "		30-40 "
Pyrogallol + Thiodiphenylamin				50 "
Hydrochinon	0,2 %	>80 "		10-12 "
1,5-Dioxytoluol		>30 "		8 "
2,5-Dioxytoluol	0,2 %	>80 "	0,1 %	8 "
Oxykresylcamphan	0,2 %	>80 "	0,1 %	55 "
Methylenblau, salzsauer	0,2 %	>30 "		5-17 "
Methylenblau, stearinsauer			1,0 %	30 "
Thiodiphenylamin		>30 "		10-15 "
Diäthylamin	0,2 %	>14 "	2,0 %	5-6 "
Piperidin		>30 "	5,0 %	7-12 "
tert. Butyl- phenoldisulfid		12 "		>15 "
Dithizon		>15 "	1,0 %	17 "
Phenyl-β-naphtyl- amin	0,2 %	>80 "		4-5 "
Kupferoleat	0,2 %	>12 "	0,2 %	>13 "
Hydrochinon + Al	0,1 %	7 "		
Hydrochinon + Fe	0,1 %	7 "		

besseren Löslichkeitseigenschaften. Erst nachträglich wurde eine Arbeit von Scheumann und Haslam (Ind.Eng.Chem. 34 485, 1942) bekannt, in der das gleiche Problem für Krackbenzin behandelt wird und Alkylpyrogalloläther als geeignet beschrieben werden. Wir haben dann festgestellt, dass die Hiag ein solche Verbindungen enthaltendes Holzteeerprodukt als "Inhibitor TS" in den Handel bringt. Nach den ersten Vorproben ist dieser Stabilisator zwar etwas schwächer als Pyrogallol, aber in Chloropren beliebig, in Wasser nicht löslich. Er dürfte danach sowohl für die Herstellung als auch für die Lagerung überlegen sein.

Die Amine, die z.T. bei 20° gut stabilisieren, sind beim Siedepunkt unwirksam. Der Grund liegt darin, dass sie durch Anlagerung von Salzsäure Salze bilden, die sich ausscheiden. Versuche mit Piperidin hatten folgendes Ergebnis:

200 g Chloropren mit 10 g Piperidin unter H₂ gekocht

Kochzeit	salzsaures Piperidin isoliert
2 Std.	0,7 g
7 "	1,4 g
12 "	2,1 g
17 "	3,8 g

Es ist anzunehmen, dass es sich nicht nur um die Anlagerung von durch Zersetzungsreaktionen frei werdenden Chlorwasserstoff handelt, sondern dass die Amine selbst als Salzsäure-Abspalter wirken. Die gleiche Wirkung, die mit einer Beschleunigung der Polymerisation Hand in Hand geht, zeigen eine ganze Reihe von Stoffen, so Alkalien, Magnesiumoxyd, organische Verbindungen wie Phenoxypropenoxyd. Eine Reihe von Stickstoff-Verbindungen wirkt, vielleicht auch durch Salzsäureabspaltung, ausgesprochen vernetzend auf das lösliche α-Polymere. Beim Kochen von Chloropren mit Harnstoff oder Anilin tritt keine Viskositätsernöhung, sondern Ausscheidung von Gallerte ein.+))

Umgekehrt zeigt sich, dass Chlorwasserstoff eine deutliche stabilisierende Wirkung sowohl in kochendem Chloropren als auch bei der Lagerung in der Kälte ausübt. Die Wirkung beruht, wie vergleichende Versuche zeigen, nicht auf dem pH, sondern auf dem Chlorwasserstoff.

+) vergl. Journal am. chem. Soc. 53 4217 (1931)

Die Gegenwart von Wasser hebt die Wirkung auf.

Lagerversuche mit Säurezusatz.

<u>Zusatz</u>	<u>Zeitpunkt an dem Erhöhung der Viskosität beobachtet wird</u>
	4 - 5 Tage
Chlorwasserstoff	über 24 "
Salzsäure konz.	3 "
Schwefelsäure 50 %ig	3 "
Wasser	3 "

Wasser ist auf sehr reines Chloropren ohne Wirkung. Unter völligem Luftausschluss kann Chloropren über einem Polster von kochendem Wasser ohne nennenswerte Polymerisation kontinuierlich destilliert werden.

Sind dagegen katalytisch wirksame Stoffe anwesend, dann wird in den meisten Fällen ihre Wirkung durch die Anwesenheit von Wasser auf ein Vielfaches erhöht. Die vorstehende Tabelle zeigt, dass die hemmende Wirkung der Salzsäure durch Wasser völlig aufgehoben werden kann.

Für die Chloroprenherstellung ergeben sich aus diesen Beobachtungen eine Reihe von Massnahmen. Zunächst sind alkalisch reagierende Stoffe zu vermeiden, dazu ist auch das Material der Kolonnenfüllkörper zu rechnen. Im Laborversuch bildete sich an Quarzstücken erst nach 80 Stunden Polymerisat, während es an gewöhnlichem Glas in 30 - 40 Stunden auftrat. Da Quarzringe nicht zu haben sind, haben wir eine Reinigung der Porzellanringe mit Salzsäure oder Schwefelsäure vorgenommen. In der neuen Anordnung der 15 Moto-Anlage wird das movahaltige Rohprodukt getrocknet. Dabei wird ihm der Chlorwasserstoff, der aus dem 15 %ig salzsauren Kontakt stammt, fast vollständig entzogen, sodass, wenn sich die stabilisierende Wirkung des Chlorwasserstoffs bewährt, eine erneute Zuführung nach

der Trocknung angebracht ist. Im weiteren Verlauf ergibt sich dadurch aber die Notwendigkeit einer Neutralisation.

III. Das Verhalten des Chloroprens gegen Metalle.

Die Einwirkung der Metalle auf das Chloropren ist für den Bau der Apparatur von grösster Bedeutung. In der folgenden Tabelle sind einige Metalle angeführt. Die Versuche wurden in Glasgefässen mit einem entsprechenden Metallstreifen in unstabiliertem Chloropren ausgeführt. Es ist jedesmal die Zeit angegeben, in der das Chloropren anfängt gallertig zu werden. Das entspricht etwa einem Polymerengehalt von 25 %.

Verhalten des Chloroprens gegen Metalle.

<u>Metall</u>	<u>Versuchsdauer</u>	
	<u>bei 20°</u>	<u>bei 58°</u>
—	4-5 Tage	8-13 Std.
Aluminium	3 "	- "
Blei	3 "	6 "
Eisen	4-6 "	8 "
V ₂ A	6-7 "	- "
Nickel	8-10 "	- "
V ₄ A	10 "	20 "
Messing	13 "	24 "
Kupfer	10-12 "	24 "

Nach diesen Versuchen kommt einer Reihe von Metallen eine, wenn auch mässige, polymerisationsverzögernde Wirkung zu. Nur Aluminium und Blei beschleunigen die Polymerisation in unstabiliertem Chloropren. Es wurde oben erwähnt, dass Blei und Eisen in Gegenwart von Hydrochinon ebenfalls beschleunigend wirken.

Die schädliche Wirkung aller Metalle liegt aber in der Erzeugung von ω -Keimen, sobald die Vorbedingungen hierfür gegeben sind. Bei 20° tritt die Keimbildung ein, sobald das Chloropren durch Anpolymerisation dickflüssig bis gallertig geworden ist. Wenn das Metall nicht ganz mit flüssigem Chloropren bedeckt ist, entstehen die Keime zuerst an den Flächen, die mit dem Chloroprendampf in Berührung kommen.

Frisch bearbeitete Stellen sind besonders aktiv, ebenso z.B. Aluminium, das in Sublimatlösung getaucht war.

Besonders erwähnenswert ist das Verhalten von Natrium und Kupfer. Natrium wirkt zunächst, wahrscheinlich durch extreme Trocknung, stabilisierend. Im Laufe einiger Tage überzieht es sich mit einer Kruste, auf der dann im dünnflüssigen Chloropren ω -Polymerisation beginnt. Kupfer, das sich im Glaskölbchen als polymerisationsverzögernd erwies, bedeckt sich, als Werkstoff der Destillationsblase, also, wenn es selbst die Heizfläche bildet, sehr rasch mit einer dünnen, nicht haftenden Haut, die in der Blase als Beutel hängt und den Wärmedurchgang verhindert. Diese Haut bildet wie beim Natrium leicht ω -Keime aus. Es ist deshalb als Werkstoff für geheizte Teile der Chloroprenapparatur unbrauchbar.

In grösseren Apparaturen ist es schwierig, das Auftreten von Spuren von Eisen zu vermeiden, deshalb wurde der Einfluss von Dithizon- und Trilon B geprüft, die sich bei anderen Arbeiten bewährt hatten. Dithizon ist ein mässig guter Polymerisationsverzögerer, kommt aber für die Anwendung in grösserem Masstab nicht in Betracht, während Trilon in der Wärme die Ausbildung von ω -Polymerisat begünstigt. Bei der Chloroprenherstellung muss Eisen möglichst vermieden oder durch Emaillierung oder Silasierung abgedeckt werden.

IV. Weitere Beobachtungen über das ω -Polymerisat.

Die als ω - oder Blumenkohlpolymerisation bezeichnete Form der Chloroprenpolymerisation ist wegen der katalytischen Wirkung der Metalle und der Keimwirkung des Polymerisates selbst besonders unangenehm.

Die Inaktivierung solcher Keime ist deshalb ein dringendes Problem. Aber gerade dies erwies sich bisher als unlösbar. Die Oberfläche ist nämlich an sich schon inaktiv. Das Wachstum erfolgt, indem Monomeres in das Innere hineindiffundiert, dort an aktiven Stellen anpolymerisiert und dadurch die Hülle sprengt. Die Polymerisation geht dann kurze Zeit weiter, bis aufs neue Inaktivierung eintritt. Der Vorgang ist äusserlich mit der Bildung baumförmiger Schlauchgebilde beim Auflösen von Schwermetallsalzen in Wasserglaslösung vergleichbar. An

der Berührungsstelle von Salzlösung und Silikatlösung bildet sich eine semipermeable Membran, die durch hineindiffundierendes Wasser immer wieder gesprengt wird. Der austretende Tropfen oder Strahl wird sofort von einer neuen Membran umgeben. Solange durch die Auflösung des Salzes ein Konzentrationsgefälle vorhanden ist, geht das »Wachstum« weiter.

Die Form des Wachstums von ω -Chloropren hängt von der Reinheit ab. In reinem Chloropren entstehen Gebilde, die wie Kristallhaufen aussehen. Bei Anwesenheit von Stabilisatoren entstehen durch raschere Inaktivierung feine Verästelungen und bisweilen federförmige Gebilde.

Bei dem Versuch, die Keime mit Chlor, Sauerstoff oder Methylenblau unwirksam zu machen, fanden sich die schwarz oder blau gefärbten Teile der ursprünglichen Oberfläche an den äussersten Enden des wachsenden Polymerisates. Bei der Erzeugung von Polymerisat mit metallischem Natrium beobachtet man, dass das Natrium völlig zerteilt wird und sich überall aussen an dem »Blumenkohl« befindet.

Diese Form des Wachstums erklärt auch, warum das ω -Polymerisat ohne Rücksicht auf den freien Raum unter Erzeugung ganz erheblicher Drucke wächst. Glasflaschen und auch dickwandige Porzellanrohre werden gesprengt, die Raschigringe vollständig zertrümmert.

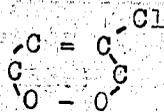
Ungeklärt ist zunächst noch, wieso überhaupt eine Stabilisierung von mit ω -Keimen verseuchtem Chloropren möglich ist. Wie erwähnt, wird dies durch eine entsprechend hohe Stabilisatorkonzentration erreicht. Der erwähnte Stabilisator »Inhibitor TS« hat sich in Lagerversuchen bewährt, Versuche an der Herstellungsapparatur stehen noch aus.

V. Chloroprenperoxyd.

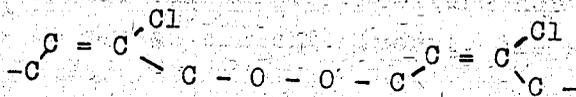
Die Rolle des Sauerstoffs bei der Polymerisation des Chloroprens ist nur dann genau zu erfassen, wenn Versuche mit völligem Sauerstoff-Ausschluss ausgeführt werden. Wir haben uns zunächst begnügt, mit einfachen Massnahmen den Sauerstoff möglichst fernzuhalten und konnten dabei die Angaben amerikanischer Autoren bestätigen, dass

ein vorheriger Sauerstoffzutritt die Polymerisation unter allen Umständen beschleunigt. In eingehender Diskussion dieser Ergebnisse mit Dr. Wolfram erwies es sich als ratsam, den Zusatz von Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen näher zu untersuchen. Diese Versuche ergaben, dass Chloropren -und wahrscheinlich auch Dichlorbuten- ein Peroxyd bildet, das bei 0° und tieferen Temperaturen einigermassen stabil ist, sich beim Anwärmen aber leicht zersetzt und in angereichertem Zustand zu heftigen Zerfallsreaktionen führen kann. Das isolierte Peroxyd wie auch Chloropren, das durch Sauerstoffbehandlung bei gleichzeitiger Kühlung peroxydhaltig geworden ist, sind gute Polymerisationskatalysatoren. +)

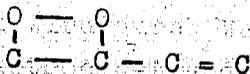
Wegen der Zersetzlichkeit und der starken Polymerisationsförderung ist es uns bisher nicht gelungen, die Eigenschaften und die Struktur des Chloroprenperoxydes genau festzulegen. Für die Entstehung eines Ringes durch 1,4 - Addition (I) fehlt bisher ein Anhalt, die 1,4-Addition zu Ketten (II) kann man mit Sicherheit ausschliessen, weil Biradikale entstehen würden, die auch bei niedriger Temperatur Polymerisation hervorrufen müssten. Einige Beobachtungen, vor allem das Auftreten von Chlorwasserstoff und Phosgen als Zersetzungsprodukte beim Einleiten von Sauerstoff bei 20 - 25° sprechen für eine Formulierung als 1,2 - Addition (III) oder für die Bildung eines Hydroperoxyds (IV). Ueber die Anlagerungsstelle im Verhältnis zum Cl-Atom lässt sich keine genaue Angabe machen.



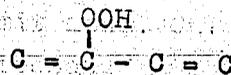
I



II



III



IV

+) zum Patent angemeldet.

o) Das von Carothers vermutete „flüchtige Peroxyd“ könnte wohl nur diese Struktur haben.

Das Peroxyd wurde durch Ausfällung mit Cyclohexan aus dem Chloropren als syrupöse Masse isoliert, die bei tieferer Temperatur erstarrt. Es ist in Alkoholen mässig, in Estern und Ketonen leicht löslich. Die Titration ergab bestenfalls 24 % $C_4H_5ClO_2$. Bei der Ungenauigkeit derartiger Titrationsen bei reinen kristallisierten Peroxyden lassen sich aus dieser Zahl keine Schlüsse ziehen.

VI. Das Herstellungsverfahren für Chloropren.

Die Herstellung von Chloropren entspricht im Grundprinzip der Acetaldehydherstellung. Mova und Chlorwasserstoff verbinden sich in einer Katalysatorlösung zu Chloropren, ein Ueberschuss von Mova trägt den Chloroprendampf aus dem Reaktionsgefäss zum Abscheider und kehrt im Kreislauf in das Reaktionsgefäss zurück. Dr. van Zütphen und Dr. Eggert haben bei der Abscheidung Wert auf möglichste Einfachheit der Apparatur gelegt. Das Gemisch wird verflüssigt und in einer Auskockkolonne in Mova und Rohchloropren zerlegt. Dabei enthält das Rohchloropren alle im Abschnitt VII genannten Verunreinigungen. Zudem ist die Auskockkolonne schlecht zu fahren, weil das Verhältnis zwischen dem Chloropren und Mova ungünstig ist, dass eine viel zu geringe Berieselungsdichte erreicht wird. Das Rohchloropren muss anschliessend diskontinuierlich fraktioniert werden.

Wir haben das Verfahren dahingehend geändert, dass die Fraktionierung in der Herstellung kontinuierlich erfolgt und ein reines stabilisiertes Chloropren anfällt, das vor der Verarbeitung nur noch vom Stabilisator abgetrieben zu werden braucht. (vergl. die schematische Darstellung.)

Das vom Reaktionsturm ankommende Gasgemisch wird in einer ersten Kolonne partiell kondensiert und in ein Kondensat mit ca. 60 - 80 % Chloropren und 20 - 40 % Mova und reines Mova zerlegt. Das Mova geht im Kreislauf über das Gebläse zum Reaktionsturm zurück, das Kondensat wird durch Waschen mit konz. Chlorkalziumlösung und Ausfrieren getrocknet und anschliessend in 2 Fraktionierkolonnen in hochsiedende Bestandteile, reines Chloropren und Mova zerlegt. Das Verfahren wurde in Glas-Siebbodenkolonnen von Sigwart ausgearbeitet. Dabei trat ω -Polymerisation nur in den Uebergangsstücken auf, die

BAG Target

3413

22/19

nicht von der stabilisatorhaltigen Flüssigkeit gespült werden. Es zeigte sich deutlich, dass die Vermeidung der Polymerisation in der Kolonne nur eine Frage der Stabilisierung ist. Das deckt sich völlig mit den Erfahrungen, die in Ludwigshafen beim Styrol beim Uebergang von der Raschigring- zur Glockenbodenkolonne gemacht wurden. Für die neue Anlage musste es bei Raschigringkolonnen bleiben, weil Glockenbodenkolonnen in den in Frage kommenden Grössen nicht zu beschaffen sind. Durch starke Stabilisatorzugabe bei ausreichender Berieselungsdichte wird versucht werden, auch dabei die Polymerisation ganz zu unterdrücken.

