

# Entwicklung von Reaktivverdünnern auf Basis von Aminen und Acrylaten

**Masterarbeit**

von

**Nina Muhr BSc**

erstellt am

**Institut für Chemie der Kunststoffe  
der Montanuniversität Leoben**

im Auftrag der

**Cytec Surface Specialties Austria GmbH**



Betreuung: Dr. Gerd Fröhlich

Begutachtung: Ao. Univ. Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Nicolai Aust

Leoben, Februar 2009

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Nina Muhr BSc

## DANKSAGUNG

Diese Arbeit ist das Ergebnis meiner Tätigkeit als Diplomandin am Institut für Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der Firma Cytec Surface Specialties Austria GmbH in Graz.

Um dieses Ziel überhaupt erreichen zu können, standen mir in vergangenen Monaten viele hilfreiche Hände und Köpfe zur Seite, bei denen ich mich nun recht herzlich bedanke.

Mein aufrichtiger Dank gilt in erster Linie Herrn O.Univ.-Prof. Dr.phil. Klaus Lederer für seine langjährige, aufopfernde Hingabe zu den Studenten sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen, diese Masterarbeit an seinem Institut schreiben zu dürfen.

Besonders möchte ich mich bei meinen beiden Masterarbeitsbetreuern Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Chem.Dr.rer.nat. Nicolai Aust (Montanuniversität Leoben) und Herrn Dr. Gerd Fröhlich (Cytec Surface Specialties GmbH) für ihre vorbildhafte Betreuung und Unterstützung während meiner „Diplomanden-Zeit“ bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Adolf Labenbacher und Frau Gudrun Garber bzw. ihren Mitarbeitern für die beratende und unterstützende Funktion in allen Belangen dieser Arbeit bedanken.

Abschließend möchte ich mich auch recht herzlich bei meinen Eltern und meinem Lebensgefährten bedanken. Nur durch ihre Unterstützung, war es mir möglich diese Ausbildung und Lebenserfahrung genießen zu können.

## KURZFASSUNG

Die vorliegende Masterarbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von Reaktivverdünnern auf Basis von Aminen und Acrylaten, der Einarbeitung selbiger in Lackrezepturen und der anschließenden Analyse und Interpretation der Lacke. Da in konventionellen Lacksystemen das Lösemittel mengenmäßig oft der größte Bestandteil ist und es bei der Aushärtung in die Atmosphäre verdampft, ist es aus umweltschutztechnischer Sicht von Nöten, den Lösemittelanteil zu reduzieren. Reaktivverdünner können einen Teil des Lösemittels ersetzen und somit den Volatile Organic Compounds (VOC) senken. Der Fortschritt der Herstellung wurde mittels Infrarot - Spektroskopie (IR) und Brechungsindexmessung (RI) überprüft. Weiters wurden die Reaktivverdünner folgenden Messungen unterzogen: Messung der primären, sekundären und tertiären Aminzahl sowie der Gesamtaminzahl, der Hydroxylzahl, der dynamischen Viskosität und der Farbzahl nach Hazen. Die Lackherstellung erfolgte mittels Einarbeitung von 30% Reaktivverdünner auf 100% Festharz. Die Lacke wurden folgendermaßen charakterisiert: Messung der Dichte, der Auslaufzeit, der Klebfreizeit, des nicht flüchtigen Anteils, der Pendeldämpfung, der Lösemittelbeständigkeit, des Ultra Violet Condensation Weathering Device (UVCON); die Reaktivverdünner zusätzlich mittels der Größenausschlußchromatographie (SEC) und der Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie - Kopplung (LC/MS). Durch die aus den einzelnen Analyseverfahren gewonnenen Erkenntnisse konnte ein für die Erfordernisse optimales Reaktivverdünner- bzw. Lacksystem entwickelt werden.

## ABSTRACT

The thesis presented discusses the production and characterisation of reactive solvents based on amines and acrylates, the use of said solvents in varnish - recipes, the analysis of those varnishes and the interpretation of the results. The biggest fraction in a varnish system is often the solvent. Because the solvent evaporates easily in the atmosphere, the ecological aim should be to reduce the solvent fraction. Reactive solvents can substitute a part of the solvent and therefore reduce the volatile organic compounds. The progress of the production is controlled by infrared spectroscopy (IR) and refractive index (RI) measurements. The reactive solvents are also tested with the following methods: Measurement of the primary, secondary and tertiary amine number as well as the total number of amines, the hydroxyl number, the dynamic viscosity and the colour number of resins according to Hazen. The varnish was produced by compounding 30% of reactive solvents with 100% of solid resin. The varnishes were characterised as follows: measurement of density, flow viscosity, non-adhesive time, non-volatile fraction, pendulum damping, solvent resistance, ultra violet condensation weathering device (UVCON); the reactive solvents also with size exclusion chromatography (SEC) and liquid chromatography coupled with mass spectroscopy (LC/MS). The results of the analyses helped to develop a reactive solvent and varnish system respectively, which fulfilled the specified industrial requirements.

## INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....	1
2	GRUNDLAGEN .....	3
2.1.	Amine .....	3
2.2.	Acrylate .....	4
2.3.	Michael Addition .....	5
2.4.	Volatile Organic Compounds (VOC).....	6
3	EXPERIMENTELLES .....	8
3.1.	Werkstoffe .....	8
3.2.	Reaktivverdünnerherstellung mit verschiedenen Acrylaten.....	11
3.2.1.	Herstellung mit einem Acrylat (RV 1 - RV 6, RV 9 - RV 12 und RV 19)...	14
3.2.2.	Herstellung mit Mono- und Diacrylat (RV 7 - RV 8, RV 13 - RV 18 und RV 20) .....	14
3.3.	Reaktionsverfolgung.....	14
3.3.1.	Bestimmung des Brechungsindex nach DIN 53491 .....	15
3.3.2.	Infrarot - Spektroskopie (IR) .....	15
3.4.	Charakterisierung der Reaktivverdünner .....	15
3.4.1.	Bestimmung der Gesamtaminzahl nach DIN 53176.....	15
3.4.2.	Bestimmung der primären, sekundären und tertiären Aminzahl nach DIN EN ISO 9702 .....	15
3.4.3.	Berechnung der theoretischen Aminzahl.....	16
3.4.4.	Bestimmung der Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 .....	16
3.4.5.	Bestimmung der dynamischen Viskosität nach DIN EN ISO 3219 .....	16
3.4.6.	Bestimmung der Farbzahl (Hazen) nach EN ISO 6271-1.....	16
3.4.7.	Größenausschlußchromatographie (SEC) - Messung.....	17
3.4.8.	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC/MS) - Messung.....	17

---

3.5.	Charakterisierung der Lacke .....	17
3.5.1.	Herstellung der Lacke.....	17
3.5.2.	Messung der Dichte bei Raumtemperatur nach VLN 067 .....	19
3.5.3.	Bestimmung der Auslaufzeit mit dem DIN 4 Becher nach DIN 53211 .	19
3.5.4.	Bestimmung der Klebfreizeit nach VLN 043 .....	20
3.5.5.	Bestimmung des nicht - flüchtigen Anteils nach DIN EN ISO 3251 .....	20
3.5.6.	Pendeldämpfungsprüfung nach DIN EN ISO 1522 .....	20
3.5.7.	Lösemittelbeständigkeit von Beschichtungen VLN 154 .....	21
3.5.8.	Ultra Violet Condensation Weathering Device (UVCON) Test nach VLN 049 .....	21
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	22
4.1.	Einfache Reaktivverdünner mit sekundären Aminen.....	22
4.1.1.	Herstellungsverfolgung mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) .....	22
4.1.2.	Ergebnisse der harztechnischen Charakterisierung .....	25
4.1.3.	Ergebnisse der LC/MS Messung.....	26
4.1.4.	Ergebnisse der lacktechnischen Charakterisierung.....	28
4.2.	Höhermolekulare Reaktivverdünner mit sekundären Aminen .....	28
4.2.1.	Herstellungsverfolgung mittels IR - Spektroskopie .....	30
4.2.2.	Ergebnisse der harztechnischen Charakterisierung .....	31
4.2.3.	Ergebnisse der lacktechnischen Charakterisierung.....	32
4.3.	Modifizierung der Reaktivverdünner zur Reaktivitätsverminderung .....	32
4.3.1.	Herstellungsverfolgung mittels IR - Spektroskopie .....	33
4.3.2.	Ergebnisse der harztechnischen Charakterisierung .....	35
4.3.3.	Ergebnisse der lacktechnischen Charakterisierung.....	36
4.4.	Synthese von tertiären Aminen und Hydroxylgruppen .....	36
4.4.1.	Herstellungsverfolgung mittels IR Spektroskopie .....	38
4.4.2.	Ergebnisse der harztechnischen Charakterisierung .....	42
4.4.3.	SEC - Messung .....	44

---

4.4.4.	Ergebnisse der LC/MS Messung .....	48
4.4.5.	Ergebnisse der lacktechnischen Charakterisierung .....	51
4.4.5.1.	Ergebnisse der Dichtemessung .....	53
4.4.5.2.	Auslaufzeitbestimmung mit dem DIN 4 Becher .....	53
4.4.5.3.	Bestimmung der Klebfreizeit .....	55
4.4.5.4.	Bestimmung des nicht flüchtigen Anteils .....	57
4.4.5.5.	Ergebnisse der Pendeldämpfungsprüfung .....	58
4.4.5.6.	Lösemittelbeständigkeit der Platten .....	62
4.4.5.7.	UVCON Test .....	65
5	ZUSAMMENFASSUNG .....	67
6	LITERATURVERZEICHNIS .....	72

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Geschichte des Lacks begann recht unscheinbar mit einer winzigen Laus, die seinerzeit vor allem in Nordindien sehr verbreitet war. Der Farbstoff dieser so genannten Lackschildlaus (*Tachardia lacca*) wurde in Sanskrit als „laksha“ bezeichnet, was so viel wie roter Baumlack bedeutet. In der römischen Literatur begegnet uns das Wort in abgewandelter Form als „lacca“ wieder. Die erste große Blütezeit erlebte der Lack jedoch im antiken China. Dort wurden bereits 1300 v. Chr. religiöse Kultbronzen mit Lackeinlagen verziert; über die Jahrhunderte hinweg entwickelte sich in Asien das dekorative Gestalten mit Lack zu einer anspruchsvollen Kunst von hohem Wert. Im 17. Jahrhundert gelangten ostasiatische Lacke auch nach Europa, wo sie einen wahren Nachfrageboom auslösten. Seit dieser Zeit dient der Begriff „Lack“ in unserem Sprachraum als Sammelbegriff für harzhaltige, haftende, glänzende Überzugstoffe. Zwei Eigenschaften machten den Lack sehr schnell bei Verarbeitern wie bei Nutzern beliebt: die Fähigkeit, Oberflächen zu schützen und farbig zu verändern. Da Lacke ausgezeichnet Farbpigmente binden können, eröffneten sich bislang unerreichte Einsatzmöglichkeiten. Sie gaben Musikinstrumenten ein brillantes Aussehen, brachten Möbel auf Hochglanz und verwandelten sogar simple Schnupftabakdosen aus Pappmaché in kleine, kostbare Schmuckstücke. So verwundert es nicht, dass mit Beginn des automobilen Zeitalters die Lacke wieder eine wichtige, innovative Rolle spielten [1].

Lacke bestehen aus verschiedenen Bestandteilen, wobei der Wichtigste das Bindemittel ist. Weitere Inhaltsstoffe sind Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe, Additive, Katalysatoren und Vernetzer. Lösemittel dienen dazu, das Bindemittel zu verflüssigen. Weiters soll die Eigenschaft des Bindemittels vom Lösemittel nicht beeinflusst werden und beim Trocknen soll das Lösemittel rückstandsfrei verdunsten. Soll der Farbton verändert werden, so müssen Pigmente zugegeben werden. Da diese jedoch teuer sind, werden diese mit Füllstoffen gestreckt, die die Lackeigenschaften zudem positiv beeinflussen können. Katalysatoren in Lacksystemen können die Eigenschaften ebenfalls positiv beeinflussen, in dem sie zum Beispiel die Trocknungsdauer beschleunigen. Der Vernetzer dient zur Ausbildung eines Lackfilms.

In der heutigen Zeit, in der die Umweltverschmutzung eine ernst zu nehmende Gefahr darstellt, ist auch die konventionelle Lackherstellung in Bedrängnis geraten. La-

cke sollten möglichst ohne Lösemittel auskommen. Da dies nicht in allen Anwendungsbereichen unter Wahrung der benötigten Eigenschaften möglich ist, wird auf konventionelle Lacksysteme zurückgegriffen. Diese benötigen jedoch Lösemittel, um das Bindemittel lösen zu können. Um eine Einschränkung der Lösemittlemissionen zu verwirklichen, wurde von der Europäischen Union 1999 die Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und bei der Verwendung organischer Lösungsmittel entstehen, erlassen. In Österreich wurde die Richtlinie in der VOC - Anlagen - Verordnung (VAV), BGBl. II Nr. 301/2002 vom 26.7.2002 umgesetzt. Sie gliedert sich in 4 Abschnitte und 8 Anhänge, gilt nur für die im Anhang 1 aufgezählten Tätigkeiten und erst ab einem jährlichen Lösemittelverbrauch von 500kg.

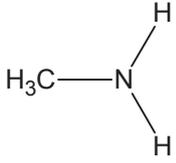
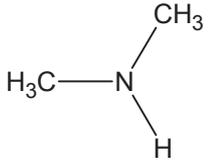
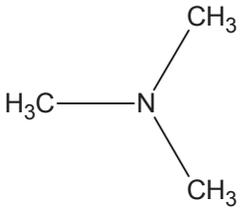
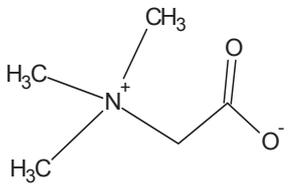
In der vorliegenden Arbeit sollte ein Reaktivverdünner entwickelt werden, welcher den Einsatz des Lösemittels im Lack reduziert und somit den Volatile Organic Compounds senkt. Um diese Zielsetzung zu erreichen wurden mehrere Ansätze verfolgt und die daraus entstandenen Produkte sorgfältig charakterisiert.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1. Amine

Amine sind Derivate des Ammoniaks, welche eine funktionelle Aminogruppe tragen. Sie werden, je nachdem wie viele Wasserstoffatome des Ammoniaks gegen organische Molekülgruppen ausgetauscht wurden, in verschiedene Gruppen eingeteilt (s. Tab. 2.1).

**Tab. 2.1:** Übersicht der Amine.

Typen		Funktionelle Gruppe		Beispiel	
Primäre Amine	$R-NH_2$	primäre Aminogruppe	$-NH_2$	Methylamin	
Sekundäre Amine	$R-NH-R$	sekundäre Aminogruppe	$-NHR$	Dimethylamin	
Tertiäre Amine	$NR_3$	tertiäre Aminogruppe	$-NR_2$	Trimethylamin	
Quartäre Ammoniumverbindungen	$NR_4^+$ ( $X^-$ )	quartäre Aminogruppe	$-NR_3^+$	Betain	

Die Alkylgruppen sekundärer oder tertiärer Amine können zu einem Ring geschlossen sein. Es liegen dann cyclische, sekundäre oder tertiäre Amine vor, wie z.B. Piperidin. Amine entstehen unter anderem durch Decarboxylierung von Aminosäuren oder durch Aldehydtransaminierung. Die flüchtigen Amine haben einen ausgeprägten „fischigen“ Geruch, die Festen sind geruchlos. Eine direkte Darstellung ist nur bei quartären Aminen aus Ammoniak und den entsprechenden Alkylhalogeniden mög-

lich. Bei primären Aminen wird die Gabrielsynthese [2] benutzt. Bei letzterer wird zunächst Phthalimid mit dem entsprechenden Alkylhalogenid umgesetzt und anschließend mit Natronlauge basisch aufgearbeitet (als schonende Alternative hat sich die Aufarbeitung mit Hydrazin durchgesetzt), um das primäre Amin freizusetzen. Primäre Amine lassen sich auch durch den Carbonsäureamid-Abbau nach Hofmann [3] herstellen, dabei wird die Kohlenstoffkette um ein Kohlenstoffatom verkürzt. Die sekundären Amine lassen sich auf mehreren Wegen herstellen. Zunächst ist es möglich Anilin zweimal zu alkylieren und anschließend den aromatischen Ring an der para-Position zu nitrieren. Eine basische Aufarbeitung führt zum gewünschten Amin. Alternativ lassen sich sekundäre Amine aus Iminen ( $R-CH=N-R'$ ) durch Hydrierung der Doppelbindung synthetisieren. Besonders für tertiäre Amine eignet sich die Leuckart-Wallach-Reaktion [4]. Technische Verfahren zur Herstellung von Aminen sind die Umsetzung von Ammoniak mit Alkoholen (z.B. Alkylamine wie Methyl- und Ethylamin) oder Aldehyden bzw. Ketonen (z.B. Isopropylamin), die Reduktion von Nitrilen (z.B. Fettamine) sowie die Umsetzung mit Chloralkanen (insbesondere Feinchemikalien und quartäre Ammoniumsalze). Im großtechnischen Maßstab wird auch die Umsetzung von Epoxiden mit Aminen bzw. Ammoniak durchgeführt (Ethanolamin, Isopropanolamin, etc.). Aromatische Amine werden durch Nitrierung und anschließende Reduktion hergestellt (z.B. Anilin, Toluidin, etc.). Die Nitrierung von Alkanen und anschließende Reduktion zum Alkylamin sowie die Hydroaminierung von Olefinen hat technisch nur eine geringe Bedeutung [5].