Die Movaverluste durch die Bildung von Nebenprodukten lassen sich nicht vermeiden, aber es zeigte sich, dass die Bildung von Dichlorbuten, das anteilmässig an erster Stelle steht, durch schnelle und vollständige Abscheidung der höchst siedenden, auf dem Kontakt als »Chloroprenöl« schwimmenden Nebenprodukten, erheblich herabgedrückt werden kann. Das Chloropren, das im Kontakt unlöslich ist, von der Oelschicht aber reichlich gelöst wird, findet bei sofortiger Entfernung der Oelschicht keine Gelegenheit, ein zweites Mol Chlorwasserstoff anzulagern. +)

VII. Die Reinigung des Rohproduktes.

Aus der Herstellung gelangen Nebenprodukte und Verunreinigungen in das Chloropren, die ^{bisher} v. Z. T. im Herstellungsverfahren, im übrigen in der anschliessenden diskontinuierlichen Reindestillation entfernt werden. Die Reindestillation wird vorläufig aufgrund der Angaben von Dr. Eggert unter vermindertem Druck ausgeführt. Sie soll aber nach den guten Ergebnissen, die im Laboratorium mit der Normaldruckdestillation erzielt wurden, später umgestellt werden.

Für die Reinheitsprüfung kommen neben dem analytischen Nachweis der Verunreinigungen eine Reihe von Prüfmethoden in Frage.

1. Siedepunkt
2. Siedekurve
3. Dichte
4. Brechungsindex
5. Spektralzahl

+) Die Massnahme wurde zum Patent angemeldet.

Die Bedingungen für ausreichende Reinheit werden noch festgelegt, wenn die Neuanlage in Betrieb kommt und laufend destilliert wird.

Tabelle.

Mögliche Bestandteile des Rohchloroprens

		Nachweis	
+ Acetylen	Kp -80°	Ilosvay	0,05 %
Mova	+ $5,4^{\circ}$	"	0,05 %
+ Acetaldehyd	+ 20°	Fuchsin- SO_2	0,001 %
Wasser (Azeotrop)	54°		
Chlorwasserstoff			
Chloropren	$59,2^{\circ}$		
Vinylmethylketon	84°	Diaminoanthra- chinon	0,3 %
Chlormethylalien	88°		
Dichlorbuten	127°		
Dimeres Chloropren über	200°		
Chloracetylcyclo- hexen über	200°		

ferner bei Verunreinigung des Mova mit Diva

+ Divinylacetylen	83°
+ Chlorhexatrien	ca. 130°
+ Dichlorhexadien Kp 17	$80-82^{\circ}$

Die Bestandteile des Vorlaufs sind mit Reagentien gut nachzuweisen. Bei sehr reinem Mova kommen die mit einem Kreuz versehenen Verbindungen im Chloropren nicht vor. Der Acetaldehyd kann auch aus Acetylen im Chloroprenreaktionsturm entstehen.

Chlorwasserstoff gelangt aus dem Reaktionsturm in den Gaskreislauf und wird weitgehend mit dem Wasserdampf abgeschieden. Wie erwähnt, entsteht er auch durch Zersetzung der chlorhaltigen Nebenprodukte, sodass stets mit seiner Anwesenheit zu rechnen ist. Bei der Lagerung und bei der Emulsionspolymerisation mit bestimmtem pH ist dies zu berücksichtigen. Wasser ist in reinem Chloropren sehr wenig löslich, Mova wirkt als sehr guter Lösungsmittler. Die höher als Chloro-

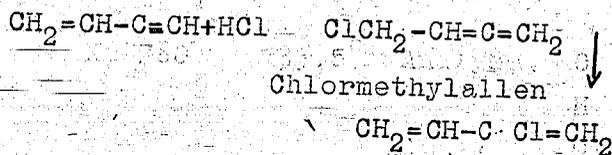
pren siedenden Bestandteile des Nachlaufs und Rückstands sind durch chemische Reaktionen nicht oder nur mit mässiger Genauigkeit nachzuweisen, deshalb muss bei der Reindestillation zur Ueberwachung von physikalischen Methoden, wie Brechungsindex und Dichte Gebrauch gemacht werden.

Vinylmethylketon entsteht durch Wasseranlagerung an Mova in der salzsauren Kontaktlösung. Seine Bildung ist nicht zu vermeiden. Beim Movaverfahren wurde für den schwach sauren Kontakt nachgewiesen^{*)}, dass die Bildungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Säuregrad ansteigt. Im Chloropren tritt es nur in geringer Konzentration auf, weil es in glatter Reaktion sich mit Chloropren zu Chloracetylcyclohexen vereinigt.

Für das Vinylmethylketon wurde ein eindeutiger Nachweis in der Reaktion mit Aminoanthrachinonen gefunden^{**)}. Von den verschiedenen Farbstoffen zeigt 1,4 Diaminoanthrachinon den deutlichsten Farbumschlag (von bläulich rot nach blau). Die Empfindlichkeit der Reaktion ist nicht übermässig gross, die Grenze liegt bei ca. 0,3 %.

Vorschrift: 100 ccm Chloropren werden mit 50 ccm Butanol und 3 ccm einer 0,05 %igen Farbstofflösung in Aethylacetat versetzt und verschlossen gehalten. 1 % Keton ist sofort, 0,3 % nach ca. 30 Minuten am Farbumschlag zu erkennen. Die Luft muss möglichst abgeschlossen werden, weil das sonst entstehende Chloroprenperoxyd den Farbstoff zerstört. Ein Zusatz von einer Spur Salzsäure begünstigt die Reaktion.

Chlormethylallen tritt als Zwischenstufe bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Mova auf. In Gegenwart von Kupfer lagert es sich glatt zu Chloropren um.



*) Interner Bericht über den "Einfluss von Eisensalzen auf die Reinheit des entstehenden Vinylacetylen" v. 1. 3. 38

**) Hopff und Mitarb. Ueber neue Acetatseidefarbstoffe. 31.12.36
Ueber p-Oxybutylierte Aminoanthrachinone. 23.11.37

SAG 12/19
3418 22/18

Ein Anhalt dafür, dass Chlormethylallen im Chloropren noch vorhanden ist, liegt bisher nicht vor. Eine Nachweisreaktion ist nicht bekannt.

Dichlorbuten entsteht durch Anlagerung eines zweiten Mols Chlorwasserstoff an Chloropren. Seine Bildung wird durch die Anwesenheit der höhersiedenden Nebenprodukte, vor allem des Chloracetylcyclonexens im Kontakt erleichtert (vergl. Seite 14). Eine eindeutige Nachweisreaktion ist nicht vorhanden. Das eine Chlor ist ziemlich reaktionsfähig, die Titration einiger Procente Dichlorbuten im Chloropren bringt aber auch nicht annähernd richtige Werte. Die Ersetzbarkeit des Chlors tritt auch bei anderen Nebenprodukten und bei gewissen Polymeren auf, sodass hiermit nur ein allgemeiner Hinweis auf Verunreinigungen gewonnen werden kann.

Dimeres Chloropren⁺ und Chloracetylcyclohexen sieden bei 220 - 240°, sie spalten in der Wärme langsam Salzsäure ab. Bei der Fraktionierung bleiben sie im Rückstand. Das Dimere konnte bisher nur in kleinen Mengen isoliert werden. Chloracetylcyclohexen gibt in der Wärme mehr oder weniger chlorfreie dunkle Harze mit guter Lösungsmittellöslichkeit.

Divinylacetylen scheint nach unseren Beobachtungen im Chloropren nicht aufzutreten. Es reagiert in dem Kontakt so leicht mit Salzsäure, dass nur Dichlorhexadien und Chlorhexatrien erscheinen (vergl. S. 3).

Nach Verwendung von stark divahaltigem Mova konnte aus dem ungewöhnlich polymerisationsfreudigen Chloropren 3-Chlorhexatrien isoliert werden.

Kp 760	133,5°	Analyse	C	61,06	ber.	62,7
			H	7,13	"	6,2
			Cl	32,18	"	30,9

⁺) Carothers u. Mitarbeiter. J. am. chem. Soc. 53 4211 (1931) nehmen das Vorhandensein von 2 Modifikationen an.

BAG Target

3413 22/19

Bei einer Siedepunktdifferenz von nur $6 - 7^{\circ}$ ist es neben Dichlorbuten nicht leicht aufzufinden. Die Nacharbeitung der amerikanischen Arbeit^{+) über die HCl-Anlagerung an Divinylacetylen bestätigte die Angabe, dass sehr glatt fast ausschliesslich Dichlorhexadien Kp $17.80 - 82^{\circ}$ entsteht. Das Chlorhexatrien ist also als HCl-Abspaltungsprodukt zu betrachten. Diese HCl-Abspaltung bewirkte die erhebliche Polymerisationsneigung des Chloroprens.}

Chloropren-Polymere. Bei unzureichender Stabilisierung entstehen auch bei kurzfristigem Erhitzen merkliche Anteile an Polymerem, das zunächst löslich bleibt. Die Menge des Polymeren lässt sich durch Ausfällen mit Methanol oder Eisessig bestimmen oder durch Titration mit Brom in Eisessig. Diese Methode ist nur dann eindeutig, wenn weder das Polymere in irgend einer Form noch eins der oben genannten Nebenprodukte Brom anlagert. Diese Bedingung scheint erfüllt zu sein, soweit sie bis jetzt geprüft wurde. Ein abschliessendes Urteil kann noch nicht gegeben werden. Die Polymeren machen sich ebenso wie die höhersiedenden Nebenprodukte durch ihre höhere Dichte und geringere spektrale Durchlässigkeit bemerkbar.

Schlussbemerkungen.

Untersuchungen über die Chloroprenherstellung ergaben eine Reihe von Verbesserungsmöglichkeiten. Diese liegen

1. in einer Verminderung der Nebenprodukte und der Verluste bei der Reindestillation.
2. in der Einführung einer ausreichenden Stabilisierung zur Vermeidung der Blumenkohlpolymerisation bei der Herstellung. Es scheint, dass der erwähnte "Inhibitor TS" in jeder Hinsicht geeignet ist. Durch entsprechende Aenderung im Verfahren wurde eine ausreichende Befüllungsdichte in den Kolonnen erzielt.

Der Gang des Verfahrens wurde grundsätzlich geändert auf die Herstellung eines stabilisierten reinen Chloroprens. Das Ziel der Ent-

^{+) Coffmann, Nieuwland, Carothers J.am.chem.Soc. 55 2048 (1933)}

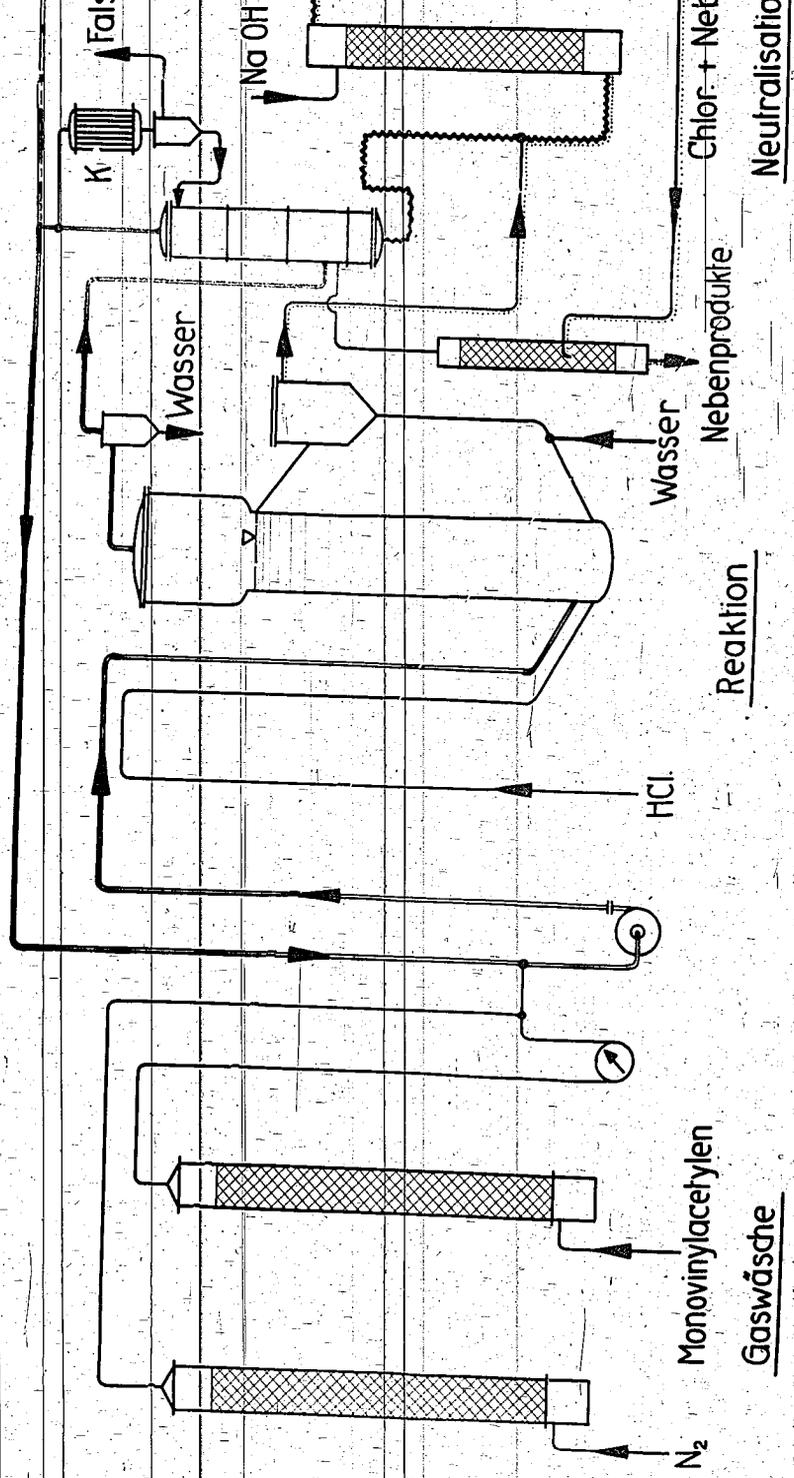
wicklung ist, an das Verfahren, wie es zurzeit als Versuchsbetrieb aufgestellt wird, dann noch eine kontinuierliche Abtreibung vom Stabilisator anzuschliessen, sodass das Chloropren kontinuierlich nach Bedarf stabilisiert oder stabilisatorfrei anfällt. Der Reinheitsgrad und die Prüfungsvorschriften werden dann in Zusammenarbeit mit den verarbeitenden Betrieben genau festgelegt werden.

Zusammenfassung.

1. Es werden eine Reihe von Schwierigkeiten aufgezeigt und untersucht, die bisher das Chloropren-Verfahren belasten.
2. Die Hauptschwierigkeit liegt in einer befriedigenden Polymerisationsverhinderung bei der Herstellung und Lagerung des Chloroprens. Nachdem die Anforderungen festgelegt waren, die an einen guten Stabilisator gestellt werden müssen, wurde in einem Produkt der Hiag ein entsprechender Stabilisator gefunden.
3. Die Polymerisation des Chloroprens führt zu verschiedenartigen Produkten, von denen das amorphe, körnige ω -Polymerisat für die Herstellung besonders störend ist. Seine Entstehung wird durch Metalle begünstigt.
4. Chloropren bildet mit Sauerstoff ein Peroxyd, das ein sehr wirksamer Polymerisationsbeschleuniger ist.
5. Es werden Angaben über die Verbesserung der Chloroprenherstellung und die Gewinnung von reinstem Chloropren gemacht. Für den Nachweis von Vinylmethylketon wird eine Methode beschrieben.

W
Zerbst

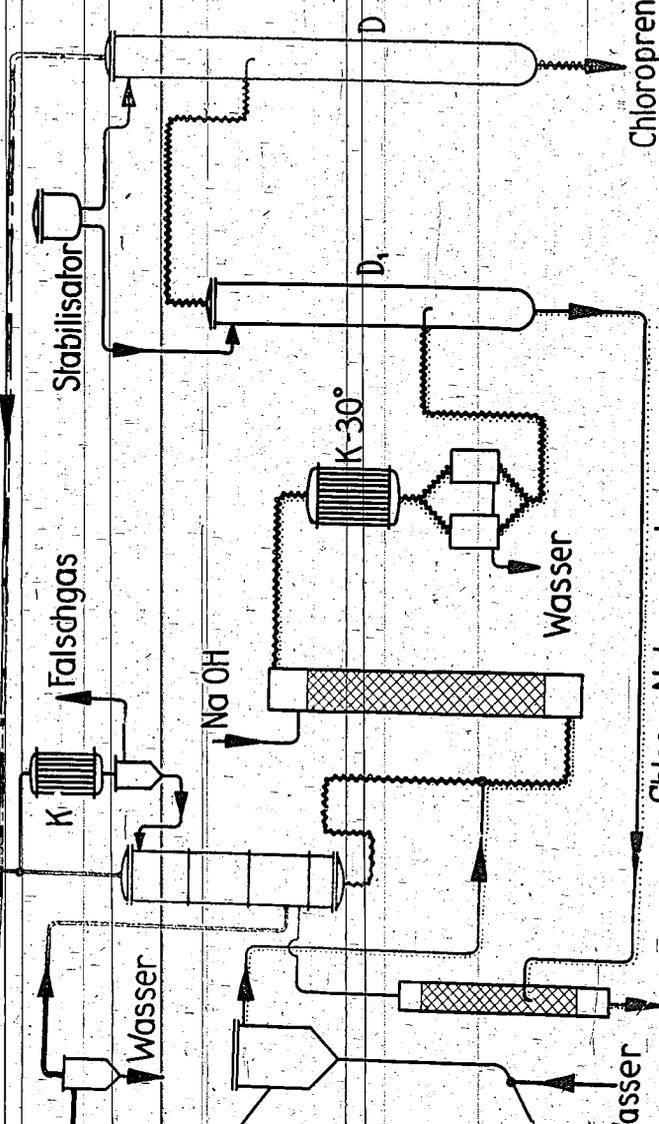
Schema der Fabrikation von Chloropren.



von Chloropren.

— Monovinylacetylen - Kreislauf
 - - - Monovinylacetylen - Teilstrom

~~~~~ Chloropren  
 — Nebenprodukte



Chlor + Nebenprod.

Chloropren

Neutralisation  
Trocknung

Destillation

Angefertigt 4 Exemplare

Abteilung: Kunststoff-Labor

Verteilt an: Dr. Rott 1 Expl.  
Dr. Modemius 1 Expl.  
Dr. Wolfram 1 Expl.  
Dr. Kern 1 Expl.  
Zentral-Archiv 1 Expl.

Betreff: Chloroxymercurid und sein  
Einfluss auf die katalytische  
Polymerisation des Chloroprens.

insges. 4 Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. W. Kern

vom 17. Dez 1943

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. Modemius

„ „ Vorstand Prof. Dr. Laubschläger

BAG Target  
3413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

| Empfänger            | Empfangen | Weitergegeben | Unterschrift |
|----------------------|-----------|---------------|--------------|
| Dr. Jähne            | 19.1.44   |               |              |
| Dr. Kiefköll         |           |               |              |
| Dr. Dr. Wimmer       | 25.1.44   | 28.1.44       | W.           |
| Dr. Patat            | 28.1.44   | 18.2.44       | Pat          |
| Dr. Plümmel          | 25.1.44   |               | Pl           |
| Dr. Schick, Meinhart | 2.3.44    | 7.3.44        |              |
| Dr. Braudel          | 21.4.44   | 24.4.44       |              |
| Prof. Dr. Ostler     | 19.6.44   | 26.6.44       |              |

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 12.1.44 registr. u. Nr. 11319

„ „ Archiv der Abtlg. in 1 Expl.

Chloroprenperoxyd und sein Einfluss auf die Emulsions-  
Polymerisation des Chloroprens.

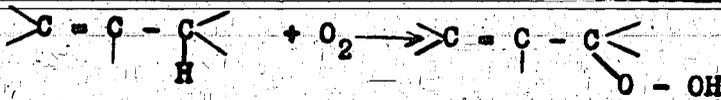
I.) Bildung und Konstitution.

Zu Beginn der Arbeit, die sich mit dem Einfluss von Chloroprenperoxyden auf die Reaktionen, insbesondere die Polymerisation des Chloroprens beschäftigte, haben wir uns Gedanken über ihre mögliche Konstitution gemacht.

Viele Arbeiten der neuesten Zeit haben gezeigt, dass die Anlagerung von molekularem Sauerstoff an ungesättigte Verbindungen nicht unter Bildung eines 4-Rings, sondern in anderer Weise erfolgt. Bei einfach ungesättigten Verbindungen, die noch ein Allyl-Wasserstoffatom besitzen, erfolgt die Sauerstoffanlagerung an dieser Stelle unter Bildung einer OOH-Gruppe (Bild 1).

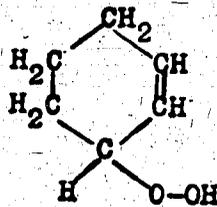
Bild 1.

Peroxyde einfach ungesättigter Verbindungen:

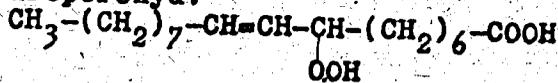


Beispiele:

Cyclohexenperoxyd:



Oelsäureperoxyd:



Kautschukperoxyd:



BAG

3413

Target

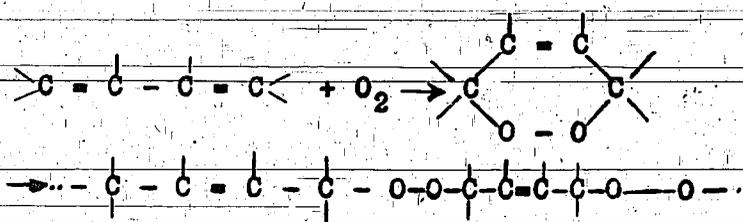
22/19

Beispiele dieser Art sind Cyclohexenperoxyd, Oelsäureperoxyd und Kautschukperoxyd. In allen diesen Fällen bleibt die ungesättigte Bindung, abgesehen von sekundären Reaktionen, unverändert und kann noch quantitativ erfasst werden.

Bei konjugiert ungesättigten Verbindungen erfolgt die Sauerstoff-Anlagerung entweder in 1.4-Stellung unter Ausbildung eines 6-Ringes oder unter Bildung polymerer Produkte. (Bild 2)

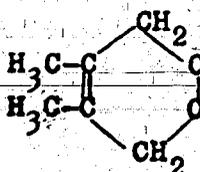
Bild 2.

Peroxyde konjugiert ungesättigter Verbindungen.



Beispiel:

Dimethylbutadienperoxyd:



Ein Beispiel für die Bildung eines 6-Ringes ist das Dimethylbutadienperoxyd.

Die Parallele zur Anlagerung von Maleinsäureanhydrid oder Azodicarbonester an einfache oder mehrfach ungesättigte Verbindungen ist recht auffallend.

Auf die Maleinsäureanhydrid-Anlagerungen soll hier nicht eingegangen werden, da sie genügend bekannt sind. Die Analogie der Anlagerung von Sauerstoff zu derjenigen von Azodicarbonester geht deutlich aus folgenden Beispielen hervor:

Cyclohexen bildet mit Sauerstoff das schon formulierte Cyclohexenperoxyd, Cyclohexen mit Azodicarbonester einen Cyclohexenhydrazindicarbonester. Molekularer Sauerstoff gibt mit Aldehyden Persäuren, Azodicarbonester mit Aldehyden Säurehydrazid-dicarbonester.

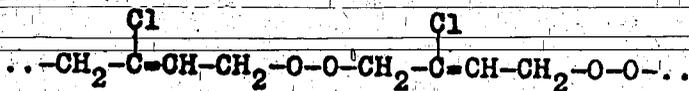
Fü  
di  
ange  
poly  
nomen  
Da Pe  
eine  
werde  
konnt  
nen,  
meris  
rol u  
mater

Chloropren reagiert mit Azodicarbonester unter Bildung eines destillierbaren Adduktes, dessen Elementar-Analyse auf eine einfache 1.4-Addition schliessen lässt. Die Konstitution dieses Produktes und seine Reaktionen werden wir noch näher untersuchen.

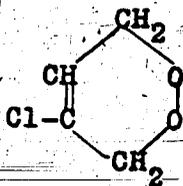
Für das Chloroprenperoxyd kommen deshalb unter Berücksichtigung all dieser Erkenntnisse und Ergebnisse die in Bild 3

Bild 3.

Wahrscheinliche Konstitution der Chloroprenperoxyde.



Polymeres Peroxyd, fällbar, nicht flüchtig.



Monomeres Peroxyd, nicht fällbar, flüchtig.

angegebenen Konstitutionen in Betracht. Wir müssen also mit einem polymeren, kettenförmigen, fällbaren, nicht flüchtigen und einem monomeren, cyclischen, nicht fällbaren und flüchtigen Peroxyd rechnen. Da Peroxyde bei der Polymerisation aller ungesättigten Verbindungen eine grosse Rolle spielen, musste die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass dies auch bei den Chloroprenperoxyden der Fall sei. Wir konnten umsomehr mit einem Erfolg einer solchen Arbeitsrichtung rechnen, weil durch die Untersuchung der durch Peroxyde ausgelösten Polymerisation bei Dienen, wie Butadien, und Vinylverbindungen, wie Styrol und Vinylacetat, in Höchst ein recht umfangreiches Beobachtungsmaterial und wesentliche neue Erkenntnisse vorliegen. Da diese Arbei-

ten auf unsere Zielsetzung einen grossen Einfluss ausgeübt haben, möchte ich zunächst über sie einen knappen Ueberblick geben.

II.) Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen über die Beschleunigung der Emulsionspolymerisation (Butadien, Styrol Chloropren).

Ich darf als bekannt voraussetzen, dass die Emulsionspolymerisation von ein- und mehrfach ungesättigten Verbindungen durch die Kombination von Oxydationsmitteln und Reduktionsmitteln, also durch sogenannte Redox-Katalysatoren, angeregt bezw. stark beschleunigt werden kann. In Bild 4

Bild 4.

Bekannte Polymerisationsbeschleunigungssysteme. (Redox-Katalysatoren) (Emulsionspolymerisation von Butadien - Styrol).

Oxydationsmittel:

- Persulfate
- Wasserstoffsperoxyd
- Org. Peroxyde (z.B. Benzoylperoxyd)
- Chlorate
- Molekularer Sauerstoff

Reduktionsmittel:

- Hyposulfit
- Hydrazin
- Eisen (zweiwertig)
- Rongalit
- Sulfinsäuren
- Reduzierende Zucker
- Dioxyaceton.

sind die wichtigsten, heute bekannten und wirksamen Oxydationsmittel und Reduktionsmittel zusammengestellt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass man heute auch mit Luftsauerstoff anstelle eines Peroxydes polymerisieren kann, ja sogar, dass diese Polymerisationen zu

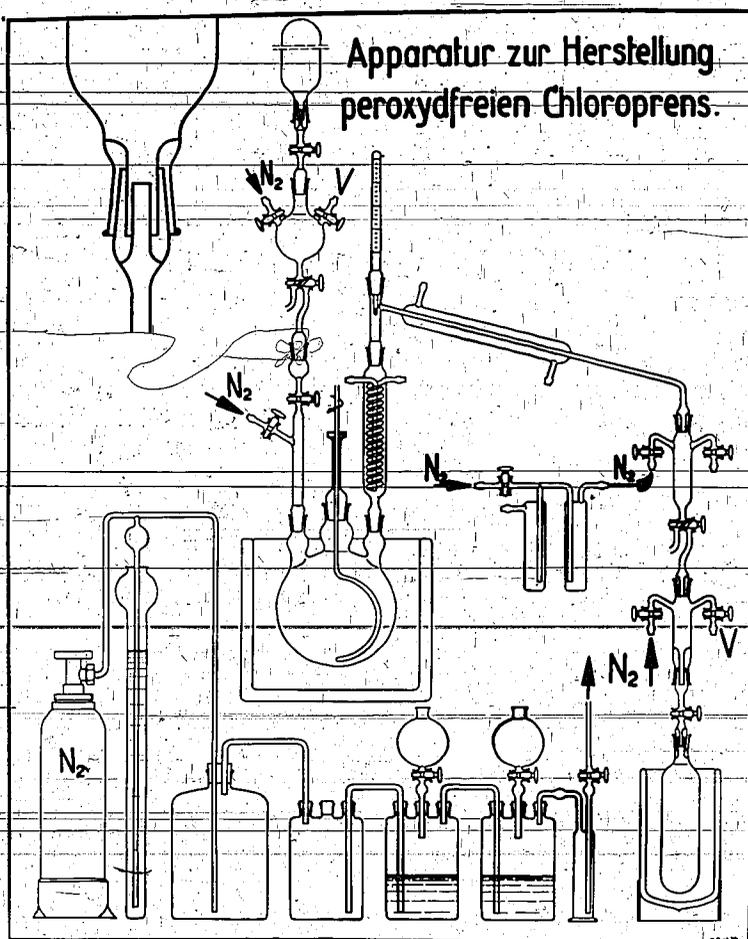
den schnellsten gehören, die wir kennen. Ferner ist wichtig, dass die meisten Polymerisationen mit Redoxkatalysatoren durch Zugabe von Eisenverbindungen, insbesondere von nicht komplex gebundenem 2-wertigem Eisen nochmals stark beschleunigt werden können. Jedoch findet bei Ausschluss von Oxydationsmitteln und molekularem Sauerstoff beim Butadien keine Polymerisation statt, auch wenn die bei Redox-Polymerisationen wirksamsten Reduktionsmittel und aktivierende Eisenverbindungen zugegeben werden. Eigenartiger Weise galt dies, nach den bisherigen Erfahrungen, für die Polymerisation des Chloroprens nicht. Die Chloropren-Polymerisation konnte allein durch Reduktionsmittel, wie sie auch bei der Redox-Polymerisation des Butadiens angewandt werden, ausgelöst werden. Das Chloropren zeigte also gegenüber dem Butadien eine auffallende Ausnahmestellung. Nachdem nun aber die leichte Bildung von Chloroprenperoxyden bekannt war, musste mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass diese Ausnahmestellung des Chloroprens auf die Anwesenheit von Chloroprenperoxyden zurückgeführt werden konnte. Falls nun Chloroprenperoxyde in dem von uns vermuteten Sinne in die Polymerisation eingreifen, also zusammen mit den angewandten Reduktionsmitteln eine Redoxkatalyse auslösen, so musste es möglich sein, ein peroxydfreies Chloropren herzustellen, das mit Reduktionsmitteln unter vollständigem Ausschluss von Luftsauerstoff keine oder nur eine geringfügige, sogenannte thermische oder spontane Polymerisation gibt. Unser erstes Ziel war daher die Herstellung eines peroxydfreien Chloroprens.

### III.) Herstellung von peroxydfreiem Chloropren.

Da die Umsetzung des monomeren Chloroprens mit molekularem Sauerstoff eine ausserordentlich schnelle ist, musste unter sorgfältigstem Ausschluss von Luft gearbeitet werden. Wir haben den Griesheimer Reinstickstoff nochmals mit Hilfe alkalischer Pyrogallol-Lösungen von den letzten Spuren molekularen Sauerstoffs befreit. Die Destillation des Chloroprens geschah in einer sorgfältig gedichteten Schliff-Apparatur (Bild 5).

Bild 5 siehe nächste Seite - 6 -

Bild 5.



Es wurde unter einem geringen Stickstoffüberdruck gearbeitet; dies ist wichtig, da eine Schliiff-Apparatur unter Vakuum nur recht schwer völlig sauerstoff-frei gehalten werden kann. Sowohl das Einfüllen Chloroprens, als auch die Destillation, ebenso das Auswechseln der Vorlagen konnte vorgenommen werden, ohne dass auch geringe Spuren Luftsauerstoff hinzutreten konnten.

Nach Angaben von Rieche sind Peroxyde, bei denen beide Sauerstoffatome an Kohlenstoffatome gebunden sind, wie z.B. das Diäthylperoxyd, am besten in saurer Lösung spaltbar, während sie in alkalischem Medium beständig sind. Da wir beim Chloroprenperoxyd mit einer ähnlichen Struktur rechnen müssen, haben wir Chloropren mit Chromchlorürlösung unter reinstem Stickstoff ausgeschüttelt, und dabei einen eindeutigen Effekt erzielt. Bei diesem Verfahren stört aber eine eintretende Polymerisation, die durch Zusatz von Phenyl-β-naphtylamin verhindert werden kann. Da aber das so behandelte Chlor

pren vor der Prüfung destilliert werden muss, haben wir die Chromchlorür-Behandlung und die Destillation vereinigt. Die ersten Destillationen wurden unter Zusatz von wässrigen Chromchlorürlösungen, später von sauren Ferroammonsulfat-Lösungen durchgeführt. Wir konnten damit rechnen, dass dabei nicht nur vorhandene Peroxyde zerstört, sondern auch die letzten Spuren von molekularem Sauerstoff vernichtet werden. Dies hat sich auch als richtig erwiesen. Wir haben auf diesem Wege zum ersten Male peroxydfreies Chloropren erhalten. Bei den späteren Destillationen wurde erkannt, dass die Zugabe von Chromchlorürlösung wohl gute Ergebnisse zeitigt, aber nicht unbedingt nötig ist. Bei ausserordentlich sorgfältigem Arbeiten unter reinstem Stickstoff gelingt es, durch einfache Destillation des monomeren Chloroprens bei gewöhnlichem Druck unter Zugabe von Phenyl-b-naphtylamin als Stabilisator ein weitgehend peroxydfreies Chloropren zu erhalten. Flüchtige Peroxyde treten unter solchen Bedingungen nicht auf. Es ist uns sogar gelungen, ein stark peroxdhaltiges Chloropren ohne Zusatz von Phenyl-b-naphtylamin unter sorgsamsten Bedingungen zu destillieren und dabei als Destillat ein peroxydfreies Chloropren zu erhalten, während sich im Rückstand die Peroxyde anreicherten und nach Beendigung der Destillation leicht nachgewiesen werden konnten.

Bei der Prüfung des peroxydfreien Chloroprens war es natürlich notwendig, den Zutritt von Luftsauerstoff völlig auszuschliessen. Wir haben diese Prüfung einerseits bei der Polymerisation vorgenommen, andererseits chemische Methoden herangezogen, die den speziellen Nachweis von Peroxyden gestatten.

IV.) Prüfung des Chloroprens durch Verfolgung der Emulsions-Polymerisation (unter reinstem Stickstoff).

Einige Methoden zur Verfolgung der Emulsionspolymerisation finden Sie in Bild 6

Bild 6.

Methoden zur Verfolgung der Emulsions-Polymerisation.

a.) Isotherm:

- 1) Gravimetrische Ausbeute-Bestimmung
- 2) Spezifisches Gewicht:

- a) Spindel
- b) Mohr'sche Waage (Torsions-Waage)
- c) Volumen-Messung
- d) Gewichts-Messung (Polymerisations-Waage)

b.) Nicht isotherm:

- Temperaturanstieg

BAG Target  
3418 2271g

- 3) Dampfdruckmessung

zusammengestellt.

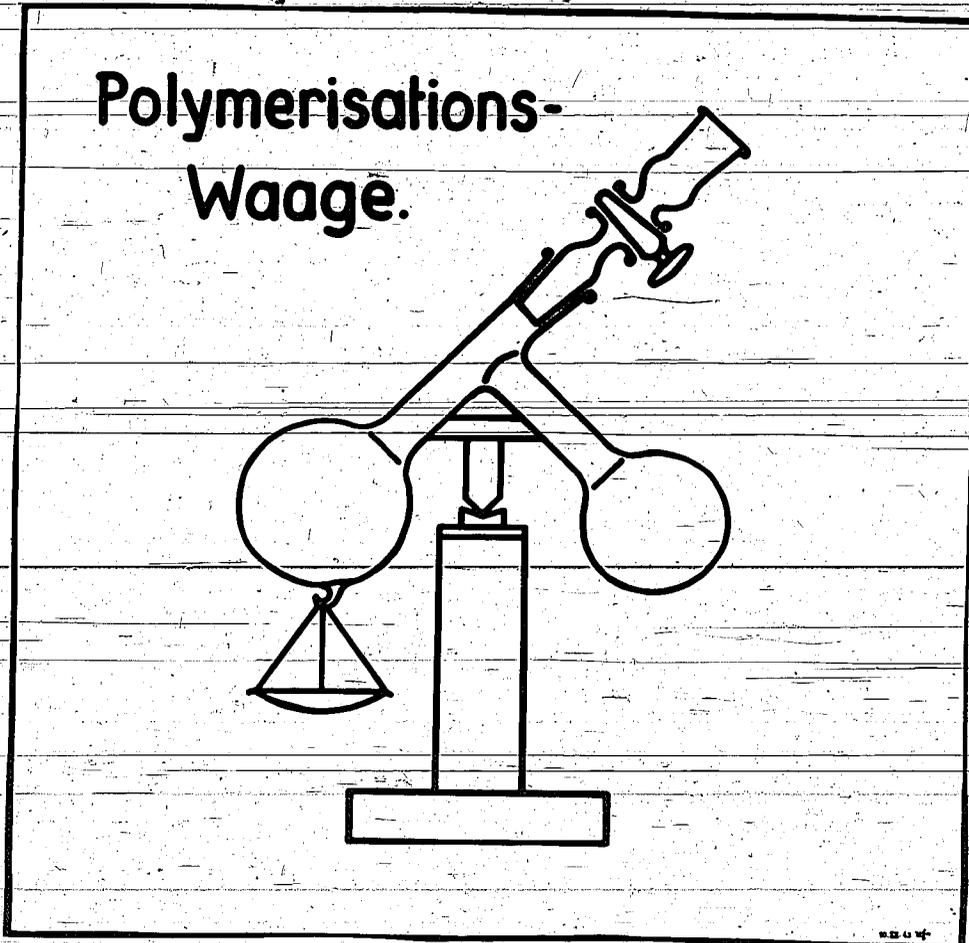
a) Unter isothermen Bedingungen kann man die Emulsionspolymerisation entweder durch direkte, gravimetrische Ausbeute-Bestimmung, durch Messung des spezifischen Gewichts, oder auch durch Dampfdruckmessung verfolgen.

1.) Die gravimetrische Ausbeute-Bestimmung verlangt eine Probe-Entnahme aus dem Reaktionsgefäss, wobei natürlich keine Luft, auch nicht in Spuren, hinzutreten darf. Diese Methode hat viele Nachteile; der schwerwiegendste ist der, dass die grosse Zahl der quantitativen Bestimmungen die Arbeit im Laboratorium stark belastet.

2.) Wir haben uns deshalb nach einer geeigneten Methode zur Messung des spez. Gewichts umgesehen, nachdem wir, was übrigens auch von amerikanischer Seite geschehen ist, festgestellt haben, dass der Umsatz bei der Emulsionspolymerisation recht genau dem Anstieg des spezifischen Gewichts der Emulsion proportional ist; dies haben wir in eigenen Versuchsreihen geprüft, in denen wir eine Polymeren- und eine stabilisierte Monomeren-Emulsion in geeigneten Verhältnissen gemischt und gemessen haben. Die Messung mit einer empfindlichen Spindel liefert zwar genügend genaue Werte, kann aber während der Polymerisation nur sehr schlecht ausgeführt werden, insbesondere nicht unter vollständigem Ausschluss von Luftsauerstoff. Die Anwendung des Prinzips der Mochsen Waage führt zu wesentlich günstigeren Ergebnissen; doch sind auch hier erhebliche Schwierigkeiten vorhanden, auch dann, wenn eine Torsionswaage angewandt wird, die an der Apparatur in geeigneter Weise angebracht werden kann. Wir verwenden heute die Mohr'sche Waage, bei grösseren Ansätzen, bei denen Proben entnommen werden, in kürzester Frist eine genügend genaue Umsatzbestimmung durchzuführen.