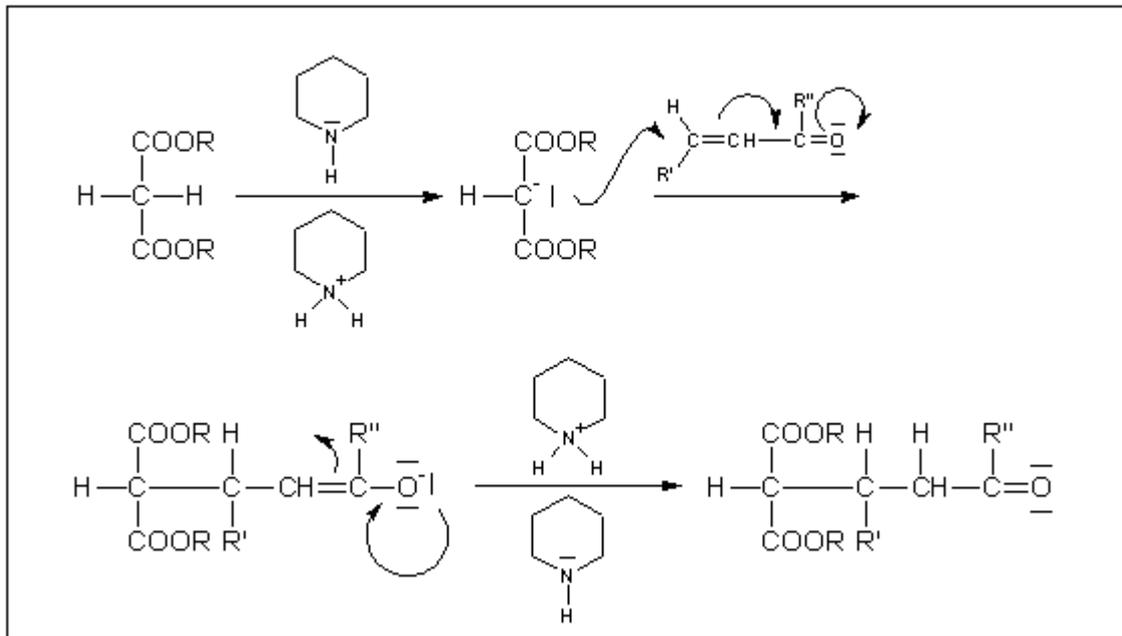
## 2.2. Acrylate

Acryl ist eine Sammelbezeichnung von chemischen Substanzen, die sich durch die Acrylgruppe auszeichnen (wie z.B. die Acrylsäure ( $H_2C=CH-COOH$ ) oder Acrylsäureester ( $H_2C=CH-COOR$ )) beziehungsweise Polymere dieser Stoffe. Der Begriff wurde von lateinisch „acer“ (=scharf) oder griechisch „ákros“ (=spitz) wegen des scharfen Geruchs der Acrylsäure abgeleitet. Polymere der Acrylsäureester [6], allgemein als Polyacrylate bezeichnet, finden Anwendung u.a. als Bindemittel für Farben und Lacke, Spritzgussformmassen, Klebstoffe sowie als Werkstoff im Dentalbereich. Auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften (schnell trocknend und farbecht) werden Dispersionen von Acrylpolymeren mit Farbstoffen und Wasser als Acrylfarben verwendet. Ungesättigte Acrylate sind Hauptkomponenten in strahlenhärtenden Farben, Lacken und Klebstoffen (Strahlenhärtung). Die chemische Vernet-

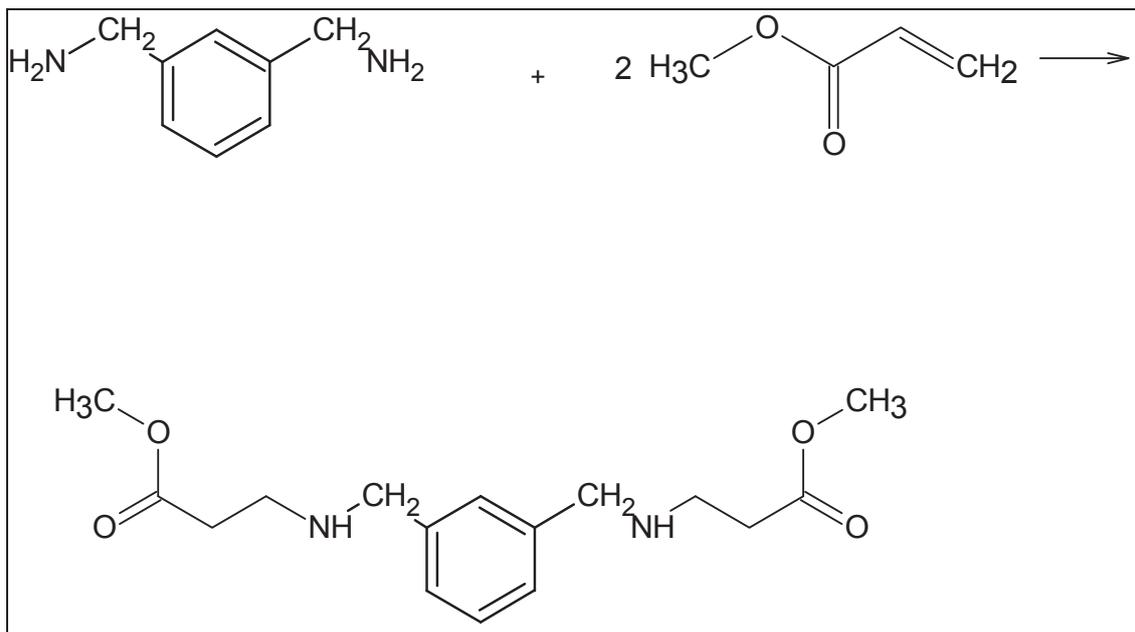
zung, Polymerisation, verläuft über die Acrylsäuregruppe. Diese Art von Farben wird hauptsächlich im industriellen Bereich eingesetzt. Acrylfarben für den Heimwerkerbedarf enthalten gesättigte Polyacrylate, die entweder in organischen Lösemitteln gelöst sind oder - umweltfreundlicher - als Dispersion in Wasser vorliegen.

### 2.3. Michael Addition

Die Michael-Addition [7] wird in der organischen Chemie meist zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen eingesetzt, es lassen sich so jedoch auch Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen knüpfen. Es handelt sich um eine Addition an eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung, wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde, Ketone oder Ester.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile oder Carbonsäureamide können ebenfalls als Edukt eingesetzt werden. Das angreifende Reagenz muss nucleophil sein. Geeignete Verbindungen, die addiert werden, sind Carbanionen, d.h. durch Zugabe einer Base deprotonierte Carbonylverbindungen, sowie organische Kupferverbindungen, Thioalkohole, Blausäure oder Verbindungen mit aktiven Methylengruppen, wie beispielsweise die in Abb. 2.1 gezeigte Reaktion des Malonsäureesters mit Piperidin als Base. Dieser greift die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung in  $\beta$ -Position nucleophil an. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Knüpfung der C-C-Bindung. In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktivverdünner mit einer Michael-artigen Reaktion hergestellt. Dabei fungierten die primären bzw. sekundären Amine als Nucleophile, die sich an die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung anknüpfen. In Abb. 2.2 ist dies anhand der Reaktion von m-Xylylendiamin mit Methylacrylat gezeigt.



**Abb. 2.1:** Reaktionsschema der Michael Addition.



**Abb. 2.2:** Reaktionsschema der Michael - artigen Reaktion.

#### 2.4. Volatile Organic Compounds (VOC)

VOC bezeichnet flüchtige organische Verbindungen, die als Lösungsmittel in einer Vielzahl gewerblicher Anwendungen und industrieller Prozesse verwendet werden. Auf Grund ihrer Flüchtigkeit werden sie dabei direkt oder indirekt in die Luft abgegeben. Lösungsmitteldämpfe sind Photooxidantien, d.h. sie sind Ausgangsstoffe für die

Bildung des bodennahen Ozons ("Sommer-Smog"). Darüber hinaus können einige dieser Verbindungen bei direkter Einwirkung beim Menschen gesundheitliche Schäden verursachen (karzinogen, erbgutverändernd, fortpflanzungsgefährdend). Die EU hat daher am 11.3.1999 die Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und bei der Verwendung organischer Lösungsmittel entstehen, beschlossen. In Österreich wurde diese Richtlinie mit der VOC-Anlagen-Verordnung (VAV), BGBl II Nr. 301/2002 vom 26.7.2002 umgesetzt

### 3 EXPERIMENTELLES

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auf Basis von Aminen und Acrylaten verschiedene Reaktivverdünner unter Laborbedingungen hergestellt. Neben einer Reaktionsverfolgung mittels Infrarotspektroskopie (IR) und Brechungsindexmessung (RI) während der Herstellung, wurden auch die harztechnischen Kennzahlen (primäre, sekundäre, tertiäre Aminzahl, Gesamtaminzahl, Hydroxylzahl, dynamische Viskosität und Farbzahl nach Hazen) nach Beendigung der Kochung ermittelt. Des Weiteren wurden die fertigen Reaktivverdünner in Lackrezepturen eingearbeitet und charakterisiert. Die Lacke wurden folgendermaßen charakterisiert: Messung der Dichte, der Auslaufzeit, der Klebfreizeit, des nicht flüchtigen Anteils (nfA), der Pendeldämpfung, der Lösemittelbeständigkeit, des Ultra Violet Condensation Weathering Device (UVCON), der Größenausschlußchromatographie (SEC) und der Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC/MS).

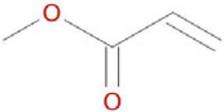
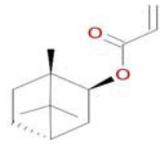
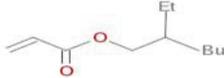
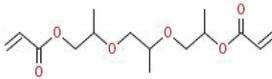
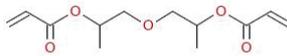
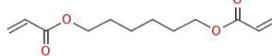
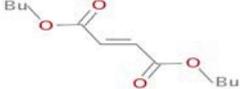
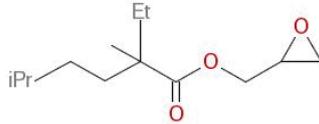
#### 3.1. Werkstoffe

Da die Anzahl der möglichen Amin- und Acrylatkombinationen sehr groß ist und das eben genannte herstellen bzw. prüfen in zeitlicher, finanzieller und technischer Hinsicht beschränkt ist, musste anhand verschiedener Kriterien eine engere Werkstoffauswahl getroffen werden (s. Tab. 3.1, 3.2 und 3.3).

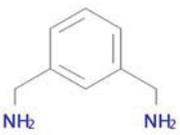
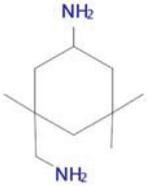
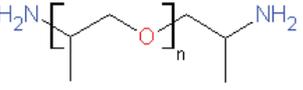
**Tab. 3.1:** Materialien zur Reaktivverdünnerherstellung und verwendete Abkürzungen.

<b>Amin</b>	<b>Acrylat</b>	<b>Sonstiges</b>
m-Xylylendiamin	Methylacrylat	Dibutylmaleinat
Isophorondiamin	Isobornylacrylat (IBOA)	„Cardura E 10P“
Ethylendiamin	2-Ethylhexylacrylat	
Polypropylenglykol (PPG) Diamin D230	Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA)	
Ethanolamin	Dipropylenglykoldiamin (DPGDA)	
	1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA)	
	„Ebecryl 130“	
	„Ebecryl 145“	

**Tab. 3.2:** Physikalische Eigenschaften und Strukturformeln der Acrylate und des Epoxids (Herstellerangaben);  $K_p$ : Siedepunkt,  $\eta$ : Viskosität bei 20°C.

	Strukturformel	$\rho_{25}/(\text{g/mL})$	$\eta/(\text{mPas})$	$K_p/(\text{°C})$	Farbe
Methylacrylat		0,9535		80,5	farblos
IBOA		0,985	7,5	275	farblos
2-Ethylhexylacrylat		0,89		229	farblos
TPGDA		1,0355	15	109	farblos
DPGDA		1,05	10	104	farblos
HDDA				107	grau
Ebecryl 145		1,01	20		farblos
Ebecryl 130		1,01	160		farblos
Dibutylmaleinat		0,994		163-166	farblos
Cardura E10P		0,963	7,13	278	farblos

**Tab. 3.3:** Physikalische Eigenschaften und Strukturformeln der Amine (Herstellerangaben);  $K_p$ : Siedepunkt,  $\eta$ : Viskosität bei 20°C.

	Strukturformel	$\rho_{25}/(\text{g/mL})$	$\eta/(\text{mPas})$	$K_p/(^{\circ}\text{C})$	Farbe
m-Xylylendiamin		1,052	6,8	273	farblos
Isophoron-diamin		0,920-0,925	18	247	farblos
Ethylendiamin		0,898	1,6	117-118	farblos bis gelb
PPG Diamin D230		0,948			farblos
Ethanolamin		1,016		170	farblos

### 3.2. Reaktivverdünnerherstellung mit verschiedenen Acrylaten

Die Herstellung der Reaktivverdünner erfolgte unter Laborbedingungen in einem 1L Glaskolben mit Rückflusskühlung unter Stickstoffbeaufschlagung. In Tabelle 3.4 ist ein Überblick über die hergestellten Reaktivverdünner, die dafür verwendeten Ausgangsstoffe und die eingesetzten Molverhältnisse dargestellt.

**Tab. 3.4:** Übersicht der hergestellten Reaktivverdünner (RV) 1- 20.

Bezeichnung	Komponenten	Molverhältnis
RV 1	m-Xylylendiamin	1
	IBOA	2
RV 2	Isophorondiamin	1
	IBOA	2
RV 3	Ethylendiamin	1
	IBOA	2
RV 4	m-Xylylendiamin	1
	Methylacrylat	2
RV 5	m-Xylylendiamin	1
	2-Ethylhexylacrylat	2
RV 6	PPG – Diamin D 230	1
	IBOA	2
RV 7	TPGDA	1
	m-Xylylendiamin	2
	Methylacrylat	2
RV 8	TPGDA	2
	m-Xylylendiamin	3
	Methylacrylat	2
RV 9	RV 7	1
	IBOA	2
RV 10	RV 8	1
	IBOA	2
RV 11	RV 8	1
	Methylacrylat	4

Fortsetzung Tab. 3.4:

RV 12	RV 8	1
	Cardura E 10P	6
RV 13	TPGDA	1
	Ethanolamin	2
	Methylacrylat	2
RV 14	TPGDA	2
	Ethanolamin	3
	Methylacrylat	2
RV 15	DPGDA	2
	Ethanolamin	3
	IBOA	2
RV 16	Ebecryl 145	2
	Ethanolamin	3
	IBOA	2
RV 17	HDDA	2
	Ethanolamin	3
	IBOA	2
RV 18	Ebecryl 130	2
	Ethanolamin	3
	IBOA	2
RV 19	Dibutylmaleinat	2
	m-Xylylendiamin	1
RV 20	DPGDA	2
	Ethanolamin	3
	IBOA	2

### 3.2.1. Herstellung mit einem Acrylat (RV 1 - RV 6, RV 9 - RV 12 und RV 19)

Das Acrylat wird vorgelegt und der Kolben zweimal evakuiert, wobei das Vakuum mit Stickstoff wieder aufgehoben wird. Anschließend wird das Amin mittels Zulauftrichter innerhalb von 20 Minuten zugegeben, wobei auf exotherme Reaktionen geachtet und gegebenenfalls gekühlt werden muss. Nach Abklingen der Exothermie wird auf 80°C geheizt und eine Stunde auf Temperatur gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in ein dunkles Gefäß aus Glas abgefüllt.

### 3.2.2. Herstellung mit Mono- und Diacrylat (RV 7 - RV 8, RV 13 - RV 18 und RV 20)

Das Diacrylat wird vorgelegt und der Kolben zweimal evakuiert, wobei das Vakuum mit Stickstoff wieder aufgehoben wird. Anschließend wird das Amin mittels Zulauftrichter zugegeben (innerhalb von 20 Minuten), wobei auf exotherme Reaktionen geachtet und gegebenenfalls gekühlt werden muss. Nach Abklingen der Exothermie wird auf 80°C geheizt und eine Stunde auf Temperatur gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Monoacrylat wird mittels Zulauftrichter in 20 Minuten zugegeben. Wiederum ist auf die Exothermie zu achten und gegebenenfalls zu kühlen. Nach Abklingen der Exothermie wird auf 80°C geheizt und eine Stunde auf Temperatur gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in ein dunkles Gefäß aus Glas abgefüllt.

### 3.3. Reaktionsverfolgung

Die Reaktion wurde mittels Infrarotspektroskopie (IR) und Brechungsindexmessung (RI) verfolgt. Die Probenahme für die IR-Spektroskopie erfolgte nach dem Zugeben des Amins, nach Abklingen der Exothermie und nach der Heizperiode. Waren zur Herstellung Mono- und Diacrylat notwendig, so wurden zusätzliche Proben nach Zugabe des Monoacrylats und nach der zweiten Heizperiode gezogen. Die Proben wurden mittels Pasteurpipetten gezogen und anschließend bis zum Erreichen der Raumtemperatur in eine mit Alufolie verschlossene Küvette gestellt. Die Probenahme für die Brechungsindexmessung erfolgte nach der Exothermie (Probenahme 1) und nach der Heizperiode (Probenahme 2) bzw. zusätzlich nach der zweiten Acrylatzugabe und abwarten der Exothermie (Probenahme 3) und nach der Heizperiode (Probenahme 4).

### 3.3.1. Bestimmung des Brechungsindex nach DIN 53491

Zur Bestimmung des Brechungsindex wurde ein Refraktometer (Abbé - Refraktometer B, Fa. Zeiss, D) herangezogen. Die Probe wird auf die Glasfläche aufgebracht und der Brechungsindex wird am Hell - Dunkel Übergang abgelesen.

### 3.3.2. Infrarot - Spektroskopie (IR)

Die IR - spektroskopischen Untersuchungen wurden auf einem FTIR - Spektrometer des Typs Spectrum One Version B (Fa. Perkin Elmer Instruments GmbH, D) durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Wellenzahlbereich von 4000 bis  $650\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ .

## 3.4. Charakterisierung der Reaktivverdünner

### 3.4.1. Bestimmung der Gesamtaminzahl nach DIN 53176

Die Aminzahl gibt an, wie viel mg Kalilauge (KOH) einem Gramm der Substanz äquivalent sind. Sie wird durch Titration des Aminstickstoffs mit 0,1 molarer Perchlorsäure bestimmt. Für diese Analysenmethode werden ca. 0,1g Reaktivverdünner in ein Becherglas eingewogen. Der Reaktivverdünner wird mit 30mL Eisessig gelöst und auf einem Magnetrührer mit Heizplatte erwärmt. Anschließend wird die Probe abgekühlt und nach Erreichen der Raumtemperatur wird mit 0,1 molarer Perchlorsäure potentiometrisch titriert.

### 3.4.2. Bestimmung der primären, sekundären und tertiären Aminzahl nach DIN EN ISO 9702

Zur Bestimmung der primären Aminzahl wird in einen Erlenmeyerkolben auf 0,1mg soviel Reaktivverdünner eingewogen, dass 0,002mol Amingruppen enthalten sind. Anschließend werden 5mL von 1,5 molarem Acetylaceton in Dimethylformamid zugegeben, der Kolben verschlossen, geschüttelt und für 30 Minuten im Wasserbad bei  $40^{\circ}\text{C}$  gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 50mL Dimethylformamid gespült und potentiometrisch mit 0,5 molarer Kaliumhydroxidlösung titriert.