Wesentlich günstiger als die direkte Bestimmung des spezifischen Gewichts gestaltet sich die Messung der Volumenänderung der Emulsion bei konstantem Gewicht. Wir haben hierzu zwei durch einen schmalen Hals verbundene Kolben verwendet. Zu Beginn der Polymerisation füllt die Emulsion einen der Kolben und den Verbindungshals aus; am Ende derselben nur noch den Kolben, der Hals trägt eine entsprechende Eichung. Störend ist hier eine erhebliche Schaumbildung beim Schütteln des Polymerisationsgefässes, die eine genaue Volumenablesung erst nach Zeiten gestattet, die im Hinblick auf die Polymerisationszeiten nicht mehr vernachlässigt werden können. Diesen Nachteil der Volumenmessung vermeidet die Messung der Gewichtsänderung bei konstantem Volumen in einer Anordnung, die Herr Dr. Jockusch vorgeschl:

gen hat. Der Apparat ist in Bild 7 dargestellt.

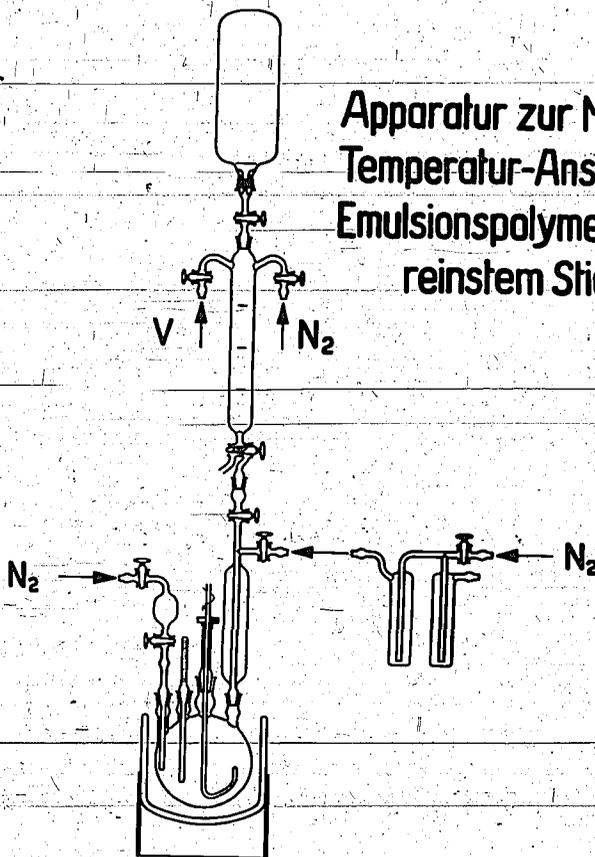


Die kleinere Kugel ist bis zum Ueberlaufen mit Emulsion gefüllt; der Rest der Emulsion und der gesamte Schaum befinden sich in der grossen Kugel. Das Gleichgewicht wird durch Auflegen von Gewichten auf einer, an der grossen Kugel angehängten Waagschale eingestellt. Während der Polymerisation wird der gewinkelte Doppelkolben in einem temperaturkonstanten Bad so geschüttelt, dass sich die Emulsion in der grösseren Kugel befindet. Die Messungen nach dieser Methode sind immerhin so genau, dass man nur mit einem Fehler von etwa 2% bei den Umsatzzahlen rechnen muss. Leider hat sich die Fertigstellung der Apparatur so stark verzögert, dass wir bisher nur wenige Versuche ausführen konnten. Die grossen Vorteile der Methode beruhen darauf, dass das Arbeiten unter Stickstoff keine Schwierigkeiten macht, dass fernerhin die Umsatzbestimmung in beliebigen Zeitalständen durchgeführt werden kann und die Ausbeuten sofort nach der Messung an einem Diagramm ab-

gelesen werden können.

3.) Wir haben auch versucht, den Umsatz bei der Emulsionspolymerisation durch Dampfdruckmessungen zu verfolgen. Leider zeigt die Dampfdruck-Kurve bei hohem Monomergehalt einen zu flachen Verlauf, sodass nach dieser Methode der -häufig besonders interessierende- Beginn der Emulsionspolymerisation nur schlecht verfolgt werden kann. Dasselbe gilt auch, wenn die Messungen nicht im Vakuum, sondern unter Stickstoff, also Partialdruckmessungen des Chloroprendampfes, durchgeführt werden.

b). Die nicht isotherme Methode zur Verfolgung der Emulsionspolymerisation durch Messung des Temperatur-Anstieges, die schon vor längerer Zeit von der Verfahrenstechnik ausgearbeitet wurde, lässt sich auch unter reinstem Stickstoff durchführen. Die hierzu entwickelte Apparatur finden Sie in Bild 8:



Apparatur zur Messung des Temperatur-Anstiegs bei der Emulsionspolymerisation unter reinstem Stickstoff.

Vorteilhaft bei dieser Methode ist die sehr bequeme und einfache Messung des Temperaturanstiegs. Einen Nachteil gegenüber den isothermen Methoden muss man darin sehen, dass aus dem Temperaturanstieg natürlich kein Rückschluss auf den Umsatz bei der Polymerisation gezogen werden kann. Die Versuche geben also lediglich einen Hinweis darauf, ob ein Chloropren bei einem bestimmten Ansatz schnell oder langsam polymerisiert und ob Induktionsperioden auftreten oder nicht. Wir haben nach dieser Methode eine grössere Zahl von Versuchen ausgeführt und dabei die in Bild 9 angegebenen Polymerisationsansätze angewandt.

Bild 9.

Prüfung auf Peroxyde und Verunreinigungen bei der Emulsions-Polymerisation von Chloropren (Doppeltest).

- a) Ansatz zur Prüfung auf Peroxyde      b) Ansatz zur Prüfung auf Hemmstoffe  
 Reduktionsmittel-Ansatz.      Redox-Ansatz.

|                   |                  |
|-------------------|------------------|
| Nekal BXG         | }      pH ca. 10 |
| Paraffinfettsäure |                  |
| Pyröphosphat      |                  |
| Natriumhydroxyd   |                  |
| Wasser            |                  |

Rongalit  
 [Eisen (zweiwertig)]

Rongalit  
 [Eisen (zweiwertig)]  
 Benzoylperoxyd  
 Chloropren

Chloropren

ft; beide An-  
 Natriumsalz  
 sphat.

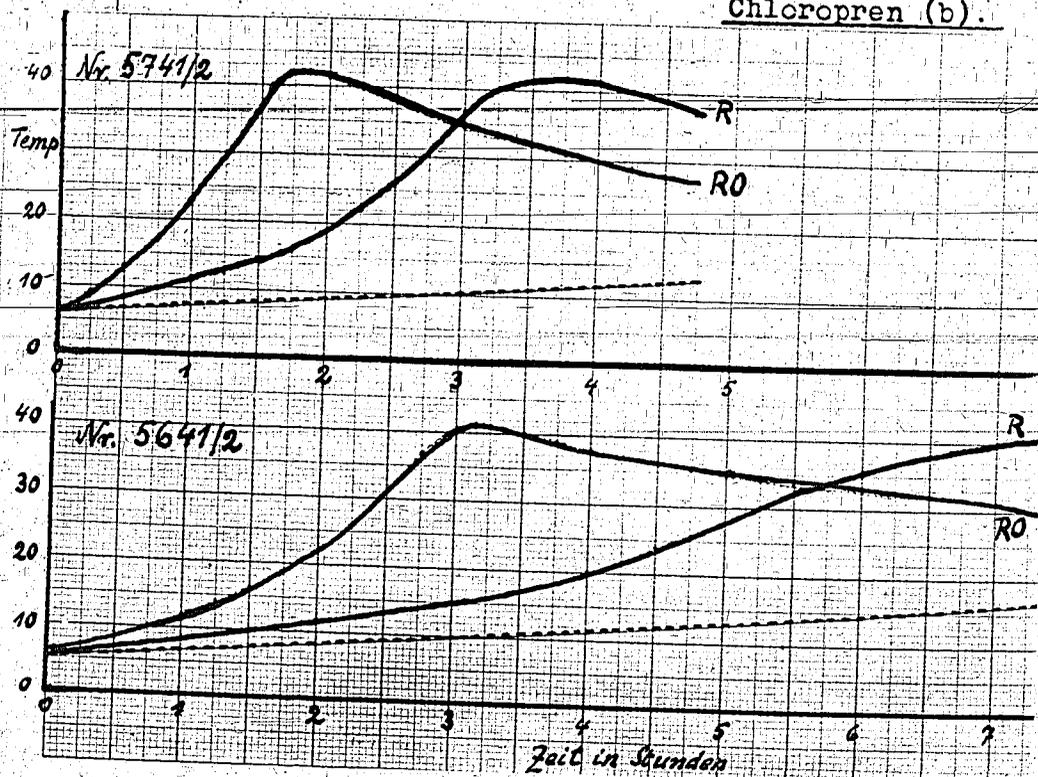
r als Katalysa-  
 erroammonsulfat  
 en zweiten An-  
 ungen; er ent-  
 nd evtl. geringe  
 Reduktionsmit-  
 prüfende Chlo-  
 erstoff in die

enthält also ein  
 lgt uns die An-  
 hemmende Ver-  
 gar durch Hemm-  
 1. Der zweite  
 ges Redoxsys-  
 if nicht sehr  
 arden. Die Aus-  
 die üblichen  
 erkennen muss-

oxyde bilden. Dies ist z.B. bei der häufig als Emulgator angewandten Oelsäure der Fall. Sie ist für unsere Zwecke unbrauchbar, da sie wechselnde, im Ansatz deutlich erkennbare Mengen an Peroxyden enthält. (Man vergleiche Bild 1). Auch die von uns zurzeit angewandte Paraffin- oxydationsfettsäure ist nicht völlig einwandfrei; wir stellen deshalb die Emulgatorlösung unter besonderen Vorsichtsmassnahmen her. Bessere

Ergebnisse als die Paraffinoxydationsfettsäure liefert die neuerdings in Lu und Schkopau als Emulgator in Betracht gezogene perhydrierte Benzoylbenzoesäure. Immerhin haben wir mit Hilfe der angegebenen Polymerisationsansätze des neuen Doppeltest-Verfahrens die Möglichkeit, bei der Polymerisation einen Peroxydgehalt des angewandten Chloroprens deutlich und einwandfrei zu erkennen. Als erste Kurvenpaare möchte ich Ihnen diejenige eines gewöhnlichen, peroxyhaltigen Chloroprens, wie es der Betrieb für die Klebelösung herstellt (Bild 10a)

Bild 10a und 10b.  
Doppeltest-Kurvenpaar von einem Betriebschloropren (a)  
und einem von Dr. Jockusch unter N<sub>2</sub> destillierten  
Chloropren (b).

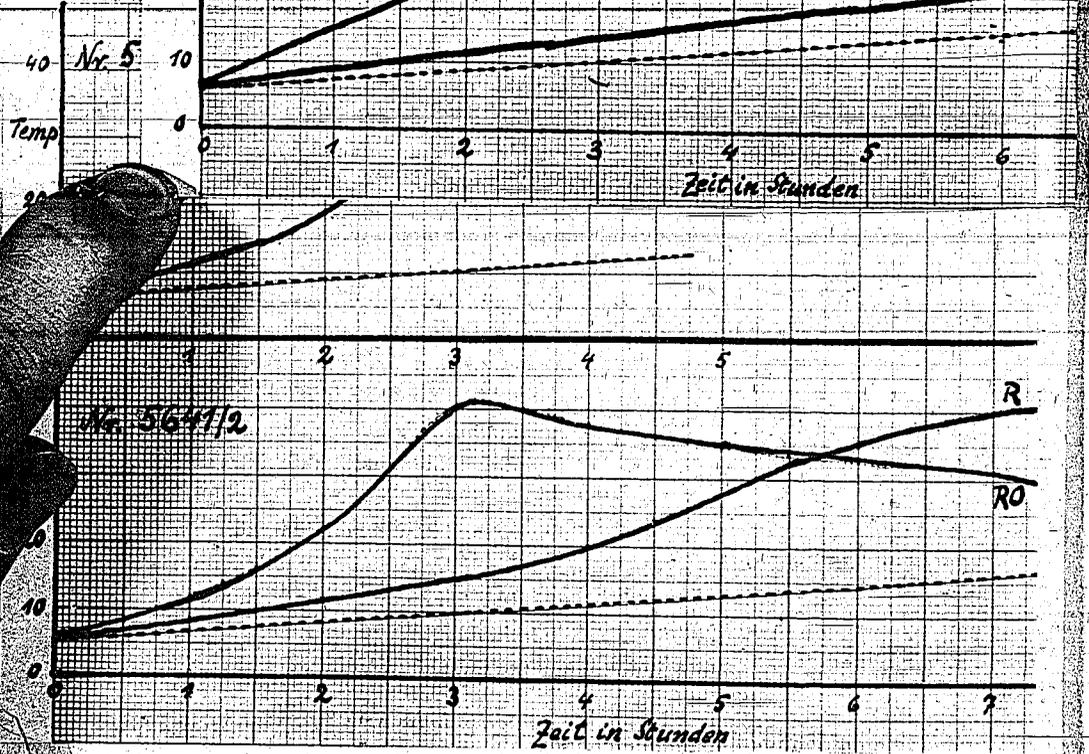
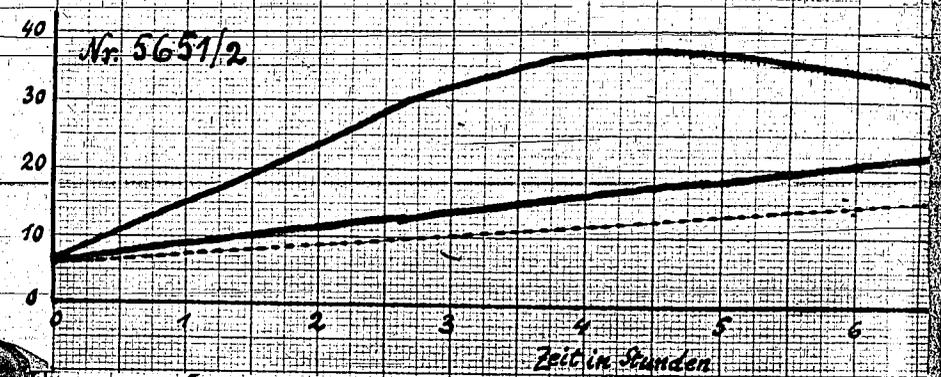
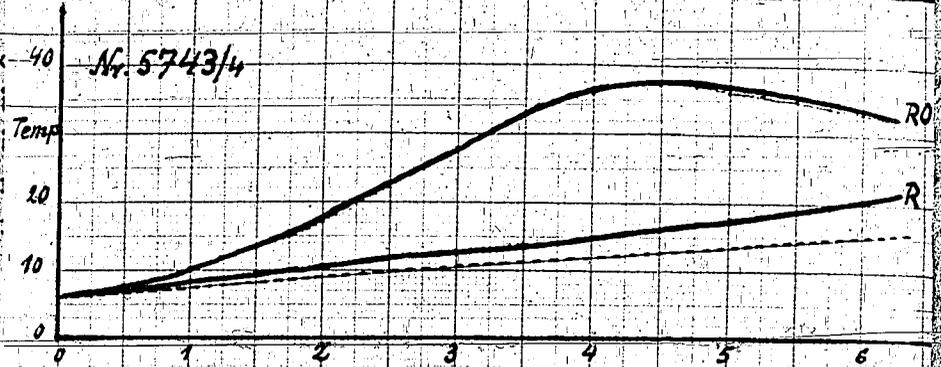


und ein von Dr. Jockusch unter Stickstoff destilliertes Chloropren (Bild 10b) zeigen; beide Ansätze springen an. Das Betriebschloropren enthält mehr Peroxyde als das unter Stickstoff destillierte. Werden solche Chloroprene unter sorgfältigen Bedingungen mit Chromchlorür-lösung und unter völligem Ausschluss von molekularem Sauerstoff destilliert und geprüft, so erhält man die Kurven von Bild 10c und 10d

Bild 10c und 10d.

Doppeltest-Kurvenpaar von Chloropren<sup>mw</sup>, die mit Chromchlorürlösung unter N<sub>2</sub> destilliert wurden (c aus d aus

Ergebnisse als  
in Lu und Schk  
Benzoylbenzoes  
merisationsans  
bei der Polyme  
deutlich und e  
Ihnen diejenig  
es der Betrieb

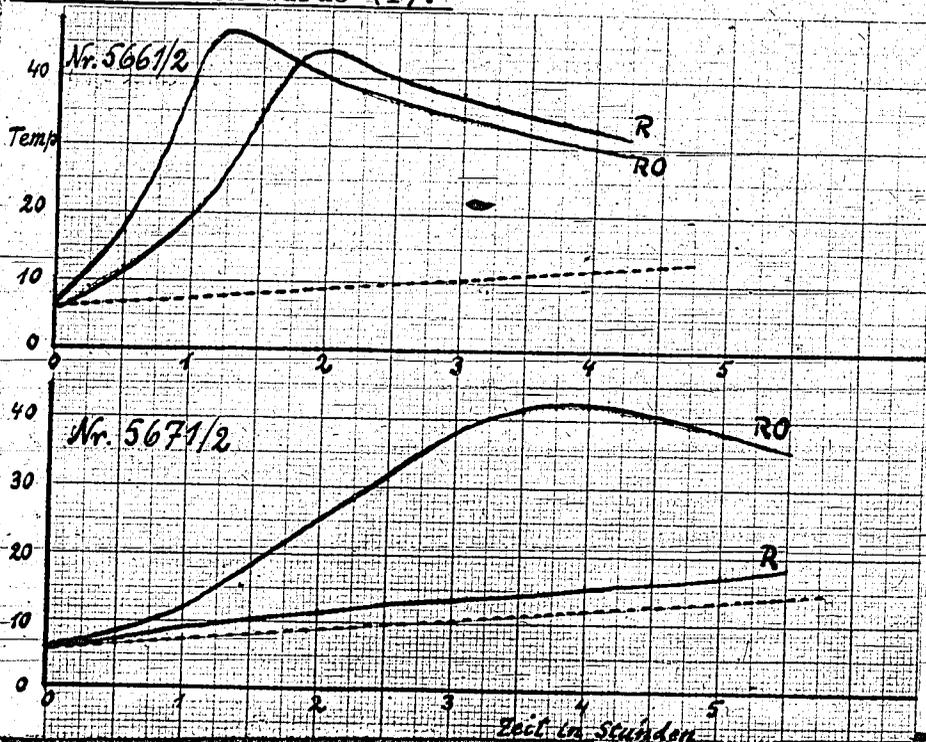


und ein von Dr. Jockusch unter Stickstoff destilliertes Chloropren (Bild 10b) zeigen; beide Ansätze springen an. Das Betriebschloropren enthält mehr Peroxyde als das unter Stickstoff destillierte. Werden solche Chloroprene unter sorgfältigen Bedingungen mit Chromchlorürlösung und unter völligem Ausschluss von molekularem Sauerstoff destilliert und geprüft, so erhält man die Kurven von Bild 10c und 10d.

10c wurde aus Chloropren, das ursprünglich die Kurven 10a ergeben hatte, 10d entsprechend aus 10b erhalten. Zunächst kann festgestellt werden, dass die Kurvenpaare 10c und 10d nahezu übereinstimmen, obwohl die ursprünglichen Produkte grosse Unterschiede gezeigt haben. Aus Betriebs-Chloropren und einem sehr sorgfältig destillierten Chloropren werden also Produkte mit annähernd demselben Polymerisationsvermögen erhalten. Der Reduktionsmittel-Ansatz (ohne zugesetztes Peroxyd) springt nicht an und zeigt damit an, dass unser Chloropren praktisch peroxydfrei war, während der Redox-Ansatz (mit zugesetztem Benzoylperoxyd) eintretende Polymerisation anzeigt. Wird das peroxydfreie Chloropren nun mit einer bestimmten Menge (ca. 0,1%) molekularen Sauerstoffs bei 0°C behandelt, wobei sich Chloroprenperoxyde bilden, so erhält man bei der Prüfung dieses Chloroprens die Kurven von Bild 10e, die denen von 10a und den Kurven anderer vom Betrieb hergestellter Chloroprene ähnlich sind. Beide Polymerisationsansätze sind angesprungen. Der Reduktionsmittel-Ansatz zeigt damit an, dass Peroxyde anwesend sind; der Redoxansatz, dass durch die Sauerstoffbehandlung keine hemmenden Stoffe gebildet wurden. Wird dieses mit Sauerstoff behandelte Chloropren aufs neue durch eine sorgfältige Destillation mit Chromchlorür-Lösung unter reinstem Stickstoff von Peroxyden befreit, so ergibt die Prüfung die Kurven der Abbildung 10f,

Bild 10e und 10f.

Doppeltest-Kurvenpaar eines Chloroprens, das 0,1% Sauerstoff aufgenommen hat (e aus d) u. das durch Destillation mit Chromchlorürlösung wieder peroxydfrei erhalten wurde (f).



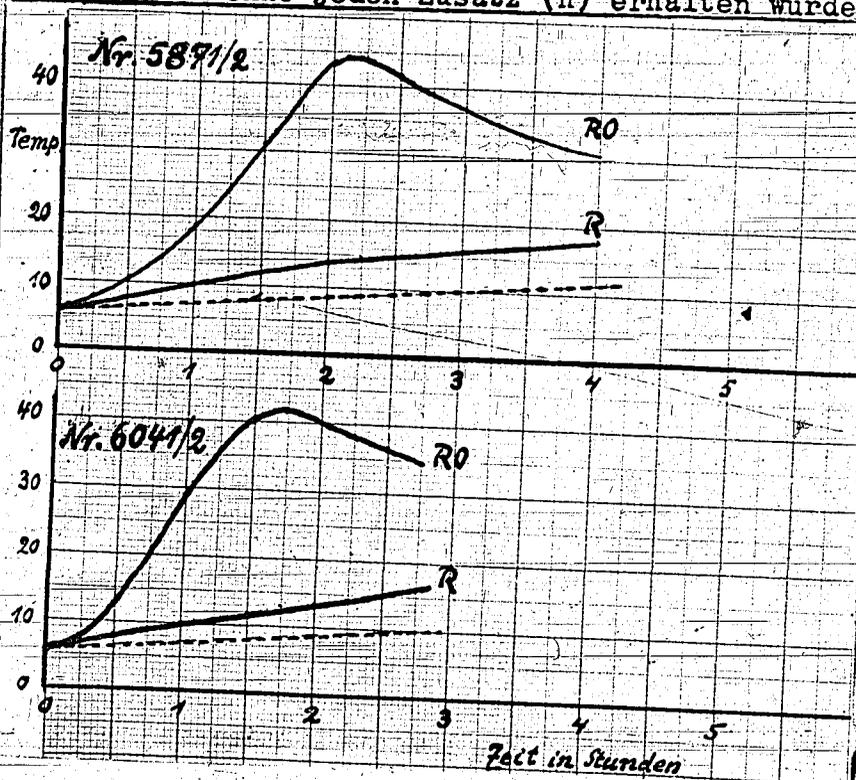
die recht genau mit den Kurven der Abbildung 10c und 10d zusammenfallen. Es ist also gelungen, die in peroxydfreiem Chloropren mit Sauerstoff gebildeten Peroxyde unter Regenerierung von peroxydfreiem Chloropren zu entfernen.

An dieser Stelle wollen wir auf ein Problem hinweisen, das wir bisher noch nicht eindeutig lösen konnten. Es sei an die Formulierung eines kettenförmigen und eines cyclischen Peroxydes des Chloroprens (Bild 3) erinnert. Die kettenförmige Formel ist wahrscheinlich dem von Herrn Dr. Jockusch durch Fällung erhaltenen Peroxyd zuzuschreiben. Das cyclische Chloroprenperoxyd, für das man einen Siedepunkt von etwa 130-140° schätzen kann, könnte evtl., wenn auch in geringen Anteilen, bei der Destillation von monomerem Chloropren mitgerissen werden. Bisher haben wir bei sehr sorgfältigen Destillationen, die ohne Chlorürlösung mit, und in einem Falle sogar ohne Phenyl-b-naphtylamin durchgeführt wurden, keinen Anhaltspunkt hierfür gefunden.

Bild 10g

Bild 10g und 10h.

Doppeltestkurvenpaar (Eisenzusatz) peroxydfreier Chloroprene, die durch Destillation mit Phenyl-b-naphtylamin (g) u. ohne jeden Zusatz (h) erhalten wurden.



sehen Sie ein Kurvenpaar von einer Chloropren-Destillation, die nur unter Zusatz von Phenyl- $\beta$ -naphthylamin unter reinem Stickstoff in Bild 10h ohne diesen Zusatz ausgeführt wurde. Das steile Ansteigen des Redox-Ansatzes (10g und 10h) rührt daher, dass noch eine geringe Menge von Eisen- $\text{II}$ -salz zugegeben wurde, wir also die Bedingungen unseres Testes verschärft haben. Die Fänge der Existenz eines flüchtigen Peroxydes hat deshalb Bedeutung, weil sie besondere Massnahmen bei der Destillation erforderlich machen würde, da trotz des Ausschlusses von molekularem Sauerstoff bei der Destillation ein peroxydhaltiges Chloropren übergehen könnte.

Auf jeden Fall ist durch unsere Versuche gezeigt, dass durch Destillation unter völligem Ausschluss von molekularem Sauerstoff ein praktisch peroxydfreies Chloropren hergestellt werden kann, und dass dieses peroxydfreie Chloropren sich bei der Polymerisation ebenso verhält, wie andere ungesättigte Verbindungen. Denn das peroxydfreie Chloropren gibt, wie z.B. das Butadien, unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation mit Reduktionsmitteln auch bei Zusatz aktivierender Eisenverbindungen keine oder nur eine geringe Polymerisation. Auf Zusatz von Peroxyden springt aber die Polymerisation in normaler Weise an. Es ist weiterhin gezeigt, dass peroxydhaltige Chloroprene, auch wenn sie sich bei der Prüfung im Doppeltest entsprechend ihrem Peroxydgehalt recht verschieden verhalten, mit einfachen Mitteln wieder in peroxydfreie Produkte übergeführt werden können, die im Doppeltest immer wieder dieselben, reproduzierbaren Ergebnisse liefern. Man darf also dem Chloropren gegenüber dem Butadien nur insofern eine Ausnahmestellung zuerkennen, als es eine wesentlich schnellere Bildung von Peroxyden mit molekularem Sauerstoff zeigt, auf die dann die eigenartige Polymerisation in solchen Ansätzen, die nur Reduktionsmittel enthalten, zurückgeführt werden muss.

Wir haben schon eine grössere Zahl von peroxydfreien Chloroprenproben hergestellt und geprüft und dabei festgestellt, dass die erhaltenen Kurven eine grosse Gleichmässigkeit aufweisen und nur recht geringe Schwankungen auftreten. Sowie aber molekularer Sauerstoff, wenn auch in sehr geringen Mengen, aufgenommen wird, zeigt der Reduktionsmittel-Ansatz (ohne Benzoylperoxyd) die Anwesenheit von Chloroprenperoxyd an. Wir sind deshalb wohl berechtigt, anzunehmen, dass die bisher so häufig beobachteten Schwankungen beim Anspringen solcher Polymerisationen, die nur mit Reduktionsmitteln angeregt werden, auf die Anwesenheit von wechselnden Mengen von Chloroprenperoxyden zurückgeführt werden müssen

und können nun mit Recht behaupten, dass Chloroprenperoxyde diejenigen Verunreinigungen des Chloroprens darstellen, die die starken Schwankungen im Ablauf der Polymerisationsansätze verursachen. Der lekulare Sauerstoff ist also der schlimmste Feind bei der Herstellung eines gleichmässigen Chloroprens.

Die bisherigen Aussagen sind im Wesentlichen qualitativer Natur. Es dürfte sehr schwierig sein, in Polymerisationsansätzen die anwesenden Mengen an Peroxyd quantitativ zu erkennen; trotzdem ist dies eines unserer nächsten Ziele. Wir können aber schon mit Sicherheit sagen, dass Sauerstoffmengen von etwa 0,001 bis 0,01 %, bezogen auf Chloropren, sich bei der Polymerisation deutlich bemerkbar machen und im Doppeltest völlig eindeutig erkannt werden können. Es soll aber nicht verkannt werden, dass der Schluss auf die Anwesenheit von Chloroprenperoxyden aus Polymerisationsversuchen zwar ein recht sicherer, aber immerhin ein indirekter ist. Aus all diesen Gründen muss es das Bestreben sein, die Chloroprenperoxyde durch andere Methoden als durch ihre polymerisationsauslösende Wirkung nachzuweisen, und wenn möglich auf der Grundlage eines solchen Nachweises eine quantitative Bestimmung auszuarbeiten.

#### V.) Der chemische Nachweis der Chloroprenperoxyde.

Beim chemischen Nachweis der Chloroprenperoxyde scheidet man diejenigen Methoden aus, bei denen die Gegenwart ungesättigter Verbindungen stört, oder die zugrunde liegende Umsetzung nicht eindeutig läuft. Dazu gehören z.B. die Bestimmungsmethoden mit Jodwasserstoff. In Bild 11