Zur Bestimmung der tertiären Aminzahl wird in ein Becherglas soviel Reaktivverdünner eingewogen, dass 0,001mol Amingruppen enthalten sind, welche in 10mL Eisessig gelöst werden. Anschließend werden 10mL Essigsäureanhydrid zugefügt und eingemischt. Nach 30 minütiger Ruhezeit bei Raumtemperatur werden 40mL Eisessig hinzugefügt und mit 0,1 molarer Perchlorsäure potentiometrisch titriert.

Die sekundäre Aminzahl wird rechnerisch aus der Differenz der Gesamtaminzahl und der Summe der sekundären und tertiären Aminzahl bestimmt.

#### 3.4.3. Berechnung der theoretischen Aminzahl

Die theoretische Aminzahl berechnet sich wie folgt:

$$\text{Theoretische Aminzahl / [mg/g]} = \frac{\text{Molmasse}}{56100} * \text{Anzahl der N - Atome}$$

#### 3.4.4. Bestimmung der Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629

Die in einer Probe enthaltenen Hydroxylgruppen werden mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird hydrolysiert und die entstehende Essigsäure mit Kaliumhydroxid-Standardlösung zurücktitriert. Zur Einwaage werden 10mL Ethylacetat hinzugefügt und ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 5mL des Acetylierungsreagenz, bestehend aus 90g Ethylacetat, 4g p-Toluolsulfonsäure und 35,7g Essigsäureanhydrid, zugegeben und auf 70°C geheizt. Nach 30 Minuten wird die Probe abgekühlt. Nach Erreichung der Raumtemperatur werden 10mL eines Pyridin/Wasser Gemisches zugegeben und die Probe 10 Minuten stehen gelassen. Anschließend wird mit 60mL Toluol/n-Butanol nachgespült und die Probe wird mit 10 Tropfen Indikatorlösung (Phenolphthalein) versetzt. Es wird mit 0,5 molarer KOH bis zum Umschlagspunkt titriert.

#### 3.4.5. Bestimmung der dynamischen Viskosität nach DIN EN ISO 3219

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität der Reaktivverdünner wurde ein Kegel-Platte Rheometer des Typs „DSRF“ der Fa. Bohlin, D herangezogen. Die Probe wird zunächst auf die Platte aufgebracht, sodass keine Luftblasen darin enthalten sind. Anschließend erfolgt die Messung mit einer Scherrate von  $25\text{s}^{-1}$  bei 23°C.

#### 3.4.6. Bestimmung der Farbzahl (Hazen) nach EN ISO 6271-1

Zunächst wird das Gerät (Lico (R) 300, Fa. Lange, D) mittels deionisiertem Wasser kalibriert. Anschließend wird die Probe in die Messküvette eingebracht und vermessen. Die Probenfarbe des zu prüfenden Produktes wird mit den Farben von Farbstandards verglichen. Der Standard, der der Farbe der Probe am nächsten kommt, wird festgestellt und das Ergebnis als Platin/Cobalt-Farbzahl angegeben.

### 3.4.7. Größenausschlußchromatographie (SEC) - Messung

Die Polymerlösung wird auf eine Kolonne mit dem Trägermaterial aufgebracht und mit einem Strom aus Lösemittel (Tetrahydrofuran) eluiert. Die kleineren Moleküle dringen in alle Poren des Trägermaterials ein, die größeren Moleküle können nur in die verhältnismäßig weniger vorhandenen größeren Poren eindringen und werden daher als erstes aus dem Lösemittelstrom ausgespült. Der Detektor (G1362A RID, Serie 1200, Fa. Agilent, CA, USA), welcher sich am Ende des Aufbaus befindet, misst die Konzentration der jeweils austretenden Teilchen. Die SEC wurde auf Polystyrol (PS) kalibriert.

### 3.4.8. Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC/MS) - Messung

Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC/MS, HPLC/MS) ist die Verbindung des Verfahrens der Flüssigchromatographie (LC bzw. HPLC) mit der Massenspektrometrie (MS). Dabei dient die Chromatographie zur Auftrennung und die Massenspektrometrie zur Identifikation und/oder Quantifizierung der Substanzen. Die zu vermessende Probe wird in Methanol gelöst (0,2mL Substanz auf 15mL Methanol) und anschließend in das LC/MS Gerät (LCQ Advantage Max, Fa. Thermo Electron Corporation, New Hampshire, USA) eingebracht. Als Ionisierungsmethode wurde die Electro Spray Ionisation im positiven Modus gewählt. Die Kapillartemperatur beträgt bei der Messung 200°C, die Kapillarspannung 10V, Spray-Voltage 4,5kV, Sheath Gas Flow Rate 200a.u. und die Kapillartemperatur 320°C.

## 3.5. Charakterisierung der Lacke

Da die Anwendbarkeit der hergestellten Harze überprüft werden musste, wurden sie in Lacke eingearbeitet. Pro Reaktivverdünner wurden zwei Lacke hergestellt, wobei der eine katalysiert, der andere unkatalysiert geprüft wurde. Die hergestellten Lacke wurden für weitere Prüfungen auf Glasplatten aufgezogen und entweder bei Raumtemperatur oder bei 80°C forciert getrocknet. Die Nassfilmschichtstärken betragen 200 bzw. 152µm.

### 3.5.1. Herstellung der Lacke

Um die Vergleichbarkeit der Reaktivverdünner untereinander zu gewährleisten, wurden die Lackrezepturen immer gleich aufgebaut (s. Tab. 3.5 und 3.6).

Der Lack wurde in drei Schritten hergestellt. Zunächst wurde der Reaktivverdünner mit dem Bindemittel Macrynal SM 28/10/75 gelöst in Butylacetat (BAC), dem Additiv Additol VXL 4930 und gegebenenfalls den Katalysatoren Metatin 712 E/1X und Dabco 33-LV vermengt. In einem zweiten Schritt wurde das Isocyanat Desmodur N3300 mit dem Universalverdünner Butylacetat (BAC): Solventnaphtha (SNA): Xylol, Isomerenmisch (X) = 60:15:25 angelöst. Anschließend wurden Reaktivverdünner- und Isocyanatgemisch vermengt und mittels Universalverdünner auf die Auslaufzeit von 21 Sekunden, gemessen mittels DIN 4 Messbecher, eingestellt.

**Tab. 3.5:** Übersicht der Lackinhaltsstoffe der Lacke L1-L6 (alle Angaben in g).

	L 2	L 2k	L 3	L 3k	L 4	L 4k	L 5	L 5k	L 6	L 6k
RV 13	23,1	23,1								
RV 14			23,1	23,1						
RV 15					23,1	23,1				
RV 16							23,1	23,1		
RV 17									23,1	23,1
Macrynal SM 28/10/75 BAC	102,53	102,53	102,53	102,53	102,53	102,53	102,53	102,53	102,53	102,53
Additol VXL 4930	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Metatin 712 E/1X		3		3		3		3		3
Dabco 33-LV		0,3		0,3		0,3		0,3		0,3
BAC:SNA:X = 60:15:25	62,35	59,05	62,35	59,05	65,96	62,66	72,69	69,39	63,73	60,43
Desmodur N 3300	49,4	49,4	49,4	49,4	47,72	47,72	46,93	46,93	42,42	42,42

**Tab. 3.6:** Übersicht der Lackinhaltsstoffe der Lacke L7-L11 (alle Angaben in g).

	L 7	L 7k	L 8	L 8k	L 9	L 9k	L 10	L 10k	L 11	L 11k
RV 15					100	100				
RV 18	23,1	23,1					100	100		
RV 19			23,1	23,1						
RV 20									23,1	23,1
Macrynal SM 28/10/75 BAC	102,53	102,53	102,53	102,53					102,53	102,53
Additol VXL 4930	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Metatin 712 E/1X		3		3		3		3		3
Dabco 33-LV		0,3		0,3		0,3		0,3		0,3
BAC:SNA:X = 60:15:25	65,77	62,47	69,19	65,89	65,2	61,9	64,26	60,96	66	62,7
Desmodur N 3300	47,19	47,19	55,16	55,16	45,95	45,95	43,66	43,66	47,72	47,72

### 3.5.2. Messung der Dichte bei Raumtemperatur nach VLN 067

Zunächst wird das Gewicht des leeren Messzylinders (100mL) bei Raumtemperatur bestimmt. Anschließend wird das Harz bis ca. 5mL unter die oberste Marke eingefüllt. Der obere, freibleibende Teil darf nicht mit Probensubstanz benetzt sein. Der gefüllte Messzylinder wird gewogen und das Harzvolumen wird am Messzylinder abgelesen. Die Dichte berechnet sich aus dem Verhältnis der Einwaage in g zu dem Volumen in cm<sup>3</sup>.

### 3.5.3. Bestimmung der Auslaufzeit mit dem DIN 4 Becher nach DIN 53211

Nach dem Einstellen des Lacks, mit dem Universalverdünner BAC:SNA:X=60:15:25, auf die Auslaufzeit von 21 Sekunden (gemessen mit DIN 4 Messbecher) werden die Proben in ein temperiertes Wasserbad (23°±0,5 °C) gestellt und verschlossen. Die Norm gibt eine neuerliche Prüfung mit dem DIN 4 Messbecher nach 2, 4 und 6 Stunden vor. Verdoppelt sich der Ausgangswert, so ist der Lack nicht mehr zu vermes-

sen. Des Weiteren wird nach 24h visuell festgestellt, ob die Probe geliert ist oder nicht.

#### 3.5.4. Bestimmung der Klebfreizeit nach VLN 043

Der Lack wird mittels Aufziehwürfel (152µm) auf Glasstreifen (300\*23mm) aufgezogen. Anschließend wird der Glasstreifen bei Raumtemperatur gelagert. Nach dem Aufzug auf den Glasstreifen wird in bestimmten Zeitintervallen (1 - 7 Stunden stündliche Prüfung und 24 Stunden) der Eindruck der Klebrigkeit durch leichtes Auflegen der mit Seife gereinigten Fingerkuppe geprüft und beurteilt. Die Skala der Beurteilungswerte reicht von 50 (vollständig klebrig) bis 10 (klebfrei). Die Beurteilung einer Prüferie sollte von einer Person durchgeführt werden.

#### 3.5.5. Bestimmung des nicht - flüchtigen Anteils nach DIN EN ISO 3251

Von dem auf 21s eingestellten Lacks werden jeweils 2g in zwei verschiedene Dosendeckel eingewogen. Die Lacke werden mit 2mL Ethylacetat versetzt und für eine Stunde bei 125°C in einen Umluftofen (FED 115 L Umluft, Fa. WTB Binder, A) gestellt. Anschließend werden die Proben erneut gewogen. Die Berechnung des nicht flüchtigen Anteils (nfA) erfolgt über folgende Formel:

$$\text{nfA} / (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

$m_0$  = Masse des leeren Dosendeckels in g

$m_1$  = Masse des Probendeckels und der Probe in g

$m_2$  = Masse des Probendeckels und der Probe nach der Trocknung im Ofen in g

Da eine Doppelbestimmung von jedem Lack vorgesehen ist, ergibt sich der nfA aus dem arithmetischen Mittel der beiden Messungen.

#### 3.5.6. Pendeldämpfungsprüfung nach DIN EN ISO 1522

Zunächst sind die Lacke auf Glasplatten (100\*10\*5mm) mittels Aufziehwürfel (200µm) aufzuziehen. Anschließend werden die Glasplatten in einem Klimaraum (23°C) zwischengelagert. Nach 10 Minuten Abdampfzeit werden die Platten, die forciert getrocknet werden in eine Umluftofen (FED 115 L Umluft, Fa. WTB Binder, A) bei 80°C eine halbe Stunde getrocknet. Die Platten die bei Raumtemperatur getrocknet werden, werden vor der ersten Prüfung 24 Stunden im Klimaraum gelagert. Die zweite Prüfung erfolgt nach 168 Stunden Lagerung im Klimaraum. Die forciert getrockneten Platten werden 1 Stunde nach Entnahme aus dem Ofen und anschlie-

ßender Lagerung im Klimaraum zum ersten Mal mittels Pendel (A 1027 Stoll, Fa. Herberts, A) geprüft. Weitere Prüfungen erfolgen nach 24 und 168 Stunden Lagerung im Klimaraum. Die Pendeldämpfungsprüfung gibt Aufschluss über die Härte der Lackschicht.

#### 3.5.7. Lösemittelbeständigkeit von Beschichtungen VLN 154

Zur Bestimmung der Lösemittelbeständigkeit gegen Superbenzin bleifrei (SBB) und einem Xylolisomerengemisch (X) werden dieselben Glasplatten wie zur Pendeldämpfungsprüfung herangezogen. Zunächst werden kleine Wattestreifen in das zu verwendende Lösungsmittel getaucht und anschließend auf die Beschichtung aufgebracht. Es wird jene Zeit nach Beginn der Lösemittelbelastung durch den Wattestreifen gemessen, nach der mit dem Fingernagel durch die Beschichtung bis zur Glasplatte gekratzt werden kann. Die Beurteilung einer Prüfserie sollte von einer Person durchgeführt werden.

#### 3.5.8. Ultra Violet Condensation Weathering Device (UVCON) Test nach VLN 049

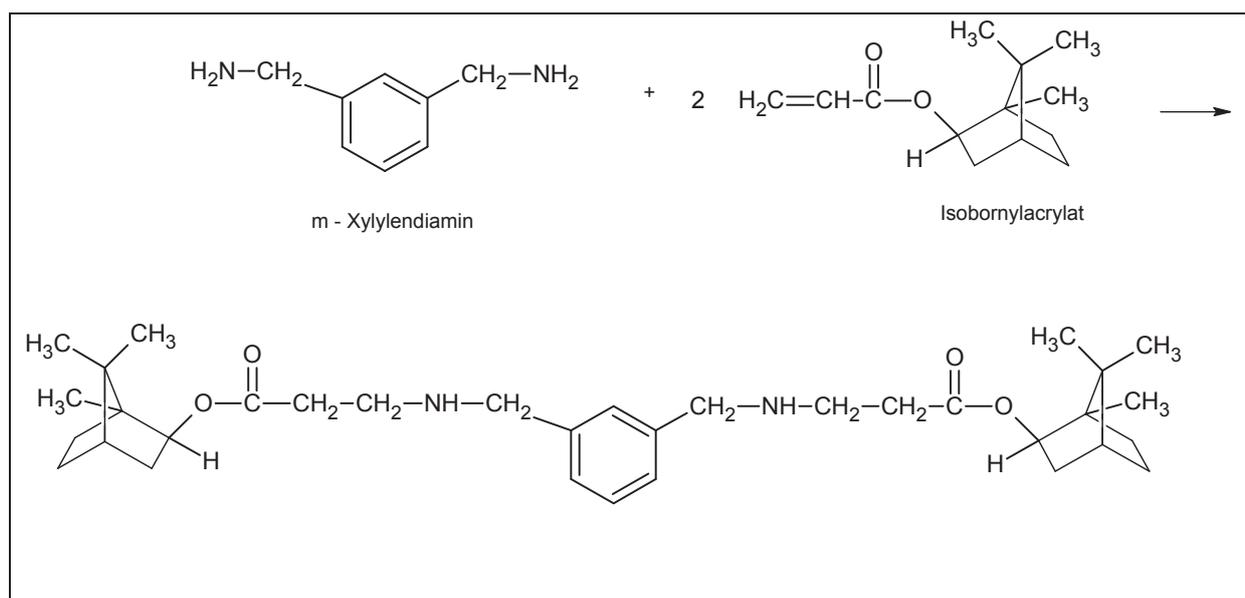
Zunächst wird das zu testende Material (Reaktivverdünner mit Bindemittel) auf eine weiße Kachel (7,5 \* 15cm) mittels Spritzpistole appliziert. Anschließend wird die getrocknete Kachel in das UVCON Gerät (UC327, Fa. Atlas, USA) gegeben und die Kurzbewitterung startet (4 Stunden 60°C + Ultra violettes Licht der Wellenlänge 313 nm / 4 Stunden 45°C + 100% relative Feuchte). Die Kacheln werden nach 166, 332, 498 und 1164 Stunden optisch auf ihre Gilbung beurteilt.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Herstellung, der harztechnischen und der lacktechnischen Charakterisierungen dargestellt. Bei der Herstellung der Reaktivverdünner wurden verschiedene Ansätze verfolgt, die im Folgenden näher beschrieben werden.

### 4.1. Einfache Reaktivverdünner mit sekundären Aminen

Ausgehend von der Charakterisierung der Reaktivverdünner, die mit Diaminen und Monoacrylaten hergestellt wurden (vgl. Kap. 3.2.1), wie z.B. RV 1 (s. Abb. 4.1), wurden Modifizierungen und neue Ansätze getestet. Durch das gewählte Molverhältnis Diamin: Monoacrylat = 1: 2 soll sichergestellt werden, dass die Reaktion auf Stufe eines sekundären Amins stehen bleibt.

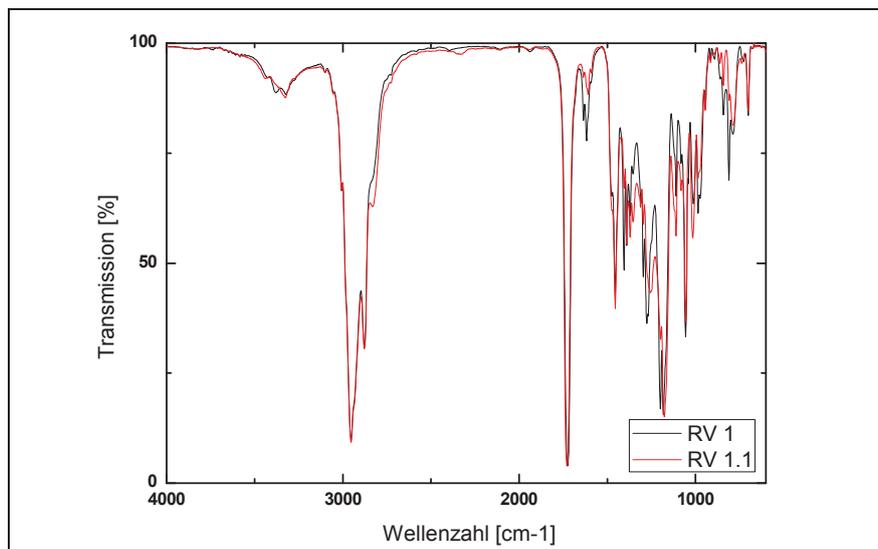


**Abb. 4.1:** Darstellung der Reaktionsgleichung der Michael - artigen Reaktion zum Reaktivverdünner RV 1.

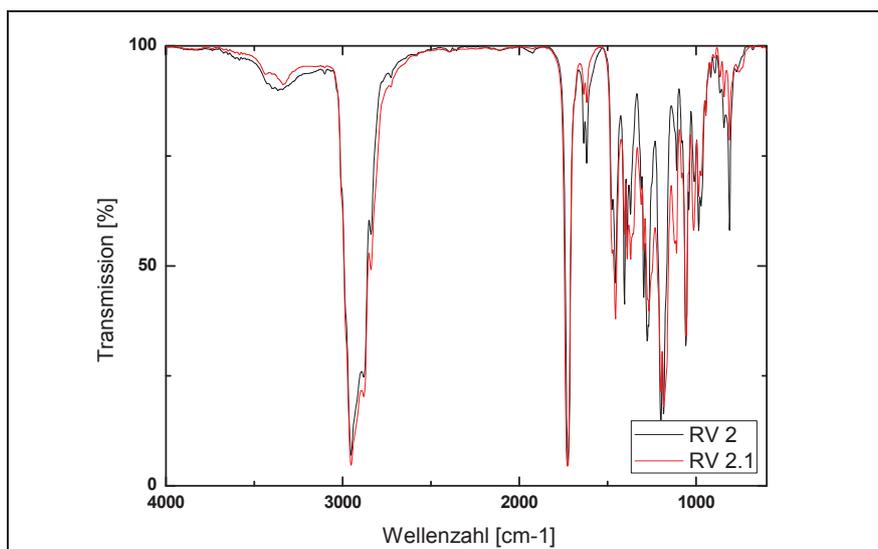
#### 4.1.1. Herstellungsverfolgung mittels Infrarot-Spektroskopie (IR)

Anhand von IR Spektren ist zu erkennen, wann die Reaktion von Amin und Acrylat vollständig abgelaufen ist. Das ist ersichtlich im Rückgang der Doppelbindungsbanden des Acrylats bei  $810$ ,  $1607$  und  $1635\text{cm}^{-1}$ , wie es exemplarisch an RV 1 - RV 5 in den Abb. 4.2 bis 4.6 gezeigt ist. Zur weiteren Überprüfung des Reaktionsablaufes wurden Brechungsindexmessungen (vgl. Kap. 3.3) durchgeführt. Sobald der Bre-

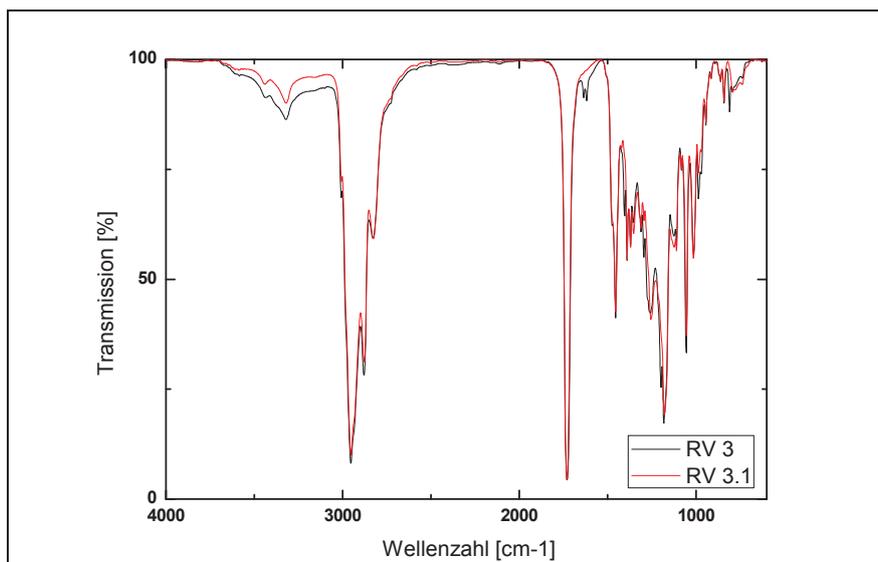
chungsindex gegen einen Grenzwert lief, wurde auf eine vollständig abgeschlossene Reaktion geschlossen.



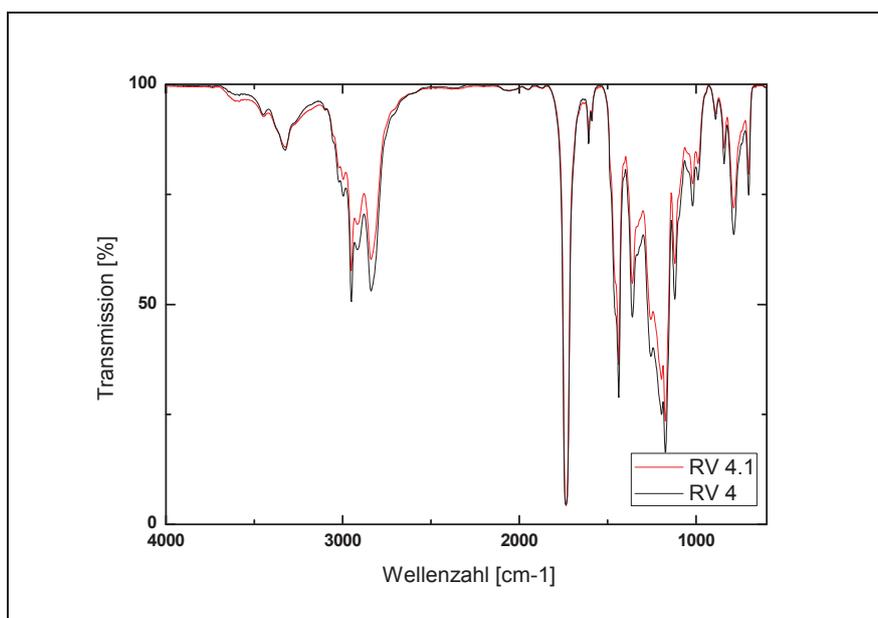
**Abb. 4.2:** IR - Spektrum des RV 1 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



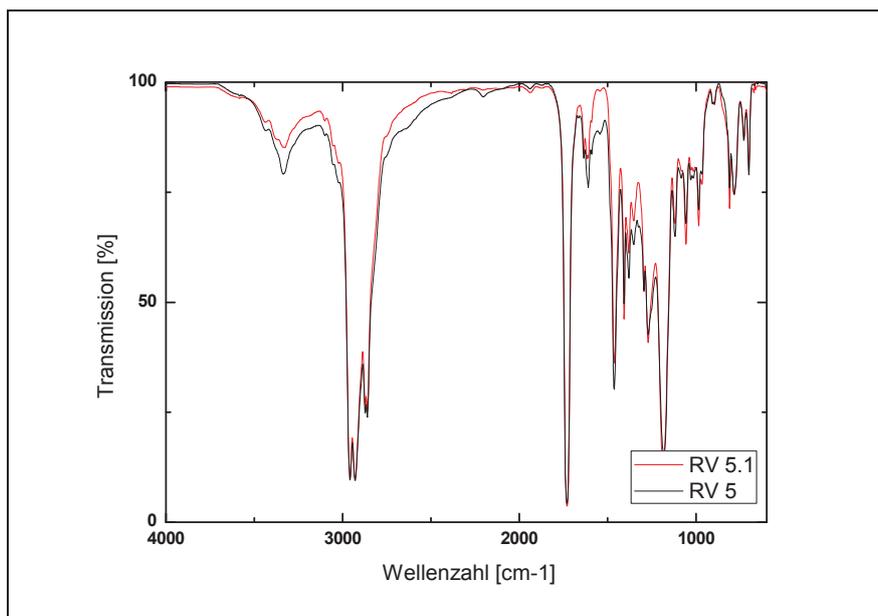
**Abb. 4.3:** IR - Spektrum des RV 2 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.4:** IR - Spektrum des RV 3 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.5:** IR - Spektrum des RV 4 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.6:** IR - Spektrum des RV 5 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).

#### 4.1.2. Ergebnisse der harztechnischen Charakterisierung

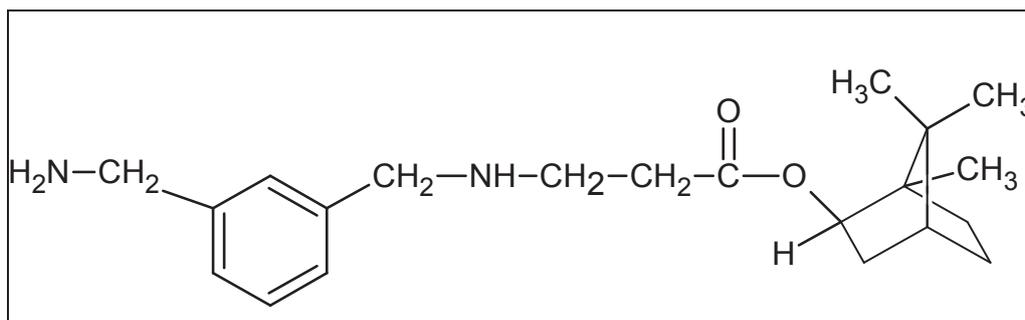
In Tabelle 4.1 ist zu erkennen, dass die Reaktivverdünner 4 und 5, die nicht mit Isobornylacrylat hergestellt wurden, deutlich niedrigere Viskositäten aufweisen. Die Reaktivverdünner welche mit IBOA hergestellt wurden (RV1 - RV 3), zeigen höhere Viskositäten. Dies lässt auf eine Abhängigkeit der Viskosität vom eingesetzten Acrylatyp schließen. Des Weiteren unterscheiden sich die Eigenschaften des RV 1 und RV 4 deutlich. Durch Einsatz von Methylacrylat (RV 4) anstelle von IBOA (RV 1) sinkt die Viskosität um ca. 95%. Bei RV 1 - RV 3 ist im Vergleich der Viskositäten, die Abhängigkeit vom eingesetzten Amin ersichtlich. Die Gegenüberstellung der gemessenen Gesamtaminzahl und der theoretischen Aminzahl zeigt, dass die Reaktion annähernd die erwartete Aminzahl aufweist. Da bei RV 1 zusätzlich die primäre, sekundäre und tertiäre Aminzahl gemessen wurde, kann man sich ein Bild über die Stufe der abgelaufenen Reaktion machen. In Tabelle 4.1 ist zu sehen, dass die Reaktion auf der gewünschten Stufe (sekundäre Amine) stehen geblieben ist.

**Tab. 4.1:** Chemische und physikalische Eigenschaften der Reaktivverdünner RV 1 - RV 5;  $\eta$ : Viskosität bei 23°C und 25 s<sup>-1</sup>.

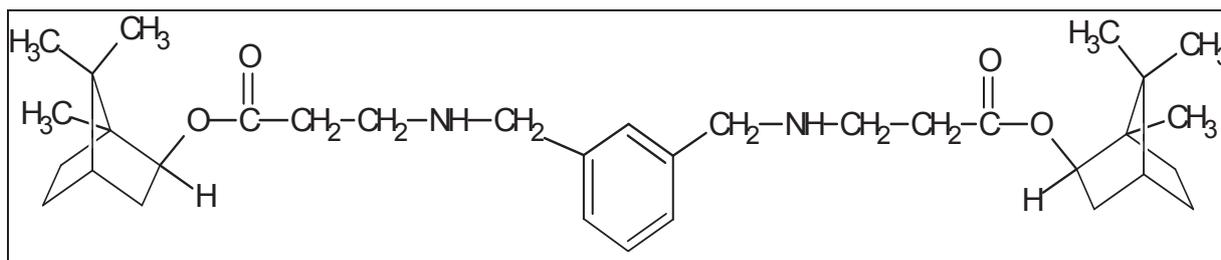
Reaktivverdünner	Aminzahl (gesamt)/ (mg/g)			Theor. Aminzahl/ (mg/g)	$\eta$ /(mPas)	Farbzahl [-]
	primär	sekundär	tertiär			
	[Massenanteil in %]					
RV 1 (m-Xylylendiamin : IBOA = 1:2)	201			203	1460	112
	0	4,5	0,6			
RV 2 (Isophorondiamin: IBOA = 1:2)	189			190	2230	80
RV 3 (Ethyldiamin: IBOA = 1:2)	213			224	4050	619
RV 4 (m-Xylylendiamin: Methylacrylat = 1:2)	367			360	80	111
RV 5 (m-Xylylendiamin: Ethylhexylacrylat = 1:2)	220			222	70	31

#### 4.1.3. Ergebnisse der LC/MS Messung

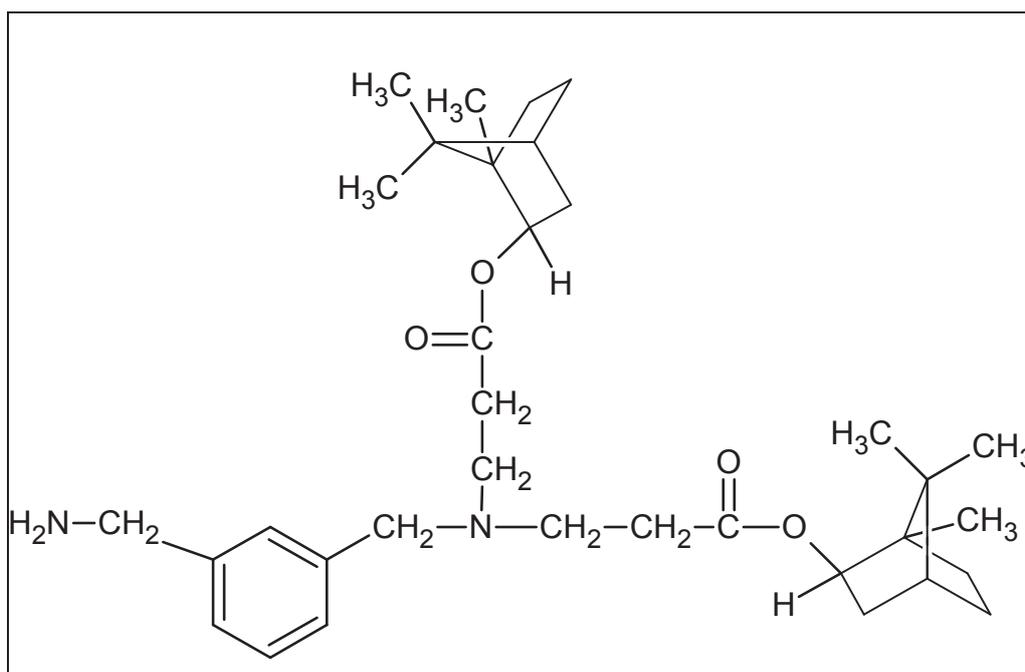
Von den Reaktivverdünnern mit sekundären Aminen wurde stichprobenartig RV 1 untersucht. In den Abbildungen 4.7 - 4.11 sind die theoretisch möglichen Addukte 1 - 4 des Reaktivverdünners RV 1 ersichtlich, welche mittels LC/MS Messung detektierbar sein sollten. Addukt 1 und Addukt 2 konnten nachgewiesen werden, jedoch war eine Unterscheidung zwischen 2a und 2b nicht möglich. Die Addukte 3 und 4 konnten nicht nachgewiesen werden. Die Vermutung, dass keine tertiären Amine gebildet wurden, konnte somit bestätigt werden (vgl. Kap. 4.1).



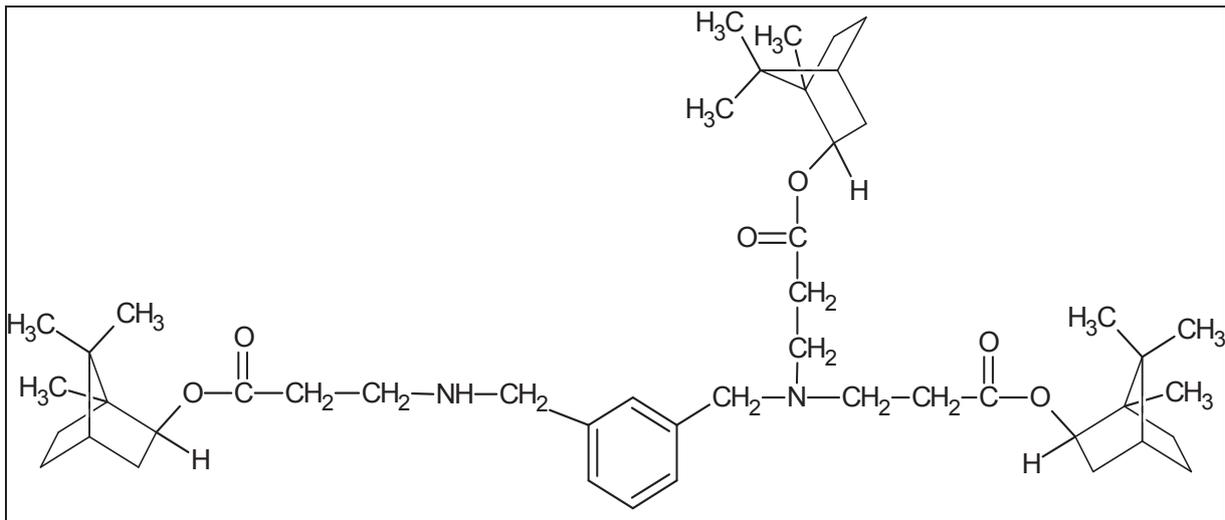
**Abb. 4.7:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 1 (Addukt 1, s. Text).