Bild 11.

#### Chemischer Nachweis des Chloroprenperoxyds.

- 1.) Benzidin - Eisen  
Nachweisbarkeitsgrenze : 1 mg O<sub>2</sub> in 100 g Chloropren.
- 2.) Eisenrhodanid.  
Quantitative Bestimmung möglich.
- 3.) Metallisches Quecksilber.
- 4.) Pyrogallol und Phenyl-β-naphtylamin.

sind die Methoden verzeichnet, die wir bisher beim Nachweis der Chloroprenperoxyde angewandt haben.

1.) Eine schwach salzsaure wässrige Lösung von reinem Benzidin gibt auf Zusatz katalytischer Mengen von Ferroammonsulfat mit Peroxyden gelbe bis tiefviolette Färbungen. Das Reagens, das schon von Wieland zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd und Diäthylperoxyd angewandt wurde, ist gegen Luftsauerstoff nicht empfindlich und kann ohne Veränderung tagelang an der Luft aufbewahrt werden. Wasserstoffsuperoxyd kann in 0,01 % igen Lösungen sicher nachgewiesen werden; die auftretende Färbung kann mit Benzol nicht ausgeschüttelt werden. Benzoylperoxyd in Benzol lässt sich sicher bis etwa 0,1% nachweisen; eigenartiger Weise löst sich die auftretende Farbe im Benzol. Ascaridol, dessen ringförmige Peroxydstruktur etwa derjenigen des Chloroprenperoxyds entspricht, liefert in benzolischer Lösung Färbungen, die denen des Chloroprenperoxyds recht nahe kommen; in beiden Fällen verteilen sich die Färbungen zwischen der wässrigen und der organischen Phase. Peroxydfreies Chloropren gibt bei der Benzidin-Prüfung keine Farbe. Lassen wir in die Versuchsvorrichtung, die 100 ccm Benzidinlösung und 100 ccm peroxydfreies Chloropren enthält, und über längere Zeit völlig farblos ist, 5 ccm Luft eintreten, so tritt in der Kälte nach wenigen Stunden, in der Wärme früher, eine schwache, aber sehr deutliche Gelbfärbung auf. Wir können also etwa 1 mg Sauerstoff auf 100 g Chloropren, d.h. also 0,001% noch sicher nachweisen. Die Prüfung mit Benzidin-Eisen geht mit der Prüfung der Polymerisation eindeutig parallel. Die Empfindlichkeit beider Prüfungen scheint etwa in derselben Grössenordnung zu liegen. Leider eignet sich die Benzidin-Prüfung nicht zu einer quantitativen Bestimmung, auch nicht auf colorimetrischem Wege.

2.) Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei der Prüfung auf Peroxyde mit Hilfe von wässrigen, schwefelsauren Lösungen von Ferroammonsulfat und Rhodanammon. Da solche Lösungen, auch wenn sie mit grosser Sorgfalt hergestellt werden, Spuren von dreiwertigem Eisen enthalten, zeigen sie eine schwache Rosafärbung. Die in der Literatur angegebenen Reduktionsmittel, wie Eisendraht oder Zinnchlorür, ebenso Rongalit, reduzieren zwar das dreiwertige Eisen zu zweiwertigem und geben dadurch farblose Lösungen. Gleichzeitig wird aber Rhodanwasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert. Dieser Schwefelwasserstoff stört den Nachweis von Peroxyden dadurch, dass er entweder mit diesen reagiert oder dreiwertiges Eisen zu zweiwertigem reduziert und dadurch die Empfindlichkeit der Reaktion stark abstumpft. Mit Titan-3-chlorid-Lösun-

gen gelingt dagegen unter gewissen Vorsichtsmassnahmen die einwandfreie Entfärbung der Eisen-Rhodanid-Lösungen. Die erhaltenen farbigen Lösungen müssen aber sehr sorgsam unter Luftausschluss gehandhabt werden; ihre Empfindlichkeit auf Peroxyde entspricht etwa derjenigen Benzidinlösungen. Der Nachweis der Chloroprenperoxyde ist mit ihrer Hilfe bisher qualitativ eindeutig gelungen. Wir hoffen, durch Titration des dreiwertigen Eisens mit Titan-3-chlorid-Lösungen auch zu einer quantitativen Bestimmung zu gelangen.

3.) Eine weitere Reaktion auf Peroxyde ist diejenige mit metallischem Quecksilber. Es bildet sich schwarz gefärbtes Quecksilber-1-peroxyd, das bei stark peroxydhaltigem Chloropren sehr deutlich in Erscheinung tritt. Doch ist die Reaktion wesentlich unempfindlicher als der Benzidin-Nachweis.

4.) Es ist eine bekannte Erscheinung, dass mit Pyrogallol oder Phenyl-b-naphtylamin stabilisiertes monomeres Chloropren eine gelbbis dunkelbraune Färbung zeigt. Peroxydfreies Chloropren zeigt diese Verfärbung nicht. Wird dagegen ein mit Pyrogallol stabilisiertes, peroxydfreies Chloropren an die freie Luft gesetzt, so setzt nach einiger Zeit die Verfärbung ein, die dann fortgesetzt zunimmt und offensichtlich auf der Bildung von Purpuroxyd beruht. Zum quantitativen Nachweis der Peroxyde ist die Reaktion nicht geeignet, da sie wesentlich unempfindlicher ist als der Nachweis mit Benzidin-Eisen oder die Polymerisation. Pyrogallol und Phenyl-b-naphtylamin sind Antioxydantien. Wir haben festgestellt, dass diese Stoffe die rasante Autoxydation von monomeren Chloropren stark verlangsamen. Dies gilt auch für Polymeren-Emulsionen, die noch geringe Mengen monomeres Chloropren enthalten. Eine völlig monomerenfreie Polymeren-chloropren-Emulsion nimmt nur wenig molekularen Sauerstoff auf, während die monomerenhaltige dagegen recht beträchtlich. Ein Zusatz von Phenyl-b-naphtylamin, wie er üblicher Weise für die Stabilisierung angewandt wird, drängt die Autoxydation der monomerenhaltigen Emulsion zurück und bringt sie aber nicht zum Stillstand. Es ist wohl kein Zufall, dass der Pyrogallol und Phenyl-b-naphtylamin, die zwar auch bei anderen Monomeren als Inhibitoren der Polymerisation angewandt werden, beim Chloropren die best wirksamen Stabilisatoren darstellen. Stabilisatoren des Chloroprens müssen nämlich eine doppelte Funktion ausüben: Einmal müssen sie die Bildung der Chloroprenperoxyde unterbinden oder verlangsamen, ausserdem aber die Polymerisation verhindern. Es dürfte möglich sein

anwand- auf Grund dieser Erkenntnis neue Stabilisatoren oder Stabilisierungssysteme zu finden. Da Stabilisatoren wie Pyrogallol oder Phenyl-naphthylamin durch die Peroxyde des Chloroprens angegriffen werden haben man kann ihre Zerstörung an den auftretenden Verfärbungen erkennen, ihren so wird ihre Wirkung eine zeitlich begrenzte sein. Wohl aus diesem Titru Grunde ist es notwendig, bei längerer Lagerung von monomerem Chloropren die eingesetzten Stabilisatoren immer wieder zu ergänzen. Wir haben die Absicht, noch eine Reihe von Peroxydreaktionen zu überprüfen, nicht nur, um weitere Beweise für die Existenz der Chloroprenperoxyde zu liefern, sondern um eine möglichst einfache, sei es auch nur halbquantitative Methode zur Bestimmung des Peroxydgehaltes von Chloropren, die sich für den Betrieb eignet, auszuarbeiten.

BAG Target

VI.) Zusammenfassung und Ausblick.

3413 22/19

Chloropren bildet mit molekularem Sauerstoff Peroxyde. Es werden den Bedingungen angegeben, unter denen die Herstellung von peroxydfreiem Chloropren gelingt. Ferner wurden Prüfmethode ausgearbeitet, durch die ein Gehalt an Peroxyden bei der Polymerisation nachgewiesen werden kann. Peroxydfreies Chloropren polymerisiert in Emulsion in Versuchsansätzen, die nur Reduktionsmittel enthalten, bei sorgfältigem Ausschluss von Luftsauerstoff nicht oder nur in sehr geringem Ausmasse. In Versuchsansätzen, die sowohl Reduktionsmittel als auch Oxydationsmittel enthalten, polymerisiert peroxydfreies Chloropren völlig normal, wie auch andere ungesättigte Verbindungen, z.B. Butadien. Damit ist die Ausnahmestellung, die das Chloropren gegenüber anderen monomeren Verbindungen bei der Anregung der Polymerisation zeigte, auf die Anwesenheit von Chloroprenperoxyden zurückgeführt. Chloroprenperoxyde spielen bei der durch Zusatz von Reduktionsmitteln ausgelösten Emulsionspolymerisation dieselbe Rolle wie zugefügte Peroxyde bei der Redoxpolymerisation anderer ungesättigter Verbindungen. Der Einfluss der durch Autoxydation gebildeten Chloroprenperoxyde auf die Polymerisation des Chloroprens ist sehr gross; schon 0.001-0.01% Sauerstoff machen sich stark bemerkbar. Es ist auch gelungen, die Peroxyde des Chloroprens mit empfindlichen chemischen Reaktionen nachzuweisen; eine quantitative Bestimmungsmethode befindet sich in Ausarbeitung. Es ist zu erwarten, dass durch genaue Kontrolle des Peroxydgehaltes eine der Quellen der Ungleichmässigkeit, die bei der technischen Polymerisation des Chloroprens auftritt, beseitigt werden kann. Die Herstellung peroxydfreien Chloroprens und die vollständige Ausschaltung des molekularen

ren Sauerstoffs gibt uns die sichere Grundlage, auf der die Rolle bisher bekannten und evtl. noch unbekannter Verunreinigungen des Chloroprens untersucht werden kann.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass Chloroprenperoxyde einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymerisate ausüben. Wir haben deshalb die Absicht, peroxydfreies Chloropren in grösseren Ansätzen unter völligem Ausschluss von molekularem Sauerstoff in Lösung zu polymerisieren, aufzuarbeiten und zur Prüfung zu bringen.

W.

W. Kern,

Angefertigt ..... Exemplare

Abteilung: Z. H. - Labor.

Verteilt an Zentral-Archiv Expl.

Betreff: Wort systemisch  
(Polysyllabischer und dem größten  
Bruchteil)

insges. .... Expl.

Patent Nr. ....

Bericht de 6 Herrn Prof. Dr. Groffmann  
vom 16. Juni 1943

Gesehen vom Abteilungsleiter Prof. Dr. Groffmann

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lehmann

BAG Target

8413 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

| Empfänger      | Empfangen    | Weiter-gegeben | Unterschrift |
|----------------|--------------|----------------|--------------|
| Dr. Blümmel    | 21.4.43      | 30.4.43        | Blümmel      |
| Dr. Linn       | 14.5.43      | 18.5.43        | Linn         |
| Dr. Meckert    | 1.6.43       | 2.6.43         | Me           |
| Dr. Langbein   | 3.6.43       | 9.6.43         | L            |
| Dr. Sachlau    | 10.6.43      | 12.6.43        | S            |
| Dr. Rüsse      | 15.6.43      | 16.6.43        | Rüsse        |
| Dr. Wiscodenus | 17.6.43      | 25.6.43        | W            |
| Dr. Hendschel  | 26.6.43      | 1.7.43         | H            |
| Dr. Schülke    | 7.7.43       | 6.7.43         | S            |
| Dr. F. G. Zahn | 7.7.43       | 6.8.43         | Z            |
| Dr. Kahler     | 7.8.43       | 14.8.          | K            |
| Dr. Hoog       | 4. AUG. 1943 | 25.8.43        | H            |
| Dr. Kilschen   | 25.8.43      | 25/8.43        | Kilschen     |
| Dr. Maennchen  | 26.8.43      | 3.9.43         | Maennchen    |

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 23.3.43 registr. u. Nr. 11288

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

| <u>Kempfinger:</u> | <u>Kempfinger:</u> | <u>Weber-</u><br><u>gegeben:</u> | <u>Unterschrift:</u> |
|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------|
| Dr. Rothweiler     | 27. 9. 43          | 29. 9. 43                        | Rothweiler           |
| Dr. Roggerl        | 6. 9. 43           | 9. 9. 43                         | Egger.               |
| Dr. Korb           | 11. 9. 43          | 13. 9. 43                        | E. Korb              |
| Dr. Larbig         | 30. 9. 43          | 2. 10. 43                        | Larbig               |
| Dr. Podsilus       | 13. 9. 43          | 13. 9. 43                        | Podsilus             |
| Dr. Birnborn       |                    | 23. 9. 43                        | Birnborn             |
| Dr. Bereser        | 24. 9.             | 27. 9. 43                        | Bereser              |
| Dr. Schöring       | 11. 10. 43         | 13. 10.                          | Schöring             |
| Dr. Greune         | 15. 10. 43         | 27. 10. 43                       | Greune               |
| Dr. Graw           | 29. 10. 43         | 9. 11.                           | Graw                 |
| F. G. Offenbach    | 5. 11. 43          | 9. 11. 43                        | Offenbach            |
| Dr. Thiel          | 20. 11. 43         | 24. 11.                          | Thiel                |

Ffm.-Höchst, 16. Januar 1943.Kr.

5. Polyamidbesprechung

am 30. Okt. 1942

Referat VII / 5

DAU

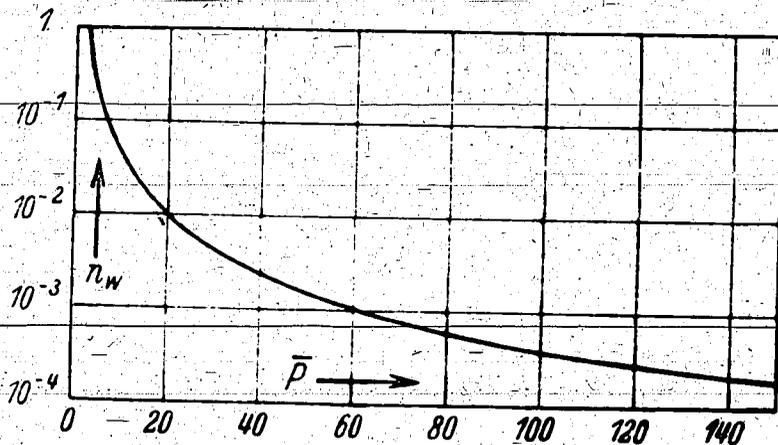
8413

Target

22/19

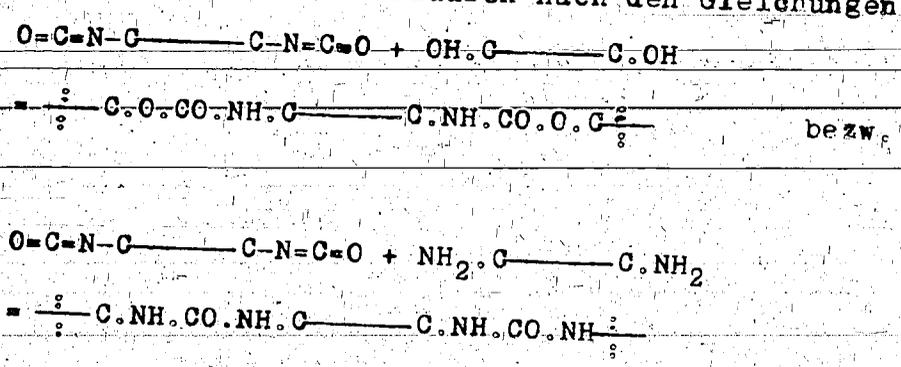
Ueber Hestamide (Polyurethane nach dem Höchster Verfahren).

Es wurde schon frühzeitig von amerikanischen Autoren erkannt, dass bei Polykondensationen, die unter Abspaltung kleiner Moleküle verlaufen, sich zwischen dem Polykondensat und den abgespaltenen kleinen Molekülen, z.B. Wasser, ein Gleichgewicht einstellt. Aus der Kinetischen Untersuchung der Polyesterbildung ergab sich, dass schon relativ kleine Mengen des im Ansatz verbleibenden Wassers sich recht ungünstig auf die erreichbare Höhe des Durchschnittspolymerisationsgrades auswirken. Das beigegebene Diagramm, in dem Durchschnittspolymerisationsgrade  $\bar{P}$  und das im Ansatz verbleibende Wasser als Koordinaten gewählt sind, zeigt deutlich die zwischen dem Wassergehalt ( $n_w$  in Mol) und dem Durchschnittspolymerisationsgrad bestehenden Beziehungen.



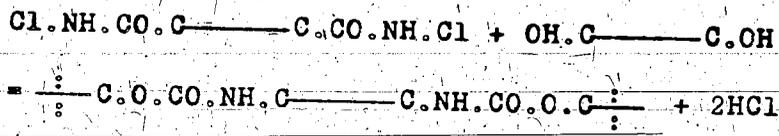
Beziehung zwischen Wassergehalt ( $n_w$ ) und mittlerem Polymerisationsgrad bei Polyestern

Ausgehend von diesen Erkenntnissen bei der Abspaltungspolykondensation war zu erwarten, dass bei Polykondensationen, die ohne Abspaltung kleiner Moleküle erfolgt, die Erreichung höherer Durchschnittspolymerisationsgrade möglich sein müsse. Ein Weg zur Erreichung dieses Ziels schien in der Durchführung reiner Anlagerungspolykondensationen gegeben zu sein. Hierfür kamen also bifunktionelle Verbindungen in Frage, die sich durch Anlagerung mit anderen bifunktionellen Komponenten unter Molekülvergrößerung vereinigen lassen. Als technisch möglich zeichnet sich ab die Verwendung von Diisocyanaten, Diisocyanatololonen und Verbindungen, die zwischendurch Aethylenoxydgruppierungen enthalten. Wir bearbeiteten in Höchstdorfer vornehmlich die Polykondensation zwischen aliphatischen Diisocyanaten und Diolen bzw. Diaminen, die zu den technisch interessantesten Polyurethanen bzw. den weniger interessanten Polyharnstoffen führt. Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:



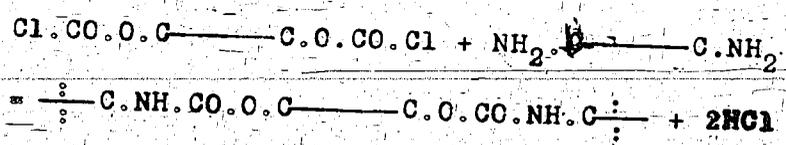
Unabhängig von unseren Arbeiten hatte auch Leverkusen dieses Arbeitsgebiet aufgenommen, was sich aus Mitteilungen von Leverkusen und Höchstdorfer anlässlich der 20. Sitzung der Kuko im Oktober 1937 herausstellte. Diese Arbeiten fanden ihren Niederschlag in der Anmeldung J. 59 592 IVc/120, für die Leverkusen und Höchstdorfer als Erfinder zeichnen. Um Doppelarbeit zu vermeiden, haben wir in Höchstdorfer diesen Weg zur Herstellung von Polyurethanen nicht mehr weiterverfolgt. Die technische Ausgestaltung dieses Verfahrens, die zur Herstellung der Produkte Igamid U und UL führte, erfolgte durch Leverkusen.

Später wurde von uns im Zusammenhang mit anderen Arbeiten ein weiterer Weg zur Herstellung von Polyurethanen verfolgt, der in der Umsetzung von N-N'-Dichlordicarbonsäurediamiden mit Diolen bei Gegenwart von säurebindenden Mitteln gegeben war. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



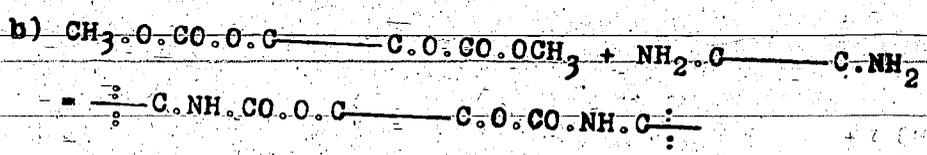
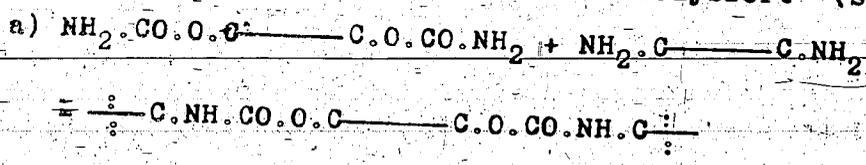
Die Herstellung der N-N-Dichloramide gelang durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Dicarbonamide, z.B. Adipinsäurediamid. Auch der Umsatz dieser Produkte mit Diolen liess sich durchführen. Von einer Weiterverfolgung dieses Weges, der zum Teil unter Patentschutz gestellt ist (s. Anmeldung J. 68 193 IVc/12q), wurde jedoch Abstand genommen, da sich herausstellte, dass bei der Herstellung grösserer Mengen dieser N-N-Diamide Explosionen auftreten können, deren Ursache (Chlorstickstoffbildung?) nicht restlos geklärt werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Polyurethane liegt in dem Umsatz von Dichlorkohlensäureestern von Diolen mit Diaminen bei Gegenwart von säurebindenden Mitteln. Diese Reaktion, die im Falle der Monourethanbildung glatt verläuft, sollte nun allerdings, da sie unter Abspaltung von Salzsäure und ausserdem noch in heterogenem Medium erfolgt, nach den oben diskutierten theoretischen Vorstellungen nicht so ohne weiteres zu brauchbaren, genügend hochmolekularen Produkten führen. Es ist uns jedoch wider Erwarten gelungen, dieses Verfahren technisch zu gestalten. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die Ergebnisse zu diesen Arbeiten wurden in den Anmeldungen J. 68 699 IVc/39c und J. 73 938 IVc/39c niedergelegt.

Zwei andere Möglichkeiten, Polyurethane herzustellen, bestehen darin, dass man die einfachen Bisurethane von Diolen mit Diaminen unamidiert (s. Gleichung a), oder dass man die Kohlensäureester von Diolen mit niedrigmolekularem Alkohol mit Diaminen aminolysiert (s. Gleichung b)



Diese Verfahren sind in unserer Anmeldung J. 69 224 IVc/39c niedergelegt. Das Verfahren der Umamidierung von Bisurethanen ist durch das F.P. 874 876 der Phrix vorweggenommen.

Von all den genannten Verfahren hat sich nur der Umsatz von Bischlorkohlensäureestern aus Diolen und Diaminen nach einer Schotten-Baumann'schen Reaktion technisch durchführbar erwiesen, und es soll in Folgendem über die Polyurethane, die nach diesem Verfahren herstellbar sind, sowie deren Vorprodukte berichtet werden. Um Verwechslungen der Polyurethane, die nach dem Höchster Verfahren hergestellt sind, mit solchen, die nach dem Diisocyanat-Verfahren von Le-Hö hergestellt sind, zu vermeiden, wollen wir in Zukunft die Höchster Produkte als »Hostamide« I.G.-intern bezeichnen.

### Hostamid-Verfahren.

Die Umsetzung der Dichlorkohlensäureester von Diolen mit Diaminen kann so vorgenommen werden, dass man einen Ueberschuss des Diamins mit dem Dichlorkohlensäureester zur Umsetzung bringt, wobei das überschüssige Diamin dann zur Bindung der Salzsäure dient. In solchen Fällen wird man zweckmässig bei Gegenwart eines organischen Lösungsmittels arbeiten. Technisch kommt dieses Verfahren jedoch nicht in Frage, da eine Regenerierung des Diamins aus dem Diaminsalz notwendig wäre, sondern man arbeitet prinzipiell so, dass man zur Salzsäurebindung Alkali verwendet. Man lässt also zu einer wässrigen Suspension der Dichlorkohlensäureester ein Mol Diamin und die benötigte Menge Lauge unter kräftigem Rühren zulaufen, wobei dann das Polyurethan sich in feinverteilter, fester Form abscheidet. In den meisten Fällen genügt zur feinen Verteilung des Dichlorkohlensäureesters in Wasser eine kräftige Rührung. Es kann aber auch zweckmässig sein, bei Gegenwart eines Emulgier- bzw. Dispergiermittels zu arbeiten. Weiter hat sich als sehr vorteilhaft herausgestellt, den Dichlorkohlensäureester mit einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, zu verdünnen und diese in Wasser dispergierte Lösung gleichzeitig mit den Diaminen und der Lauge, wie oben angegeben, zur Umsetzung zu bringen. Verwendet man ein nicht wasserlösliches Diamin, so ist es zweckmässig, auch das Diamin in den genannten organischen Lösungsmitteln gelöst zum Einsatz zu bringen.

Nach Beendigung der Reaktion wird noch eine gewisse Zeit auf höhere Temperatur erhitzt und unter dauerndem Rühren dann das angewandte Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleibt die wässrige Suspension des Hostamids, die durch Filtrieren, Waschen und Trocknen aufgearbeitet wird. Man erhält so die Hostamide in Form von lockeren Pulvern. Für die Weiterverarbeitung nach dem Spritzguss-Verfahren oder einem Spinprozess ist es zweckmässig, die Produkte noch zu verdichten, was entweder durch Tablettieren, oder durch kurzzeitiges Heissverwalzen bis zur Flockenform geschehen kann. Zur Herstellung von Giessfolien ist eine weitere Verdichtung des Materials nicht notwendig, da gerade die feinverteilte Form sich für die Herstellung von Lösungen besonders eignet. Da der Umsatz der Dichlorkohlensäureester im wässrig-alkalischen Medium mit den Diaminen fast momentan eintritt, kann dieses Verfahren zur Herstellung der Hostamide sehr leicht kontinuierlich durchgeführt werden. Die Gestaltung geeigneter apparativer Anordnungen ist in Angriff genommen.

#### Vorprodukte.

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Hostamide sind prinzipiell alle Diamine, sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche, geeignet, ferner die Dichlorkohlensäureester aller Diole. Es muss nur streng darauf geachtet werden, dass die Produkte, besonders die Diamine, einen hohen Reinheitsgrad aufweisen, da sonst die Farbe und Stabilität der Produkte leiden. Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Polyamiden, wo ebenfalls an den Reinheitsgrad der Diamine sehr hohe Anforderungen gestellt werden müssen. Bei Beginn unserer Arbeiten zur Herstellung der Dichlorkohlensäureester von Diolen haben wir die Umsetzung mit Phosgen zunächst nur an solchen Diolen vorgenommen, bei denen zwischen den beiden Hydroxylgruppen mindestens 4 Kettenglieder (Kohlenstoff- bzw. Heteroatome) vorhanden sind, weil wir zunächst annahmen, dass bei kürzerkettigen Diolen das Phosgen unter Carbonatbildung und Ringschluss reagieren würde. Es hat sich aber in der Zwischenzeit herausgestellt, dass man auch bei 1.2-Diolen und 1.3-Diolen die Dichlorkohlensäureester herstellen kann. Der Umsatz der Diole mit Phosgen kann nach verschiedenen Verfahren vorgenommen werden. Man kann flüssiges Phosgen vorlegen und die Diole zugeben, man kann auch die Diole durch Eingasen von Phosgen in die

Dichlorkohlensäureester umwandeln. Diese Verfahren lassen sich auch, wie festgestellt, sehr leicht kontinuierlich gestalten. Dichlorkohlensäureester fallen im allgemeinen bereits in einem ausserordentlich hohen Reinheitsgrad an und können in der Regel ohne weitere Destillation für die Herstellung der Hostamide eingesetzt werden, wenn das angewandte Diol einen entsprechenden Reinheitsgrad hatte. In einigen Fällen ist es notwendig, die Produkte lediglich mit Wasser zu waschen und mit Aktivtonen zu behandeln, um für die Umsetzung brauchbare Ausgangsmaterialien zu erhalten. Gewisse Schwierigkeiten bestehen noch in der Herstellung der Dichlorkohlensäureester der 1.3-Diole, bei denen es bis jetzt noch nicht gelungen ist, Produkte herzustellen, die ohne Destillation genügend rein sind, da hier immer noch Nebenprodukte, wie Carbonat und Monochlorkohlensäureester, vorhanden sind (die Feststellung, dass auch 1.2- und 1.3-Diole in Dichlorkohlensäureester übergeführt werden können, ist unabhängig von den Höchster Arbeiten, aber zeitlich später, auch in Urdingen getroffen worden). Wir haben für die Herstellung der Dichlorkohlensäureester Patentschutz beantragt (Anmeldung J. 68 687 IVd/120). Nach dem bisherigen Verlauf des Erteilungsverfahrens erscheint es jedoch fraglich, ob das Verfahren patentfähig ist, da über die Herstellung der Monochlorkohlensäureester schon sehr viel bekannt ist.

Einige Hostamidtypen.

Wir haben zunächst die Hauptarbeit auf die Herstellung eines Hostamids auf Basis von 1.4-Butandiol und 1.6-Hexamethyldiamin verwandt. Die Herstellung des Dichlorkohlensäureesters des 1.4-Butandiols verläuft glatt mit nahezu quantitativer Ausbeute, wobei unter Verwendung eines technisch destillierten 1.4-Butandiols ein Produkt anfällt, das ohne weitere Reinigung zur Synthese eingesetzt werden kann. Das Hexamethyldiamin muss sehr rein sein; es genügt aber die Anforderungen, die an das Produkt zur Herstellung der Igamide gestellt werden. Durch genaue Festlegung der Umsatzbedingungen (Konzentrationen, Temperaturen und Zeit) ist es gelungen, Polyurethane dieses Typs von K-Werten zwischen 60 und 70 zu erhalten. Aus gewissen Erwägungen heraus haben wir 10% des Hexamethyldiamins durch Aethylendiamin ersetzt. Dieses Hostamid 10/ haben wir ausprüfен lassen für Spritzgusszwecke und für die Herstellung von Seide. Wie bereits oben erwähnt, führt man das Produkt für Spritzgusszwecke entweder in Tabletten oder in

Die Walzflocken über. Die im Vergleich zum Igamid U erhaltenen Werte sind aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Hostamid 10/90 für Spritzguss

|                                                | <u>Hostamid 10/90</u> | <u>Igamid U (Le)</u>  |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| K-Wert                                         | 60-64                 | 62                    |
| Spritzgusstemperatur                           | ca. 140°              | ca. 150°              |
| Vikat-Zahl                                     | 150                   | 170                   |
| Schlagbiegefestigkeit<br>cm kg/cm <sup>2</sup> | 116                   | 134                   |
| Biegefestigkeit kg/cm <sup>2</sup>             | 639                   | 600                   |
| Kugeldruckhärte (10 sec.)                      | 567                   | 750                   |
| Spez. Leitf.                                   | ca. 10 <sup>-15</sup> | ca. 10 <sup>-14</sup> |

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Hostamid 10/90, wie sich aus der Vikatzahl ergibt, gegenüber dem Igamid U etwas weicher ist. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, dass das Igamid U polymer einheitlicher ist als Hostamid 10/90, eine Tatsache, die für verschiedene Verwendungszwecke von Vorteil, für andere aber auch von Nachteil sein kann. In der gleichen Richtung liegen die Unterschiede hinsichtlich des Schmelzpunktes, der bei Igamid U bei ca. 185° liegt, während Hostamid 10/90 zwischen 170-180° schmilzt.

Bei der Durchführung von Spinnversuchen, die zusammen mit der Aceta vorgenommen wurden, hat sich auch beim Hostamid die höhere Temperaturempfindlichkeit der Polyurethane gegenüber den Polyamiden herausgestellt, sodass es nicht sehr ratsam ist, die Polyurethane auf der Dupont-Apparatur zu verspinnen, da hier immerhin eine grössere Substanzmenge längere Zeit auf Schmelztemperatur gehalten werden muss. Die Verspinnung auf der Bandspinnmaschine liess sich jedoch mit Hostamid durchführen, da hier die thermische Beanspruchung eine relativ kurzzeitige ist. Für die laboratoriumsmässige Ausprüfung müssen zunächst nach dem Spritzgussverfahren Abschnitte des profiliertem Spinnbandes hergestellt werden, die dann in den Spinnkopf eingesetzt und versponnen werden. Es zeigte sich aber auch bei den Hostamiden, dass die Verspinnung der Polyurethane gegenüber den Polyamiden prinzipielle Schwierigkeiten aufweist, indem nämlich auf der Spule eine Nachlängung erfolgt, die eine längere Durchführung des Spinnprozesses technisch nicht zulässt. Auch die Nachbehandlung der ersponnenen Seide mit warmem Wasser vor dem Spulen bringt zwar

eine gewisse Erleichterung, beseitigt die bestehenden Schwierigkeiten jedoch nicht befriedigend. Besonders nachteilig wirkt sich aus, dass diese Wassernachbehandlung einen Abfall der Festigkeitswerte mit sich bringt. Unter Verwendung von Hostamid 10/90 konnte eine Seide ersponnen werden, die reckbar war. Prinzipiell ist hier zu sagen, dass es möglich sein müsste, durch Einstellung geeigneter Kombinationen das Nachlängen der Polyurethanseide zu verhindern. Derartige Arbeiten, die wohl langwierig sein dürften, werden nach Aufbau einer Versuchsspannapparatur in Höchst in Angriff genommen werden. Das Nachlängen der Seide stört jedoch nicht bei der Herstellung von Fasern. Nach Fertigstellung eines Aggregates einschliesslich Trockenschrank in HÖ sollen diesbezügliche Versuche in Premnitz aufgenommen werden, wobei wir zunächst daran denken, Walzflocken einzusetzen. Auch sollen dann die Produkte bei der Bortherstellung geprüft werden.

Zu  
bi  
ma  
st  
re  
li  
Ge  
Be  
  
Zu  
we  
1)