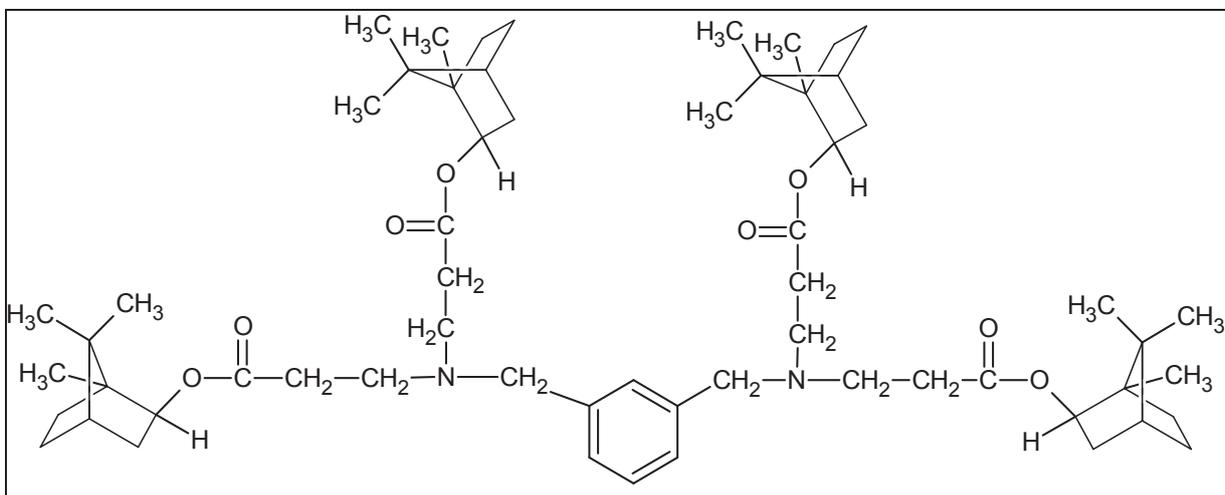
**Abb. 4.8:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 1 (Addukt 2a, s. Text).



**Abb. 4.9:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 1 (Addukt 2b, s. Text).



**Abb. 4.10:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 1 (Addukt 3, s. Text).



**Abb. 4.11:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 1 (Addukt 4, s. Text).

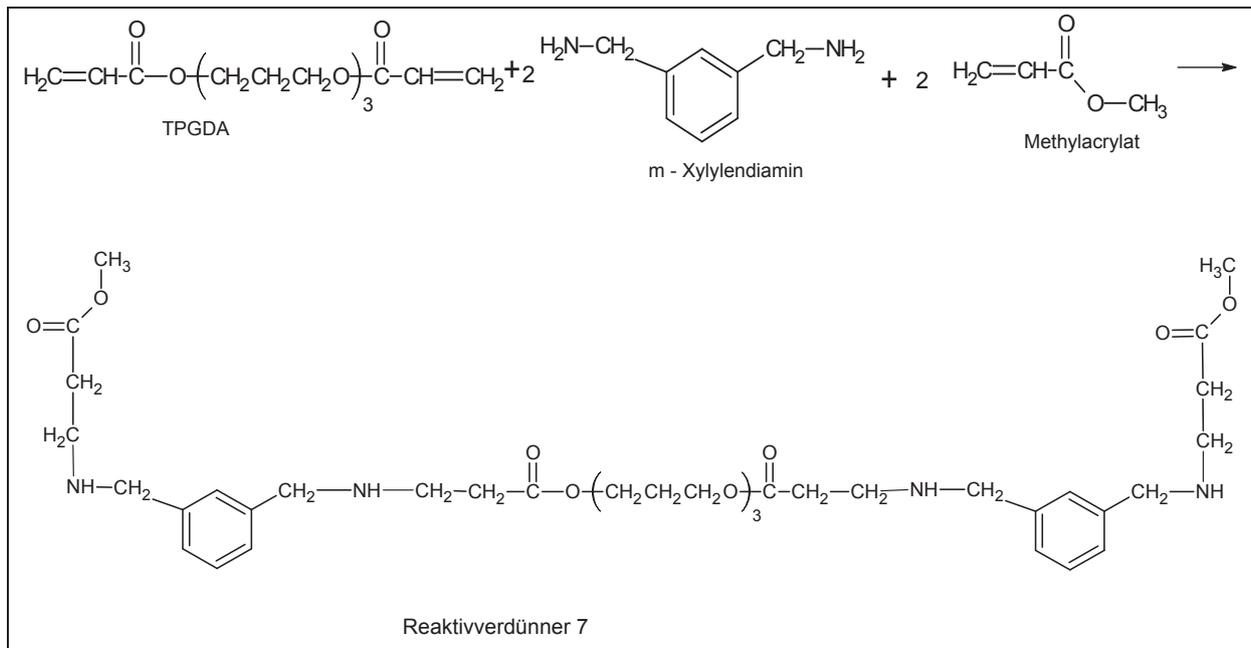
#### 4.1.4. Ergebnisse der lacktechnischen Charakterisierung

Die Lackrezeptur zur Herstellung des Klarlackes erfolgte immer nach demselben Schema, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben. Die Reaktivverdünner RV 1 - RV 5 gellerten sofort nach der Zugabe des Isocyanats Desmodur N3300, daher konnten keine weiterführenden Versuche durchgeführt werden. Die hohe Reaktivität der Reaktivverdünner mit dem Isocyanat, ist auf eine für die Isocyanatgruppen leichte Zugänglichkeit der Amingruppen zurückzuführen.

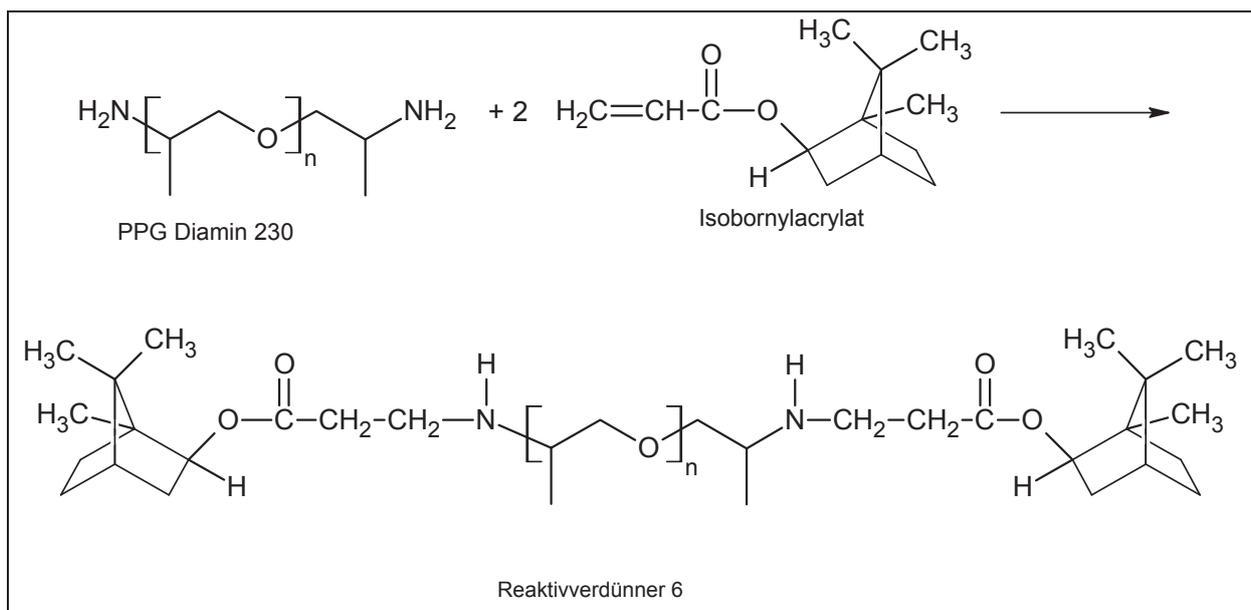
#### 4.2. Höhermolekulare Reaktivverdünner mit sekundären Aminen

Da die in Absatz 4.1 beschriebenen Reaktivverdünner sofort nach Zugabe des Isocyanats gellerten war es notwendig eine neue Rezeptur zu finden, um die Amingruppen besser abzuschirmen. Es wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Zunächst

wurde ein Diamin mit einem Diacrylat und einem Monoacrylat umgesetzt (vgl. Kap. 3.2.2). Eine andere Vorgehensweise war eine Umsetzung eines polymeren Diamins mit einem Monoacrylat (vgl. Kap. 3.2.1). Die in den Abbildungen 4.12 und 4.13 dargestellten Addukte sollten sich aus den eingesetzten Molverhältnissen der Edukte ergeben. Des Weiteren sollte auf diese Weise auch eine Reaktion nur bis zum sekundären Amin stattfinden.



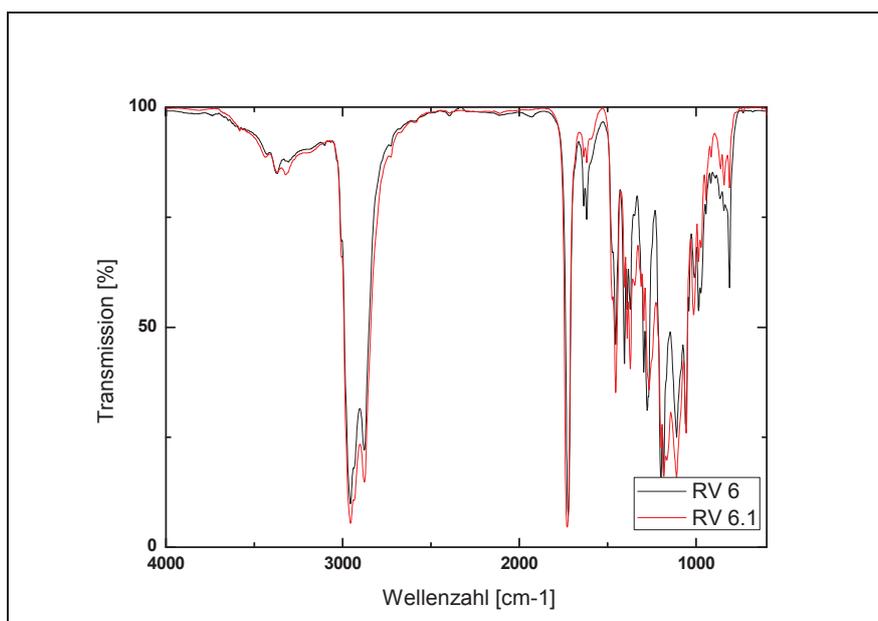
**Abb. 4.12:** Darstellung der Reaktionsgleichung der Michael - artigen Reaktion zum Reactivverdünner RV 7.



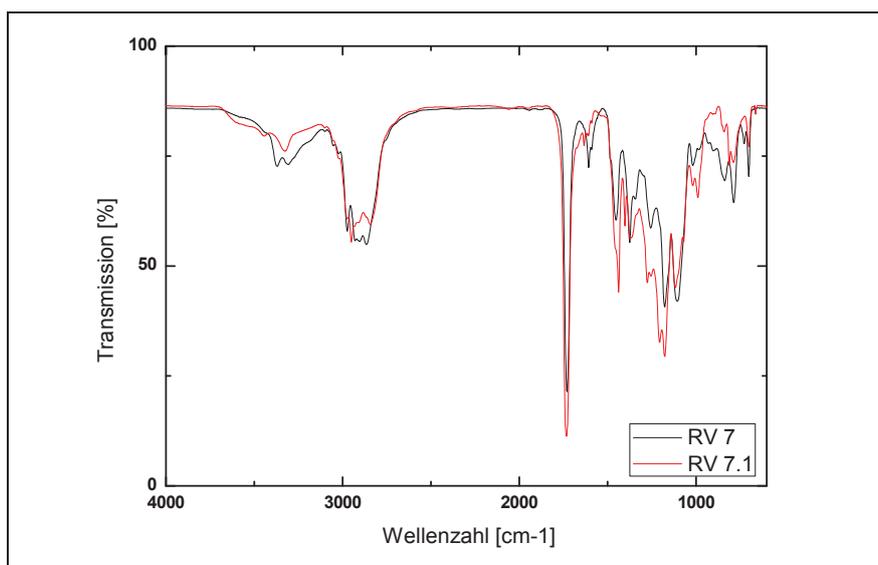
**Abb. 4.13:** Darstellung der Reaktionsgleichung der Michael - artigen Reaktion zum Reactivverdünner RV 6.

## 4.2.1. Herstellungsverfolgung mittels IR - Spektroskopie

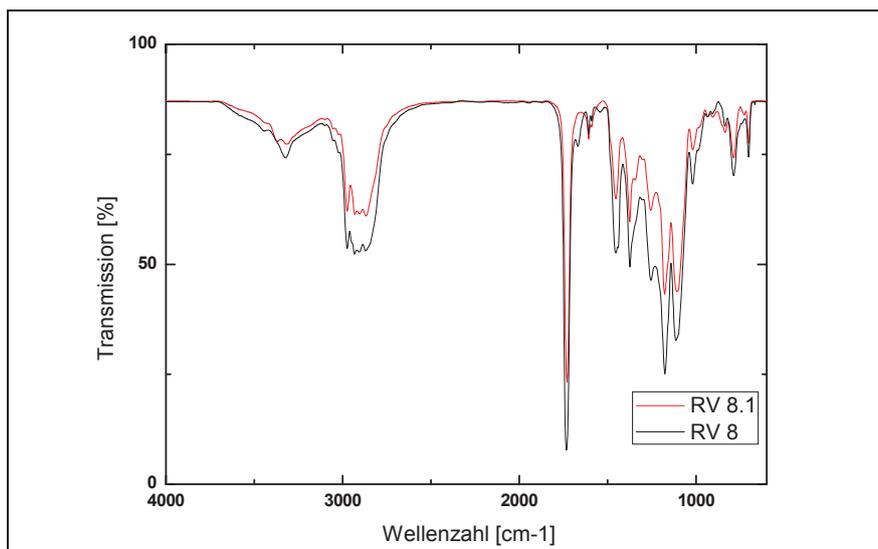
In den Abbildungen 4.14 und 4.16 ist vor allem der Peak bei  $1607\text{cm}^{-1}$  als Identifikation des Rückgangs der Doppelbindungen heranzuziehen. Der Rückgang der Doppelbindungsbanden des Acrylats ist in Abb. 4.15 bei  $810$  und  $1635\text{cm}^{-1}$  ersichtlich. Zur weiteren Reaktionsüberwachung wurden Brechungsindexmessungen durchgeführt (vgl. Kap. 4.1.1).



**Abb. 4.14:** IR - Spektrum des RV 6 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.15:** IR - Spektrum des RV 7 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.16:** IR - Spektrum des RV 8 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).

#### 4.2.2. Ergebnisse der harztechnischen Charakterisierung

Die Reaktivverdünner RV 7 und RV 8, welche sich nur durch ein unterschiedliches Molverhältnis unterscheiden, zeigen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften große Differenzen (s. Tab. 4.2). Vergleicht man RV 4 (s. Tab. 4.1), RV 7 und RV 8, die alle m-Xylylendiamin enthalten, so ist der deutliche Viskositätsanstieg, der auf die länger werdende Kette, bedingt durch den Einsatz von TPGDA, zurückzuführen ist, ersichtlich. Bei der Gegenüberstellung von RV 6 mit RV 1 - RV 3 (s. Tab. 4.1) so ist der Einfluss des eingesetzten Amins auf die Viskosität zu sehen. Die Gegenüberstellung der gemessenen Gesamtaminzahl und der theoretischen Aminzahl zeigt, dass die Reaktion annähernd die erwartete Aminzahl aufweist.

**Tab. 4.2:** Chemische und physikalische Eigenschaften der Reaktivverdünner RV 6 - RV 8;  $\eta$ : Viskosität bei 23°C und 25 s<sup>-1</sup>.

Reaktivverdünner	Aminzahl (gesamt)/ (mg/g)	Theor. Aminzahl/ (mg/g)	$\eta$ /(mPas)	Farbzahl [-]
RV 6 (PPG Diamin : IBOA = 1:2)	188	173	1410	350
RV 7 (TPGDA : m-Xylylendiamin : Methylacrylat = 1:2:2)	219	224	280	122
RV 8 (TPGDA : m-Xylylendiamin : Methylacrylat = 2:3:2)	276	284	7620	54

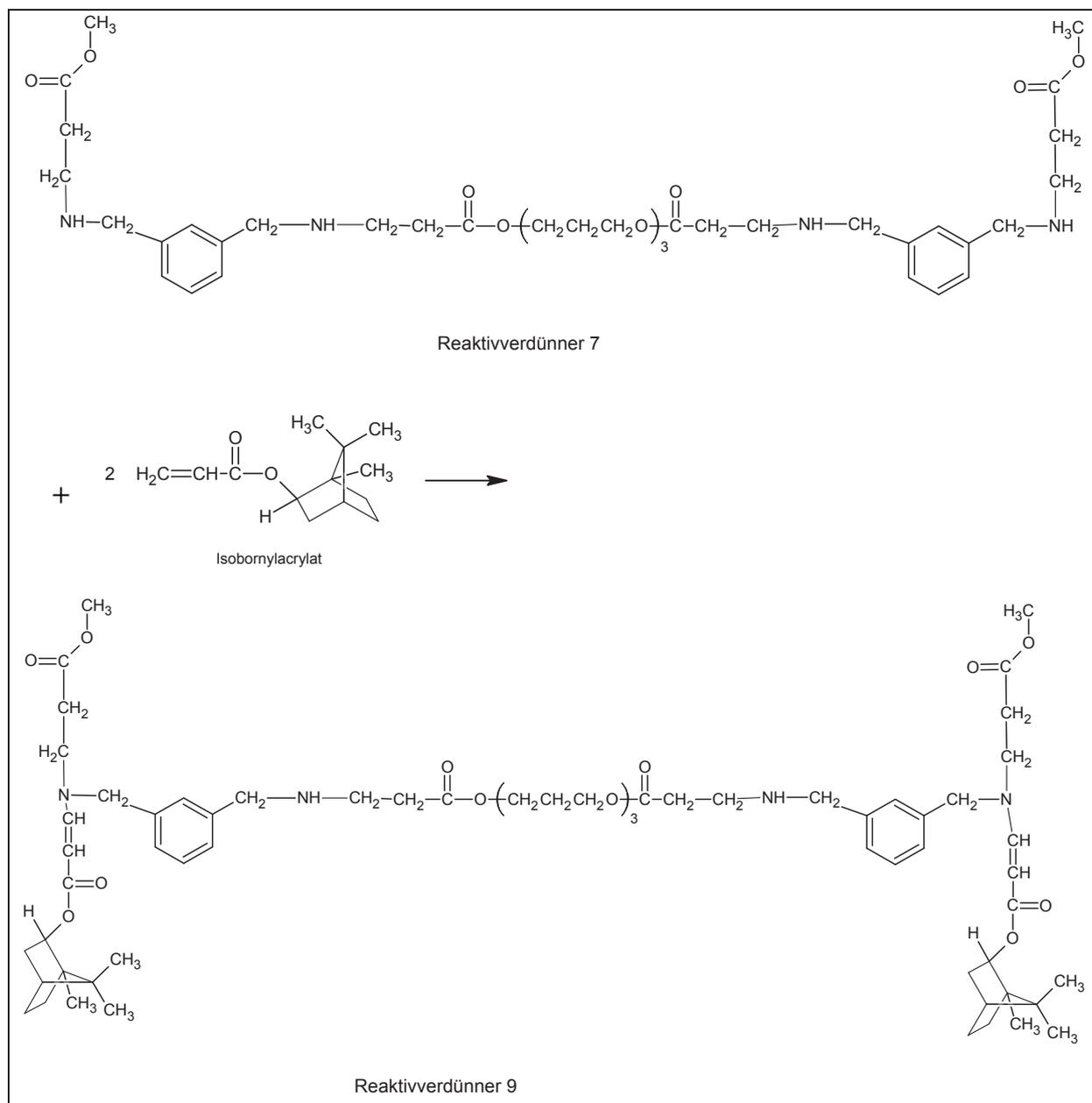
#### 4.2.3. Ergebnisse der lacktechnischen Charakterisierung

Die Reaktivverdünner RV 6 - RV 8 gelierten sofort nach Zugabe des Isocyanats Desmodur N3300. Somit ist es durch die vorliegenden Versuche nicht gelungen, die reaktive Amingruppe soweit abzuschirmen, dass die Härtung mittels Isocyanat langsamer verläuft.

#### 4.3. Modifizierung der Reaktivverdünner zur Reaktivitätsverminderung

Da auch die in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuche keine in einen Lack einarbeitbaren Produkte hervorbrachten wurde versucht, die schon hergestellten Reaktivverdünner so zu modifizieren, dass sie in einem Lack Anwendung finden können. Zunächst wurden die Reaktivverdünner RV 7 und RV 8 (vgl. Tab. 4.2) mit einem weiteren Monoacrylat umgesetzt, um weitere Amingruppen zu binden (vgl. Kap. 3.2.1). In einem anderen Ansatz wurde der Reaktivverdünner RV 8 mit Cardura E10P umgesetzt um die Reaktivität zu senken (vgl. Kap. 3.2.1) Durch das bei RV 9 gewählte Molverhältnis von 1 Mol Reaktivverdünner und 2 Mol IBOA soll sichergestellt werden, dass sich die Hälfte der sekundären Amine in tertiäre Amine umwandeln (s. Abb. 4.17). RV 8 wurde mit 2 bzw. 4 Mol Monoacrylat zu RV 10 und RV 11 umgesetzt, um die sekundären Amine zu einem Drittel bzw. zwei Drittel in tertiäre Amine umzuwan-

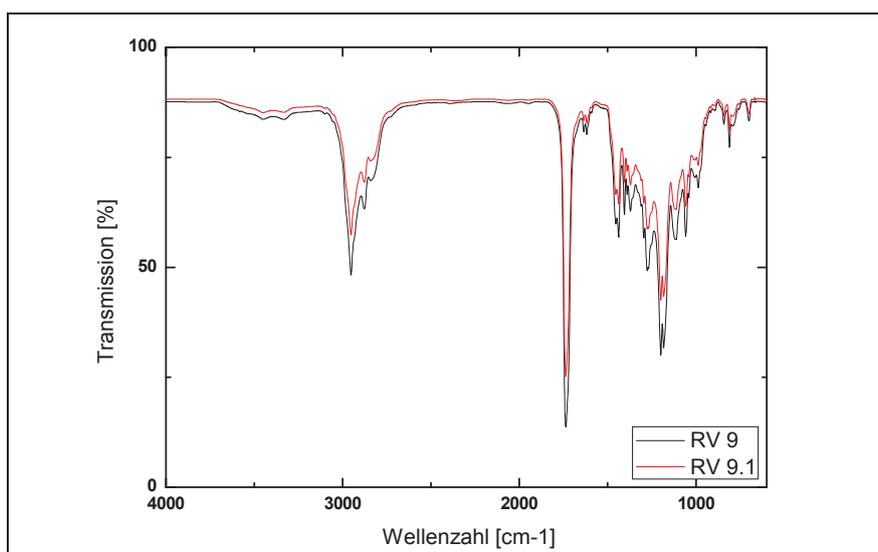
deln. Bei RV 12 wurde eine komplette Umsetzung der sekundären Amine zu tertiären Aminen angestrebt.



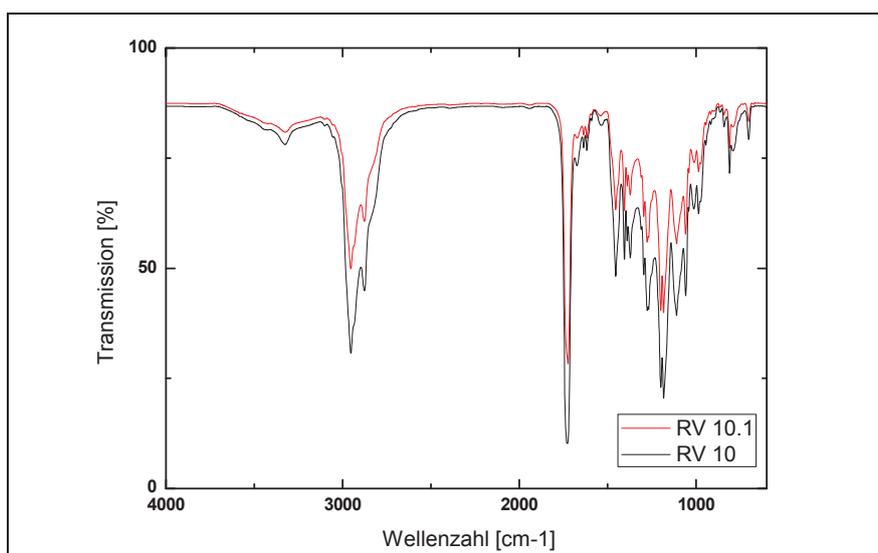
**Abb. 4.17:** Darstellung der Reaktionsgleichung der Michael - artigen Reaktion zum Reaktivverdünner RV 9 (idealisierte Struktur).

#### 4.3.1. Herstellungsverfolgung mittels IR - Spektroskopie

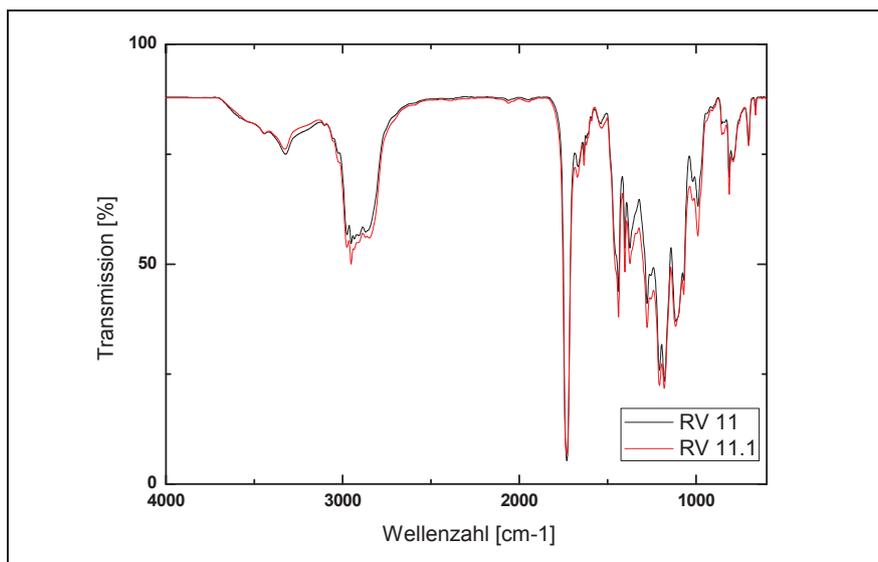
Der Rückgang der Doppelbindungsbanden des Acrylats ist in den Abbildungen 4.18, 4.19 und 4.21 bei  $810$  und  $1635\text{cm}^{-1}$  ersichtlich. In Abb. 4.20 ist vor allem der Peak bei  $1635\text{cm}^{-1}$  als Identifikation des Rückgangs der Doppelbindungen heranzuziehen. Zur weiteren Überprüfung des Reaktionsablaufes wurden zusätzlich Brechungsindexmessungen durchgeführt (vgl. Kap. 4.1.1).



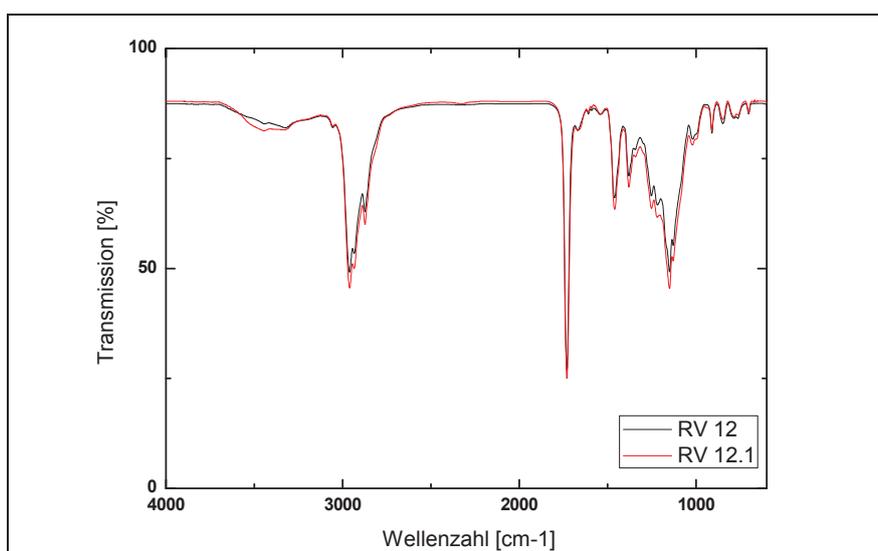
**Abb. 4.18:** IR - Spektrum des RV 9 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.19:** IR - Spektrum des RV 10 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.20:** IR - Spektrum des RV 11 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.21:** IR - Spektrum des RV 12 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).

#### 4.3.2. Ergebnisse der harztechnischen Charakterisierung

Aus Tabelle 4.3 ist ersichtlich, dass sich die Eigenschaften der Reaktivverdünner RV 9 und RV 10 stark unterscheiden. Sie unterscheiden sich durch das eingesetzte Molverhältnis der Ausgangsstoffe RV 7 und RV 8 (s. Tab. 4.2). Bei Gegenüberstellung von RV 10, RV 11 und RV 12 ist ersichtlich, dass die theoretische Aminzahl stark von der gemessenen Aminzahl abweicht. Daher ist anzunehmen, dass die Umsetzung der sekundären Amine zu tertiären Aminen nicht wie erwartet abgelaufen ist. Da bei RV 12 zusätzlich die primäre, sekundäre und tertiäre Aminzahl gemessen wurde,

kann man sich ein Bild über die Stufe der abgelaufenen Reaktion machen. In Tabelle 4.3 ist zu sehen, dass die Reaktion auf die gewünschten Stufe (tertiäre Amine) abgelaufen ist.

**Tab. 4.3:** Chemische und physikalische Eigenschaften der Reaktivverdünner RV 9 - RV 12;  $\eta$ : Viskosität bei 23°C und 25 s<sup>-1</sup>.

Reaktivverdünner	Aminzahl (gesamt)/ (mg/g)			Theor. Aminzahl/ (mg/g)	$\eta$ /(mPas)	Farbzahl [-]
	primär	sekundär	tertiär			
	[Massenanteil in %]					
RV 9 (RV 7, IBOA = 1:2)	160			192	520	490
RV 10 (RV 8, IBOA = 1:2)	162			210	2950	109
RV 11 (RV 8, Methylacrylat = 1:4)	358			220	1300	101
RV 12 (RV 8, Cardura E10P = 1:6)	0	0,1	3,2	128	10970	175

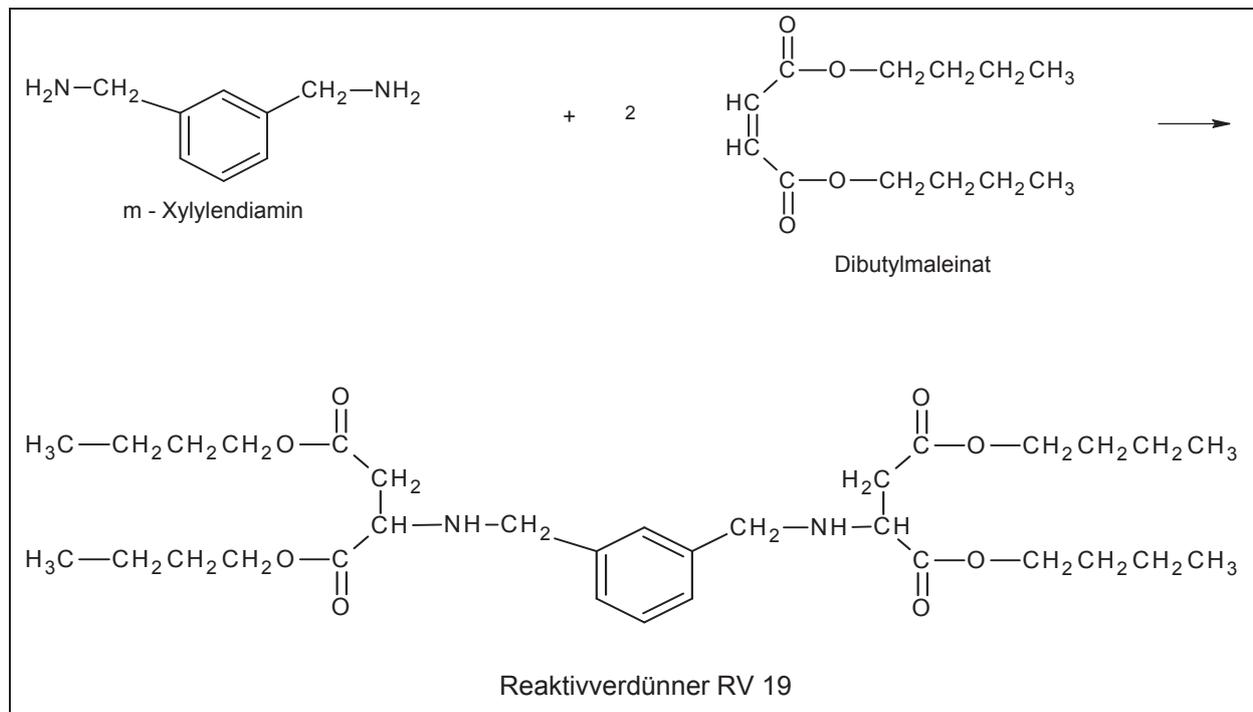
#### 4.3.3. Ergebnisse der lacktechnischen Charakterisierung

Auch die Verminderung der reaktiven frei zugänglichen Amingruppen, bei RV 9 auf 2 sekundäre Amingruppen (vgl. Abb. 4.17) und bei RV 10 auf 4 sekundäre Amingruppen, führte zu keinem verwertbaren Ergebnis. Auch die Verminderung von 6 sekundären Amingruppen auf 2 sekundäre Amingruppen bei RV 11 und die theoretische Reduktion auf keine sekundäre Amingruppe bei RV 12 führte zu keinem in einen Lack einarbeitbaren Reaktivverdünner. Wiederum gelierten die Reaktivverdünner bei Zugabe des Isocyanats. Somit wurde der Schluss gezogen, dass der Reaktivverdünner nicht mit sekundären Aminen aufgebaut werden kann und die Vernetzung mit Isocyanat nicht über eine Amin- sondern über eine Hydroxylgruppe erfolgen muss.

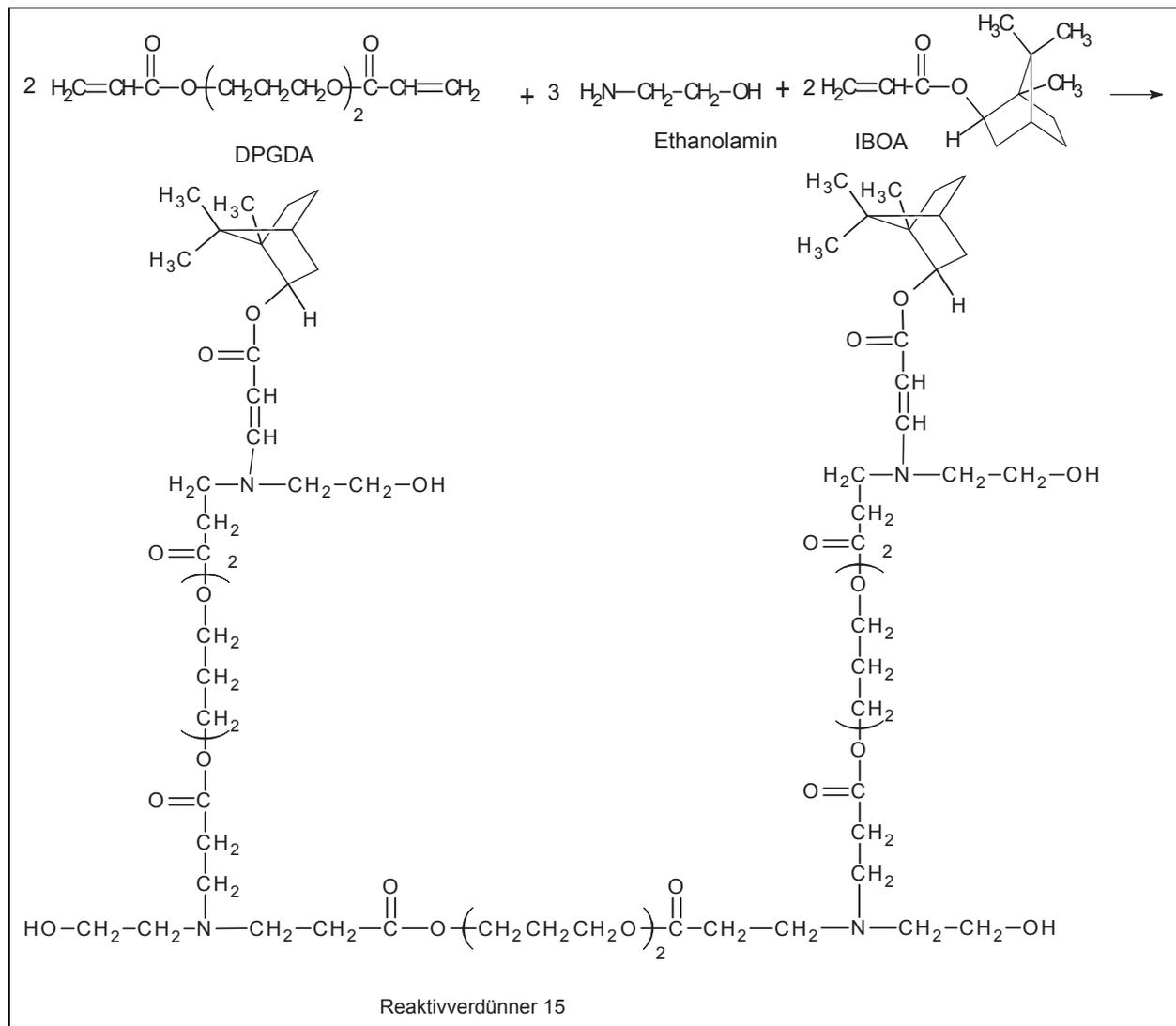
#### 4.4. Synthese von tertiären Aminen und Hydroxylgruppen

Wie schon in Kapitel 4.3 beschrieben, wurde ein komplett neuer Ansatz gewählt. Es wurden Reaktivverdünner auf Basis eines Monoacrylats, eines Diacrylats und eines

Amins hergestellt (s. Tab. 4.4 und vgl. Kap. 3.2.2). Statt des reaktiven m-Xylylendiamin wurde Ethanolamin eingesetzt und die anschließende Vernetzung fand über die freie Hydroxylgruppe des eingebauten Hydroxy - Amins statt. Bis auf Ausnahme des RV 13 (Molverhältnis 1:2:2 = Diacrylat: Amin: Monoacrylat) wurde das Molverhältnis 2:3:2 = Diacrylat: Amin: Monoacrylat für die Reaktivverdünner RV 14 - RV 18 und RV 20 gewählt. Mit den vorliegenden Molverhältnissen soll eine vollständige Umsetzung der vorliegenden Amine zu tertiären Aminen sichergestellt werden. RV 19 ist die Nachkochung eines kommerziell bereits erhältlichen Produkts, das aus m-Xylylendiamin und Dibutylmaleinat besteht (Umsetzung zu sekundären Aminen) und als Standard herangezogen werden konnte. In den Abbildungen 4.22 und 4.23 sind die Reaktionsgleichungen der Reaktivverdünner RV 19 und RV 15 ersichtlich.