Für die Ausprüfung als Lederersatz haben wir zunächst eine Kombination aus 90% Hexamethylendiamin und 10% Aethylendiamin mit dem Dichlorkohlensäureestergemisch aus 50% 1.4-Butandiol und 50% Methyladipol hergestellt. Dieses Hostamid UL 10/90 gleicht in grossen Zügen dem Igamid UL von Le. Es lässt sich auf der Mischwalze bei 100° gut verwalzen ohne zu kleben, wobei ohne Schwierigkeiten Weichmacher und Pigmente zugesetzt werden können. Das Verpressen d Mischungen bereitet bei 150° keine Schwierigkeiten. Bei den gereckten Platten liegen die Festigkeiten in der gleichen Höhe wie bei Igamid UL. Auch die Kältefestigkeit liegt in der Grössenordnung derjenigen von UL. Es muss jedoch hier gesagt werden, dass die Kältefestigkeit der Polyurethanleder, ebensowenig wie die der Polyanleder, den Ansprüchen, die man an einen Lederersatz stellen muss, genügt. Auch hier muss zur Auffindung neuer verbesserter Kombinationen noch erhebliche Arbeit geleistet werden. Die Arbeiten der nächsten Zeit dürften vor allem in Richtung der Verwendung von Komponenten liegen, deren Kette durch Sauerstoffatome unterbrochen ist, da hier gute Effekte hinsichtlich der Kältebeständigkeit beobachtet wurden. Da es möglich ist, sowohl sauerstoffunterbrochene Diamine einzusetzen, die bekanntlich sich nicht in Diisocyanate überführen lassen, und da auch die Möglichkeit gegeben ist, sauerstoffunterbrochene Diöle in die Dichlorkohlensäureester überzuführen ergeben sich hier günstige Aussichten.

2)  
  
3)  
  
4)  
  
5)

Folien.

Zur Herstellung von Giessfolien dürften sich die Hostamide nach den bisherigen Vorversuchen ebenfalls mit Vorteil verwenden lassen, ~~er~~ man auch hier durch Einsatz von Komponenten, besonders mit Sauerstoffunterbrechungen, Löslichkeiten in solchen Lösungsmitteln erreichen kann, die bei der Folienherstellung erwünscht sind. Bekanntlich will man ja die Verwendung von Tetrachloräthan auf diesem Gebiet, wegen dessen unangenehmen Eigenschaften, vermeiden. Die Bemusterung verschiedener Produkte an Wo-Fi ist vorgesehen.

Zusammenfassend soll über das Hostamid-Verfahren Folgendes gesagt werden:

- 1). Das Verfahren nutzt die teure Komponente Diamin sehr weitgehend aus, im Gegensatz zum Diisocyanatverfahren, wo aus der teuren Komponente Diamin mit Verlusten das Diisocyanat herzustellen ist.
- 2). Die Herstellung der Dichlorkohlensäureester verläuft mit nahezu quantitativen Ausbeuten und liefert in den allermeisten Fällen so reine Produkte, dass eine weitere Destillation nicht mehr notwendig ist.
- 3). Das Hostamid-Verfahren lässt Variationen in den Komponenten zu, die nach dem Diisocyanatverfahren nicht möglich sind, besonders können bifunktionelle Komponenten mit Carboxyl-, Aminosäure-, Betain-, Carbonamid- und Sulfamidresten zu interessanten Produkten führen.
- 4). Das Verfahren lässt sich leicht kontinuierlich gestalten, und es dürfte unserer Ansicht nach gestehpreismässig recht günstig zu beurteilen sein.
- 5). Inwieweit für die verschiedenen Verwendungszwecke Produkte nach dem Hostamid- bzw. Diisocyanat-Verfahren besser geeignet sind, muss die genauere Bearbeitung der grossen Variationsmöglichkeiten, die in den Verfahren liegen, ergeben.

*W. R. R.*

FAARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT (MAIN)-HÖCHST

DAU a g t

3413 22/19

Zusammenstellung der in Höchst bearbeiteten Hostamid-Typen.

| Lfd. Nr. | Ausgangsmaterial<br>A m i n                           | Di o l                    | Aussehen             | K-Wert | Erwei-<br>chungs-<br>punkt | Bemerkungen                   |
|----------|-------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-------------------------------|
| 1.       | Aethylendiamin                                        | 1.4-Butandiol             | körnig               | 31,6   | 220°                       |                               |
| 2.       | 1.4-Tetramethylen-<br>diamin                          | 1.4-Butandiol             | pulverig             | -      | 197-199                    |                               |
| 3.       | Tetramethylendiamin                                   | 1.6-Hexandiol             | pulverig             | 35     | 180-185°                   |                               |
| 4.       | 1.4-Tetramethylen-<br>diamin                          | 2.5-Hexandiol             | faserig              | -      | 180-184°                   |                               |
| 5.       | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin                           | 1.4-Butandiol             | flockig              | 73     | 175-180°                   | Spritaguss<br>Kunstseide      |
| 6.       | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin                           | 2.5-Pentandiol            | hornartig,<br>spröde | 54,4   | 98-106°                    |                               |
| 7.       | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin                           | 2.5-Pentandiol<br>(dest.) | wachsar-<br>tig      | < 20   | -                          |                               |
| 8.       | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin                           | 2.5-Hexandiol<br>(roh)    | hornartig,<br>spröde | 41,2   | 96-104°                    |                               |
| 9.       | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin                           | 1.6-Methyl-<br>adipol     | pulverig             | 61     | -                          | aus Lösungs-<br>mittel Folien |
| 10.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin                           | Diglykol                  | faserig              | 41     | ca. 170°                   |                               |
| 11.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin                           | Dioxydiäthyl-<br>sulfid   | pulverig             | 29     | ca. 170°                   |                               |
| 12.      | Diäthylentriamin                                      | 1.4-Butandiol             | pulverig             | ca. 30 | -                          | vernetzt                      |
| 13.      | 1.4-Butan- <i>g.g'</i> -<br>diaminodipropyl-<br>äther | 1.4-Butandiol             | fein<br>pulverig     | 48,6   | 94-98°                     |                               |
| 14.      | 1.5-Diamino-2.2.4-<br>trimethyl-pentan                | 1.4-Butandiol             | harzig,<br>spröde    | 39,4   | -                          |                               |

| Lfd. Nr. | Ausgangsmaterial<br>A m i n           | Di o l                                                                                 | Aussehen          | K-Wert | Erwei-<br>chungs-<br>punkt | Bemerkungen |
|----------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------|----------------------------|-------------|
| 15.      | Diamino-diphenyl-<br>methan           | 1.4-Butandiol                                                                          | pulverig          | 35     | -                          |             |
| 16.      | 4.4'-Diamino-di-<br>cyclohexyl-methan | 1.4-Butandiol                                                                          | pulverig          | 52     | ca. 200°                   |             |
| 17.      | p-Phenylendiamin                      | 1.4-Butandiol                                                                          | pulverig          | 50     | > 250°                     |             |
| 18.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin           | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% 2.5-<br>Pentandiol<br>(dest.)                     | fein-<br>pulverig | 22     | 155-165°                   |             |
| 19.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin           | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% 2.5-<br>Hexandiol                                 | körnig            | 26,9   | 158-165°                   |             |
| 20.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin           | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% Methyl-<br>adipol                                 | pulverig          | 55     | 170-180°                   | Kunstleder  |
| 21.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin           | 50 Mol% Methyl-<br>adipol<br>50 Mol% 2.5-<br>Pentandiol                                | körnig            | 20     | 90-95°                     | Giessfolien |
| 22.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin           | 50 Mol% Methyl-<br>adipol<br>50 Mol% 2.5-<br>hexandiol (roh)                           | körnig            | 27,5   | 90-98°                     |             |
| 23.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin           | 50 Mol% Methyl-<br>adipol<br>50 Mol% 2,5-<br>Hexandiol (dest)                          | zäh               | 44,3   | =                          | Giessfolien |
| 24.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin           | 33,3 Mol%<br>1.4-Butandiol<br>33,3 Mol%<br>Methyladipol<br>33,3 Mol%<br>2.5-Pentandiol | körnig            | 22,3   | 115-123°                   |             |

| Lfd. Nr. | Ausgangsmaterial                                                 |                                                                                       | Aussehen | K-Wert | Erweichungspunkt | Bemerkung                             |
|----------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------|--------|------------------|---------------------------------------|
|          | Amin                                                             | Diol                                                                                  |          |        |                  |                                       |
| 25.      | 1.6-Hexamethylen-<br>diamin                                      | 33,3 Mol%<br>1.4-Butandiol<br>33,3 Mol%<br>Methyladipol<br>33,3 Mol%<br>2.5-Hexandiol | körnig   | 30,9   | 140-148°         |                                       |
| 26.      | 5 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>95 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin  | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 62     | 170-180°         |                                       |
| 27.      | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 63     | 173-180°         | für Seide<br>u. Borsten<br>Spritzguss |
| 28.      | 20 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>80 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 59     | 170-175°         |                                       |
| 29.      | 30 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>70 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 52,7   | 170-172°         |                                       |
| 30.      | 40 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>60 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 51,7   | 170-175°         |                                       |
| 31.      | 50 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>50 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 50,1   | 185-190°         |                                       |
| 32.      | 60 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>40 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 46,6   | 195-200°         |                                       |
| 33.      | 70 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>30 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 46,1   | 195-200°         |                                       |
| 34.      | 80 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>20 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 1.4-Butandiol                                                                         | pulverig | 39,1   | 200-205°         |                                       |

| Pd.<br>r. | Ausgangsmaterial                  |                                   | Aussehen          | K-Wert | Erwei-<br>chungs-<br>punkt | Bemerkungen |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------|----------------------------|-------------|
|           | Amin                              | Diol                              |                   |        |                            |             |
| 35.       | 90 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 1.4-Butandiol                     | pulverig          | 75,1   | 208-210°                   |             |
|           | 10 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin |                                   |                   |        |                            |             |
| 36.       | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol         | fein-<br>pulverig | 22     | 154-158°                   |             |
|           | 90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 50 Mol% 2.5-<br>Pentandiol        |                   |        |                            |             |
| 37.       | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol         | körnig            | 27,5   | 150-160°                   |             |
|           | 90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 50 Mol% 2.5-<br>Hexandiol         |                   |        |                            |             |
| 38.       | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol         | flockig           | 52     | 170-180°                   | Kunstleder  |
|           | 90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 50 Mol%<br>Methyladipol           |                   |        |                            |             |
| 39.       | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 50 Mol% Methyl-<br>adipol         | körnig            | < 20   | 90-95°                     |             |