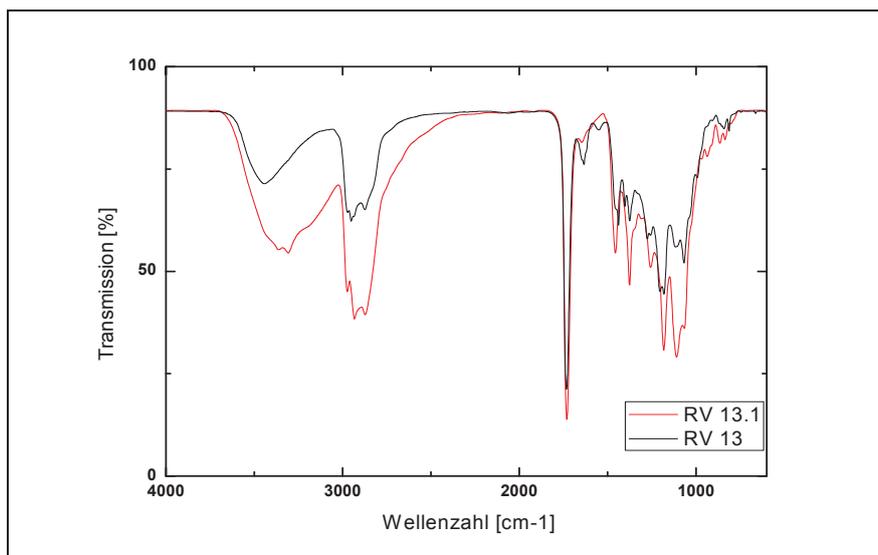
**Abb. 4.22:** Darstellung der Reaktionsgleichung der Michael - artigen Reaktion zum Reaktivverdünner RV 19.



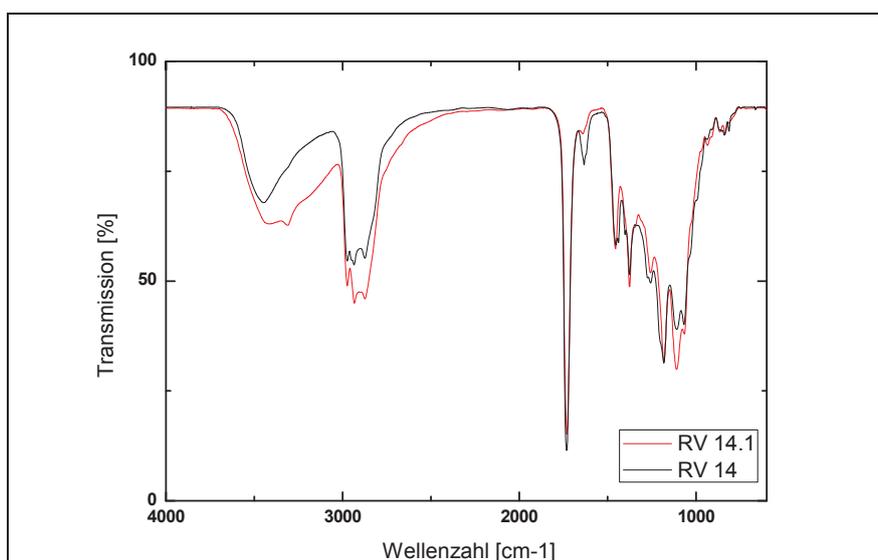
**Abb. 4.23:** Darstellung der Reaktionsgleichung der Michael - artigen Reaktion zum Reaktivverdünner RV 15 (idealisierte Struktur).

#### 4.4.1. Herstellungsverfolgung mittels IR Spektroskopie

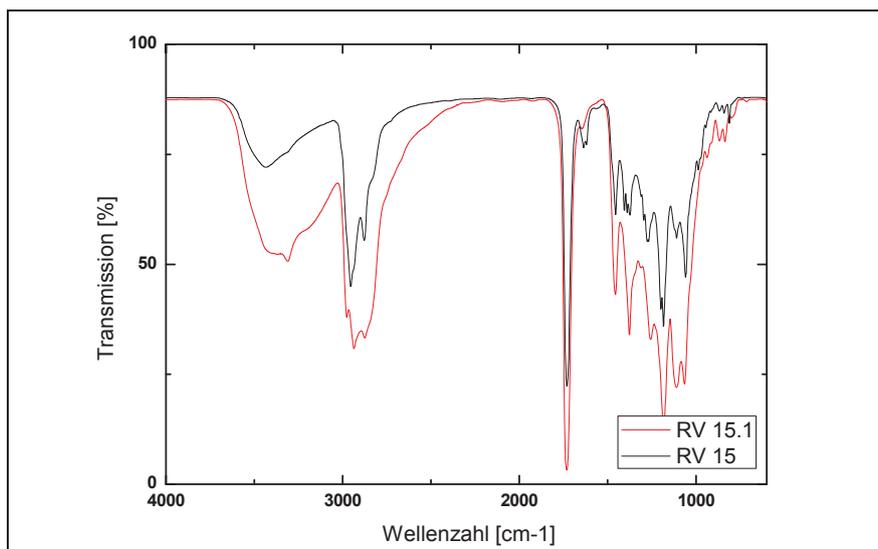
In den Abbildungen 4.24 bis 4.31 sind die IR - Spektren der Edukte bzw. Produkte der Reaktionen zu den Reaktivverdünnern RV 13 und RV 20 (vgl. Tab. 3.4) dargestellt. Die Abbildungen 4.24, 4.26 - 4.28 und 4.31 zeigen eine Abnahme des Doppelbindungspeaks des Acrylates bei  $835$  und  $1635\text{cm}^{-1}$ . Des Weiteren ist bei  $3200$  bis  $3600\text{cm}^{-1}$  die OH Bande zu erkennen. Bei RV 14 ist die Vollständigkeit der Reaktion im Rückgang der Banden  $671$  und  $1638\text{cm}^{-1}$  ersichtlich (s. Abb. 4.25), bei RV 18 und RV 19 im Rückgang der Peaks bei  $1608$  und  $1633\text{cm}^{-1}$  zu erkennen (s. Abb. 4.29 und 4.30). Des Weiteren wurde der Reaktionsfortschritt mittels Brechzahlmessung bestimmt (vgl. Kap. 4.1.1).



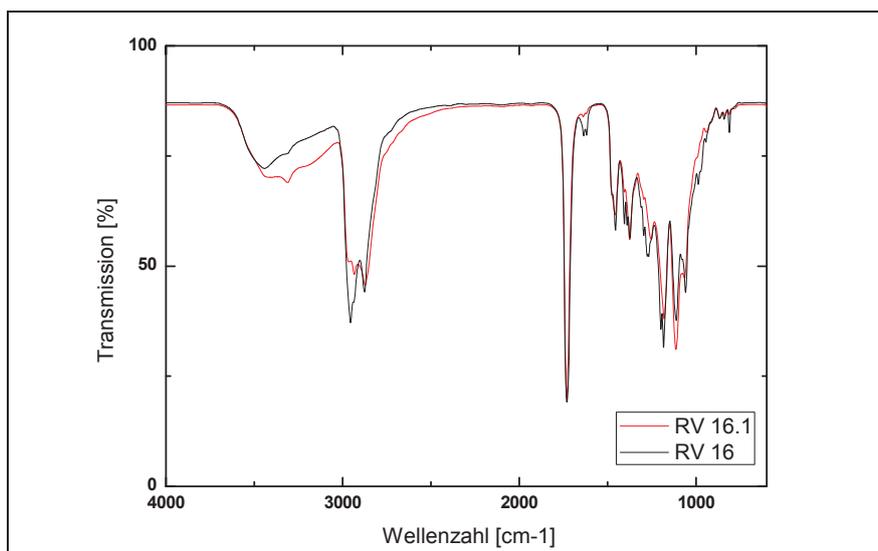
**Abb. 4.24:** IR - Spektrum des RV 13 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



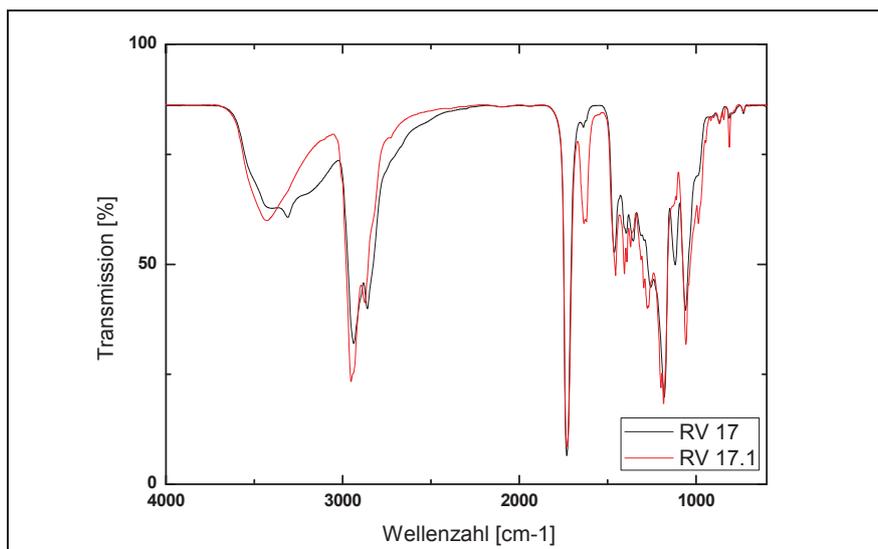
**Abb. 4.25:** IR - Spektrum des RV 14 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



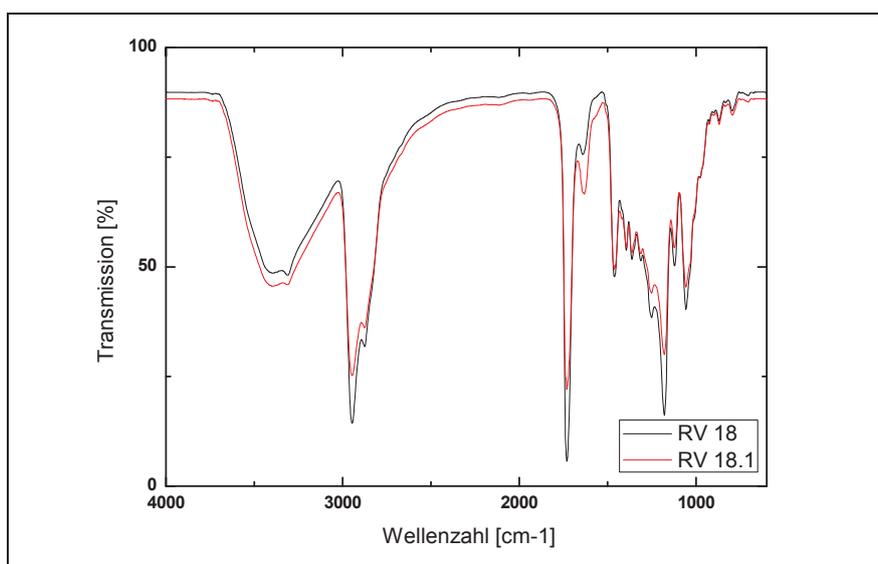
**Abb. 4.26:** IR - Spektrum des RV 15 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



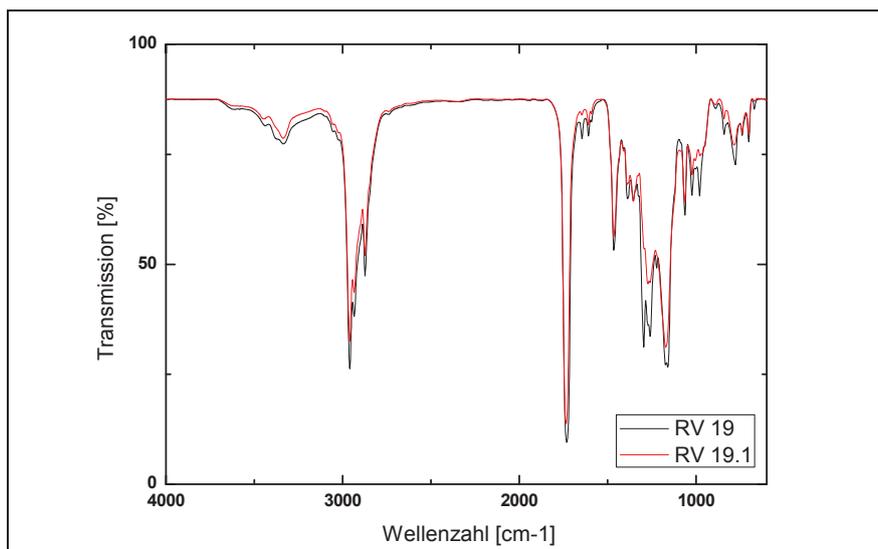
**Abb. 4.27:** IR - Spektrum des RV 16 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



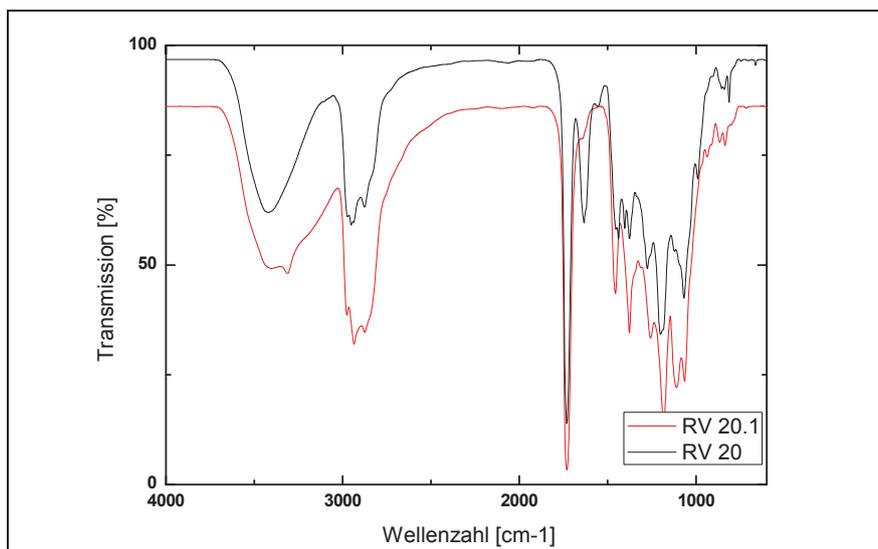
**Abb. 4.28:** IR - Spektrum des RV 17 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.29:** IR - Spektrum des RV 18 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.30:** IR - Spektrum des RV 19 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).



**Abb. 4.31:** IR - Spektrum des RV 20 bei Reaktionsstart (schwarze Linie) und nach Reaktionsende (rote Linie).

#### 4.4.2. Ergebnisse der harztechnischen Charakterisierung

Die physikalischen Eigenschaften der Reaktivverdünner RV 13 und RV 14, die sich nur durch das Molverhältnis unterscheiden (RV 13 weist auf Grund des gewählten Molverhältnisses eine deutlich kürzere Kette auf), weisen im Bereich der Viskosität und der Farbzahl einen signifikanten Unterschied auf (s. Tab. 4.4). Vergleicht man die Reaktivverdünner RV 7 und RV 8 (s. Tab. 4.2) mit RV 13 und RV 14, so ist erkennbar, dass die Wahl des Amins, die Viskosität und die Farbzahl entscheidend beeinflusst. Des Weiteren ist bei RV 15 und RV 20, die sich durch das Monoacrylat

unterscheiden, ersichtlich, dass die Farbzahl von der Wahl des Acrylats abhängig ist. Auffällig ist die hohe Viskosität des Reaktivverdünners 20, die sich mit dem Rheometer der Fa. Bohlin nicht mehr bestimmen ließ. Die Reproduzierbarkeit der Messungen bei höheren Viskositäten (ab ca. 8000 mPas) war nicht gegeben, somit sind diese Messergebnisse in Frage zu stellen. Die Gegenüberstellung der gemessenen Gesamtaminzahl und der theoretischen Aminzahl zeigt, dass die Reaktionen annähernd die erwarteten Aminzahlen aufweisen und somit die Umsetzungen wie erwartet verlaufen sind. Da bei RV 15 und RV 19 zusätzlich die primären, sekundären und tertiären Aminzahlen gemessen wurden, kann man sich ein Bild über die Stufe der abgelaufenen Reaktion machen. In Tabelle 4.4 ist zu sehen, dass bei der Reaktion des RV 15 tertiäre Amine entstanden sind und die Reaktion des RV 19 auf Stufe der sekundären Amine stehen geblieben ist. Bei den Reaktivverdünnern RV 13 - RV 18 und RV 20 wurde zusätzlich die Hydroxylzahl gemessen, da bei der Lackherstellung (vgl. Kap. 3.5.1) die Zugabemenge des Isocyanats auf die Hydroxylzahl bezogen wurde.