|           | 90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 50 Mol% 2.5-<br>Pentandiol        |                   |        |                            |             |
| 40.       | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 50 Mol% Methyl-<br>adipol         | zäh               | 44,3   | =                          |             |
|           | 90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 50 Mol% 2.5-<br>Hexandiol         |                   |        |                            |             |
| 41.       | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 33,3 Mol% 1.4-<br>Butandiol       | körnig            | 25     | 128-138°                   |             |
|           | 90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 33,3 Mol% Me-<br>thyladipol       |                   |        |                            |             |
|           |                                   | 33,3 Mol% 2.5-<br>Pentandiol      |                   |        |                            |             |
| 42.       | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 33,3 Mol% 1.4-<br>Butandiol       | grobkörnig        | 47,3   | 138-148°                   |             |
|           | 90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 33,3 Mol% Me-<br>thyladipol       |                   |        |                            |             |
|           |                                   | 33,3 Mol% 2.5-<br>Hexandiol(dest) |                   |        |                            |             |
| 43.       | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin       | 20 Mol% 1.4-<br>Butandiol         | zäh               | 43     | =                          |             |
|           | 90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin | 40 Mol% 2.5-<br>Hexandiol         |                   |        |                            |             |
|           |                                   | 40 Mol% Methyl-<br>adipol         |                   |        |                            |             |

| Nr. | Ausgangsmaterial                                                                                       |                                                                                           | Aussehen          | K-Wert | Erwei-<br>chungs-<br>punkt | Bemerkung   |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------|----------------------------|-------------|
|     | Amin                                                                                                   | Diol                                                                                      |                   |        |                            |             |
| 14. | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>90 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin                                       | 66,6 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>16,7 Mol% 2.5-<br>Hexandiol<br>16,7 Mol% Methyl-<br>adipol | flockig           | 63,8   | 145-155°                   |             |
| 45. | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>85 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin<br>5 Mol% Di-Aether-<br>amin 1)       | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% Methyl-<br>adipol                                    | zäh               | 70     | =                          | Giessfolie  |
| 46. | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>80 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin<br>10 Mol% Di-äther-<br>amin 1)       | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% Methyl-<br>adipol                                    | zäh               | 68     | =                          | Giessfolien |
| 47. | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>75 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin<br>15 Mol% Di-äther-<br>amin 1)       | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% Methyl-<br>adipol                                    | grob-<br>pulverig | 51,7   | 150-160°                   | Giessfolien |
| 48. | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>85 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin<br>5 Mol% subst. Pen-<br>tadiamin 2)  | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% Methyl-<br>adipol                                    | fein-<br>flockig  | 57,3   | 135-145°                   | Giessfolien |
| 49. | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>80 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin<br>10 Mol% subst. Pen-<br>tadiamin 2) | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% Methyl-<br>adipol                                    | fein-<br>flockig  | 53,6   | 122-132°                   | Giessfolien |
| 50. | 10 Mol% Aethylen-<br>diamin<br>75 Mol% 1.6-Hexa-<br>methyldiamin<br>15 Mol% subst. Pen-<br>tadiamin    | 50 Mol% 1.4-<br>Butandiol<br>50 Mol% Methyl-<br>adipol                                    | griesig           | 48,3   | 120-130°                   | Giessfolien |

1) = 1.4-Butan-2,2'-diamino-dipropyläther

2) = 2.2.4-Trimethyl-1.5-diamino-pentan.

B.A.G Target

3413

22/19



BAG

target

Ffm./Höchst, den 5. Dezember 1941.  
Sch.

3413

22/19

Ueber die Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Diaminen mit Bis-chlorkohlensäureestern zweiwertiger Alkohole.

Die Herstellung von Polyurethanen ist theoretisch auf zwei verschiedenen Wegen möglich. Einerseits kann man Polyurethan durch Umsetzung von Diolen mit Diisocyanaten erhalten. Diese Reaktion wurde bereits im Jahre 1937 in Höchst unabhängig von Le aufgefunden (siehe Anmeldung J. 59 592 von Le und Hö). Anstelle von fertigen Diisocyanaten haben wir dann auch solche im Entstehungszustand mit Diolen zur Umsetzung gebracht, z.B. indem wir die Einwirkung von Alkali auf Di-N-Chloramide zweiwertiger Carbonsäuren in Gegenwart von Diolen vornahmen. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Weg prinzipiell gangbar ist (siehe auch Anmeldung J. 68 193 = Hö 7617). 1)

Andererseits entstehen Polyurethane aus Diaminen und den Kohlensäureester-derivaten von Diolen mit wenigstens 4 Kettengliedern zwischen den OH-Gruppen. Brauchbar für diese Umsetzung sind z.B. die Bis-Methyl- oder Phenyl-kohlensäureester oder Bis-carbaminsäureester von Diolen der allgemeinen Formel



die durch Erhitzen mit Diaminen unter Abspaltung von Methanol, Phenol bezw. Ammoniak Polyurethane liefern (Anmeldung J. 69 224 = Hö 7649a). Vor allem aber lassen sich die Bis-chlorkohlensäureester von Diolen vorteilhaft mit Diaminen umsetzen (Anmeldung J. 68 699 = Hö 7649). Anlässlich der Höchster Arbeiten über Textilausrüstung mit Formaldehydkondensationsprodukten, die mehr als eine CONH<sub>2</sub>-Gruppe im Molekül enthalten, wurde gefunden, dass man auf einfache Weise in guter Ausbeute und Reinheit Bis-chlorkohlensäureester aus Diolen mit wenigstens 4 Kettengliedern zwischen den OH-Gruppen erhalten kann, die auch glatt in wässrigem Medium mit

1) Dieser Weg wurde wegen der nicht ganz gefahrlosen Herstellung von Di-N-Chloramiden in technischem Masstabe vorläufig verlassen.

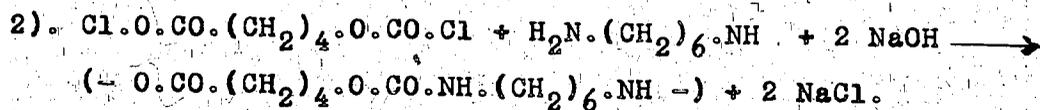
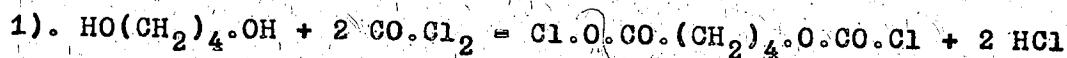
Aminen zu Urethanen umgesetzt werden können. Mit Diaminen erhält man so in einfacher Weise Polyurethane.

Als Basis für Polyurethane nach unserem Verfahren lassen sich einerseits alle solchen Diöle verwenden, die mit Phosgen keine ringförmigen Derivate geben. Als solche kommen in Betracht z.B. aliphatische Diöle mit wenigstens 4 Kettengliedern zwischen den OH-Gruppen, wie Butan-1.4-, Pentan-1.5-, Hexan-1.6-, Methylhexan-1.6-diol und höhere Homologe, auch Diöle mit durch O, S oder hydroaromatische Reste unterbrochener Kette wie Diglykol, Thiodiglykol und Homologe oder z.B. Dioxymethyl-m-xylo, Perhydrodioxy-diphenylmethan, Dioxy-diphenyl-methan-diglykoläther u.s.w. Von Diaminen können ausser den für die Herstellung von Polyamiden verwendbaren auch solche eingesetzt werden, die sich mit Phosgen nicht zu Diisocyanaten verarbeiten lassen, z.B. Aethylendiamin.

Für die Herstellung der Polyurethane nach unserem Verfahren ist eine hohe Reinheit der Ausgangsmaterialien notwendig. So ist z.B. bei der Verwendung von 1.4-Butandiol darauf zu achten, dass dieses wasserfrei ist und mit conc. Salzsäure keine Braunfärbung gibt. Durch Nachhydrieren und Destillation kann technisches Butandiol genügend rein erhalten werden, sodass der hieraus hergestellte Bis-chlorkohlensäureester für die Herstellung von Polyurethan ohne destillative Reinigung direkt verwendet werden kann. Ebenso muss z.B. das Hexamethylendiamin von so grosser Reinheit sein, wie es für die Herstellung von Igamid A erforderlich ist.

Die Umsetzung der beiden Komponenten führt man zweckmässig in verdünntem Zustande durch, wobei man gleicherweise organische Lösungsmittel oder Wasser verwenden kann. Zur Bindung der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure kann man entweder einen Ueberschuss des verwendeten Diamins anwenden oder die Umsetzung in Gegenwart von anderen säurebindenden Mitteln durchführen.

Aus der Fülle der theoretisch möglichen und auch praktisch zugänglichen und durchgeführten Variationen der Komponenten wurde zunächst die Umsetzung von 1.4-Butan-bis-chlorkohlensäureester mit Hexamethylendiamin eingehender bearbeitet. Die Reaktion verläuft im wesentlichen nach folgendem Schema:

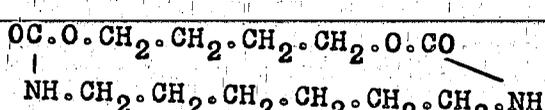


Nach Reaktion 1 liefert die Einwirkung von 1.4-Butandiol auf überschüssiges Phosgen (mehr als 2 Mol) bei Temperaturen von  $-5$  bis  $0^\circ$  ohne säurebindendes Mittel rasch und praktisch vollständig den Bis-chlorkohlensäureester des 1.4-Butandiols. Die bei dieser Reaktion freiwerdende und entweichende Salzsäure führt entsprechend den Partialdrücken bei verschiedenen Temperaturen Phosgen mit sich, das in einem gut gekühlten Rückflusskühler verdichtet bzw. von der Salzsäure getrennt und der Reaktion wieder zugeführt wird. Die von der Temperatur des Kühlers abhängige von der Salzsäure mitgeführte Phosgenmenge wird der Reaktion entzogen, sodass mindestens ein entsprechender Ueberschuss an Phosgen angewandt werden muss. Aus der Dampfdruckkurve des Phosgens ergibt sich, dass dieses bei  $-10^\circ\text{C}$  einen Dampfdruck von 0,5 Atü besitzt, d.h. bei einer Kühler-temperatur von  $-10^\circ\text{C}$  ca. 1 Mol Phosgen mit 1 Mol Salzsäure entweicht. Bei Temperaturen des Rückflusskühlers von  $-45^\circ\text{C}$  genügt ein Ueberschuss von 10% Phosgen. Nach erfolgtem Zulauf des 1.4-Butandiols lässt man noch einige Zeit nachreagieren und entfernt das überschüssige Phosgen durch Ausblasen des auf  $30^\circ$  erwärmten Reaktionsgemisches mit Stickstoff. Der Bis-chlorkohlensäureester wird durch Waschen mit Wasser von den letzten Anteilen Phosgen und Salzsäure befreit und gegebenenfalls durch Behandeln mit Tonsil und Natriumsulfat entfärbt bzw. getrocknet. Die Ausbeute ist praktisch vollständig. Man erhält den Bischlorkohlensäureester als fast wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt  $120^\circ/3$  mm.

Die Kondensation nach Reaktion 2 wird in der Weise durchgeführt, dass man zu einer Lösung von 1.4-Butan-bis-chlorkohlensäureester in Benzol unter Kühlung ein Lösungsgemisch von äquivalenten Mengen frisch dest. 1.6-Hexamethyldiamin + Natriumhydroxyd in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zulaufen lässt. Hierbei fällt das Polyurethan als weisser, sehr voluminöser Niederschlag an. Die Reaktion verläuft zwar in der Hauptsache bei Raumtemperatur. Zur restlosen Umsetzung sowie zur Bildung möglichst hochmolekularer Produkte ist eine Nachreaktionszeit mit gleichzeitiger Temperatur-

steigerung notwendig. Dabei lässt sich gleichzeitig das Benzol abdestillieren. Das vom Benzol befreite Reaktionsgemisch wird abgesaugt, neutral und Cl<sup>-</sup>-frei gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Polyurethan, das in 95%iger Ausbeute anfällt, stellt ein weisses, sehr lockeres Produkt vom Schmelzpunkt 176-180° und einem K-Wert von 65-70 dar (gemessen als 1%ige Lösung in 90%igem wässrigem Phenol bei 25°). Das geringe Schüttgewicht des Polyurethans (1:10) bedingt eine Vorverdichtung des Materials, ehe es dem Spinnprozess oder der Verarbeitung zu Kunststoffen zugeführt werden kann.

Auf Grund der verschiedenen Herstellungsarten des Höchster bezw. Leverkusener Produktes weisen beide gewisse Unterschiede in den Eigenschaften auf. Ausserdem enthält unser Polyurethan noch eine cyclische Verbindung der Formel:



die zu etwa 10-15% als Nebenprodukt bei der Kondensation entsteht und weichmachende Eigenschaften besitzt. Bei vergleichenden Spinnversuchen mit Polyurethan aus Höchst und Leverkusen liegt die Spinn temperatur unseres Produktes nur wenig höher als der Schmelzpunkt, während zur Erreichung der zum Verspinnen des Leverkusener Produktes notwendigen Fluidität eine 10° höhere Temperatur notwendig ist. Die Unterschiede zeigen sich auch beim Verstrecken. Der Streckprozess lässt sich bei unserem Produkt unmittelbar an den Spinnvorgang anschliessen, dagegen beim anderen erst nach starker Vorquellung in heissem Wasser vornehmen. Spritzstücke hergestellt aus unserem Material sind weich-elastisch. Die Vicatzahl ist bei unserem Produkt ca. 150, bei dem Leverkusener Produkt etwa 170. Als Folge seiner Herstellungsart besitzt das Leverkusener Produkt ein verhältnismässig einheitliches Molekulargewicht, wogegen unser Material vermutlich eine grössere Streubreite aufweist. Diese grössere Polydispersität wirkt sich jedoch nicht in einer grösseren Säureempfindlichkeit aus. Die übrigen mechanischen und elektrischen Werte sind nach Höchster Befund praktisch identisch.

*Hg W. Lepmann G. Wagner*