**Tab. 4.4:** Chemische und physikalische Eigenschaften der Reaktivverdünner RV 13 - RV 20;  $\eta$ : Viskosität bei 23°C und 25 s<sup>-1</sup>.

Reaktivverdünner	Aminzahl (gesamt)/(mg/g)			Theor. Aminzahl/(mg/g)	Hydroxylzahl/(mg/g)	$\eta$ /(mPas)	Farbzahl [-]
	primär	sekundär	tertiär				
	[Massenanteil in %]						
RV 13 (TPGDA : Ethanolamin : Methylacrylat = 1:2:2)	160			188	154	440	307
RV 14 (TPGDA : Ethanolamin : Methylacrylat = 2:3:2)	160			117	146	1490	805
RV 15 (DPGDA : Ethanolamin : IBOA = 2:3:2)	0	0,1	2,7	155	132	8930	296
RV 16 (Ebecryl 145 : Ethanolamin : IBOA = 2:3:2)	126			134	123	3280	297
RV 17 (HDDA : Ethanolamin : IBOA = 2:3:2)	130			159	67	6110	932

## Fortsetzung Tab. 4.4:

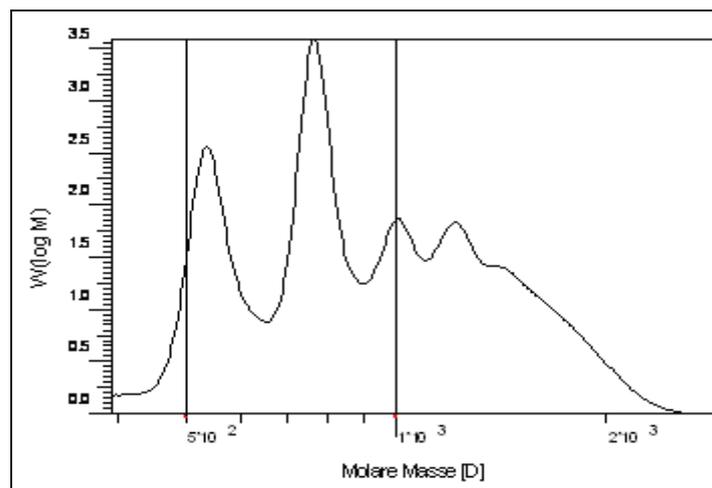
RV 18 (Ebecryl 130 : Ethanolamin : IBOA = 2:3:2)	127			139	126	149600	>1000
RV19 (Dibutylmaleinat : m- Xylylendiamin = 2:1)	225			224		105	130
	0	4,8	0,4				
RV 20 (DPGDA : Ethanolamin : Methylacrylat = 2:3:2)	133			130	1423	Zu hoch- viskos	>1000

## 4.4.3. SEC Messung

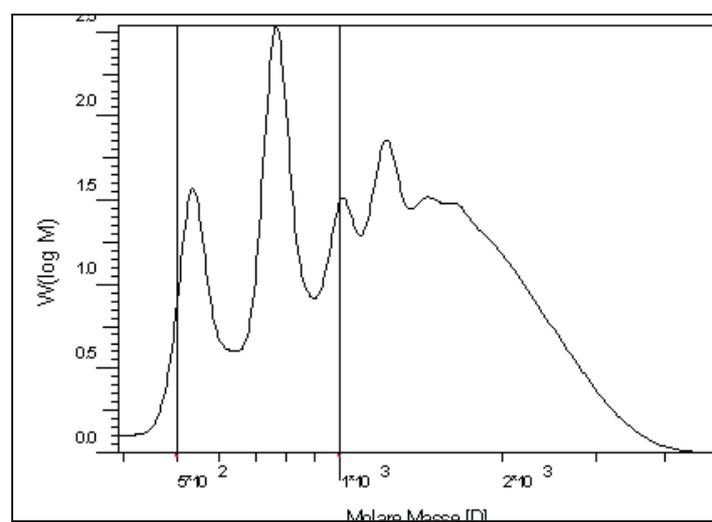
Die Molmassenverteilung der Reaktivverdünner ist von Interesse, weil sie Auskunft über die zu erwartenden Eigenschaften des mit Reaktivverdünner hergestellten Lackes gibt. Um die vorliegenden Reaktivverdünner besser analysieren zu können und zu analysieren, weshalb sich gewisse Reaktivverdünner nicht in Lacke einarbeiten ließen wurden zusätzlich Messungen mit SEC durchgeführt. In den Abbildungen 4.32 - 4.38 ist statt der für die Molmasse heute üblichen Dimension [g/mol] noch die alte Bezeichnung Dalton [D] angegeben. In Tabelle 4.5 und den Abbildungen 4.32 - 4.38 ist ersichtlich, dass sich die Reaktivverdünner je nach Zusammensetzung in der Molmassenverteilung deutlich unterscheiden. Die Reaktivverdünner RV 13 - RV 18 zeigen höhermolekulare Anteile, während der Reaktivverdünner 19 nur sehr wenig höhermolekulare Anteile enthält.

**Tab. 4.5:** Gegenüberstellung des Zahlenmittels  $M_n$ , des Gewichtsmittels  $M_w$  der Molmasse und des Polydispersitätsparameters PD der Reaktivverdünner RV 13 - RV 19 bezogen auf die Polystyrol (PS) Kalibrierung.

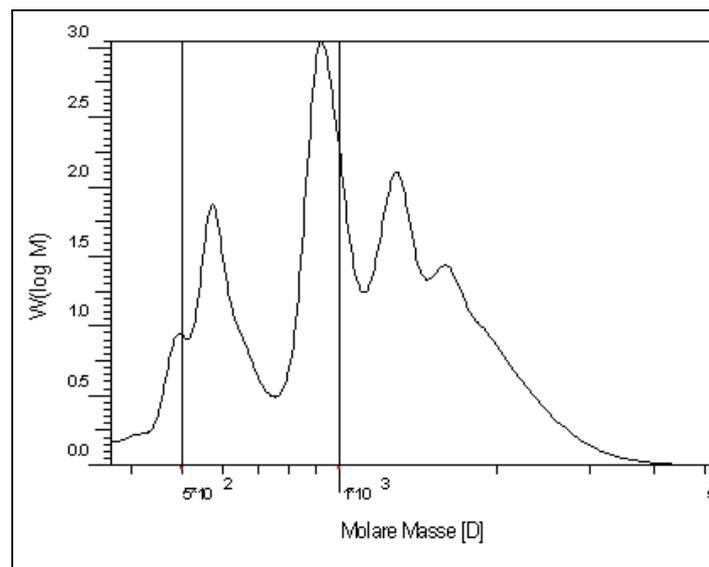
	RV 13	RV 14	RV 15	RV 16	RV 17	RV 18	RV 19
$M_n$ /(g/mol)	840	1030	950	1170	1040	1120	820
$M_w$ /(g/mol)	990	1320	1170	1410	1350	1420	910
PD [-]	1,2	1,3	1,2	1,2	1,3	1,3	1,1



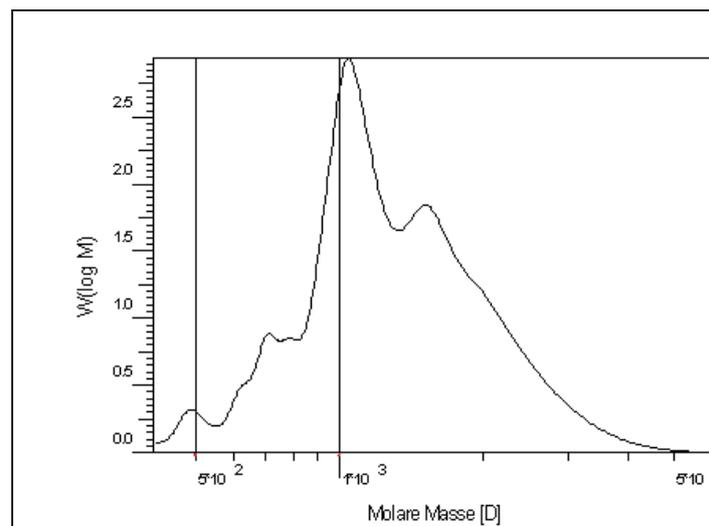
**Abb. 4.32:** Molmassenverteilung des Reaktivverdünners RV 13 bezogen auf die PS - Kalibrierung (vgl.Kap.3.4.7).



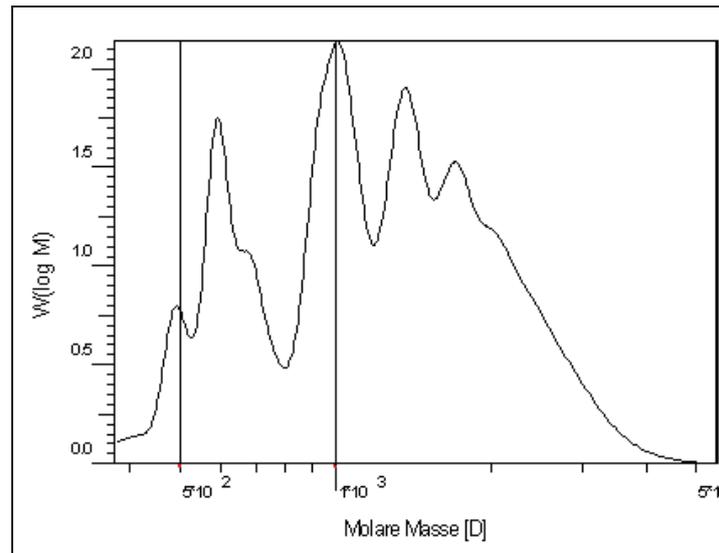
**Abb. 4.33:** Molmassenverteilung des Reaktivverdünners RV 14 bezogen auf die PS - Kalibrierung (vgl.Kap.3.4.7).



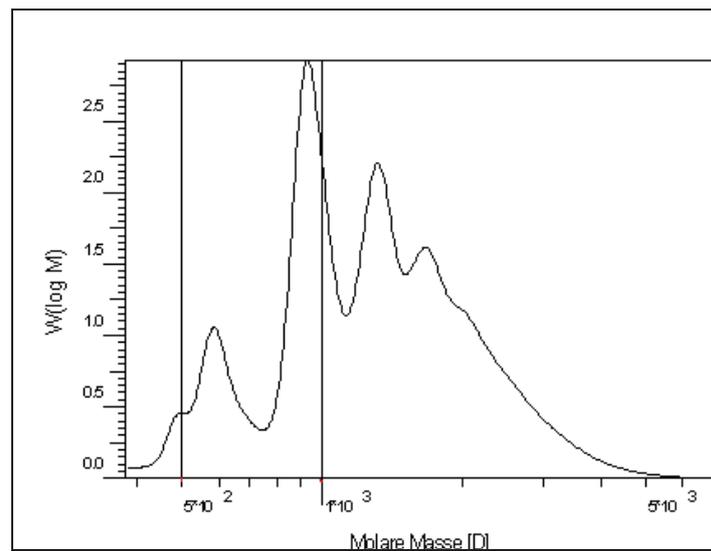
**Abb. 4.34:** Molmassenverteilung des Reaktivverdünners RV 15 bezogen auf die PS - Kalibrierung (vgl.Kap.3.4.7).



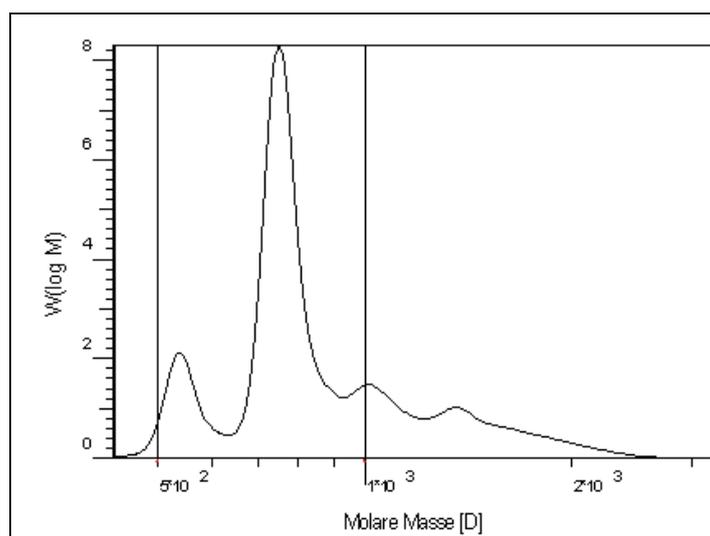
**Abb. 4.35:** Molmassenverteilung des Reaktivverdünners RV 16 bezogen auf die PS - Kalibrierung (vgl.Kap.3.4.7).



**Abb. 4.36:** Molmassenverteilung des Reaktivverdünners RV 17 bezogen auf die PS - Kalibrierung (vgl.Kap.3.4.7).



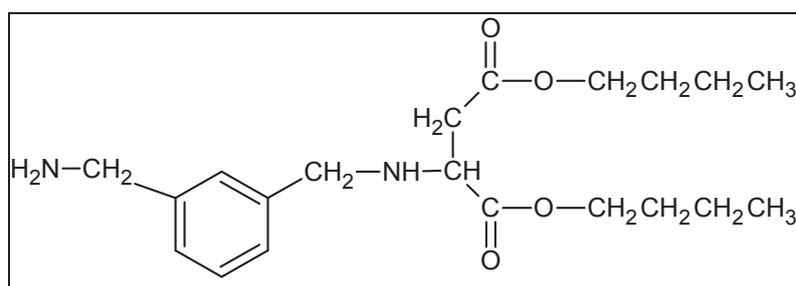
**Abb. 4.37:** Molmassenverteilung des Reaktivverdünners RV 18 bezogen auf die PS - Kalibrierung (vgl.Kap.3.4.7).



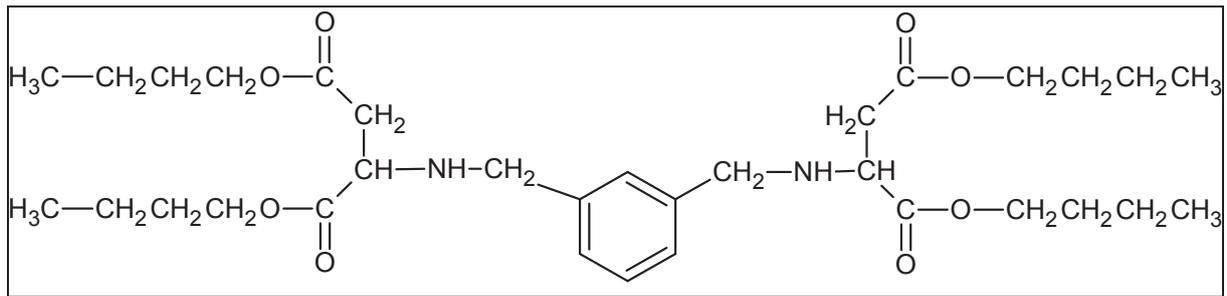
**Abb. 4.38:** Molmassenverteilung des Reaktivverdünners RV 19 bezogen auf die PS - Kalibrierung (vgl.Kap.3.4.7).

#### 4.4.4. Ergebnisse der LC/MS Messung

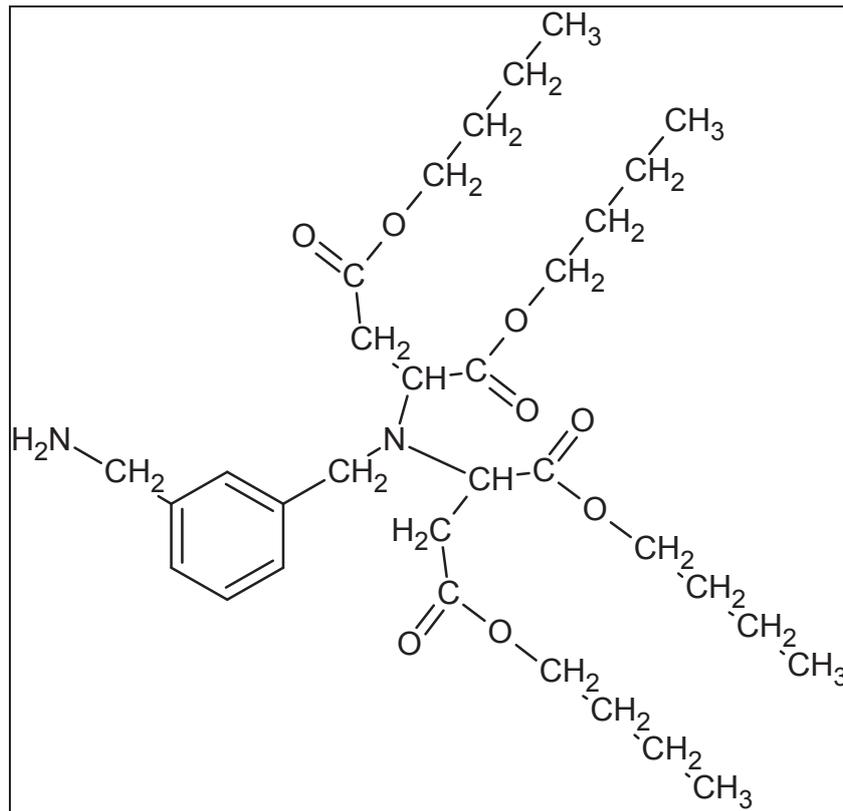
Von den Reaktivverdünnern die in Kapitel 4.4 beschrieben wurden, wurde stichprobenartig RV 19 untersucht. In den Abbildungen 4.39 - 4.43 sind die theoretisch möglichen Addukte 1 - 4 des Reaktivverdünners RV 19 ersichtlich, welche mittels LC/MS Messung detektierbar sein sollten. Addukt 1 und Addukt 2 konnten nachgewiesen werden, jedoch war eine Unterscheidung zwischen 2a und 2b anhand der detektierbaren  $m/z$  Peaks nicht möglich. Die Addukte 3 und 4 konnten nicht nachgewiesen werden. Somit ist die Vermutung, dass keine tertiären Amine gebildet wurden, bestätigt worden.



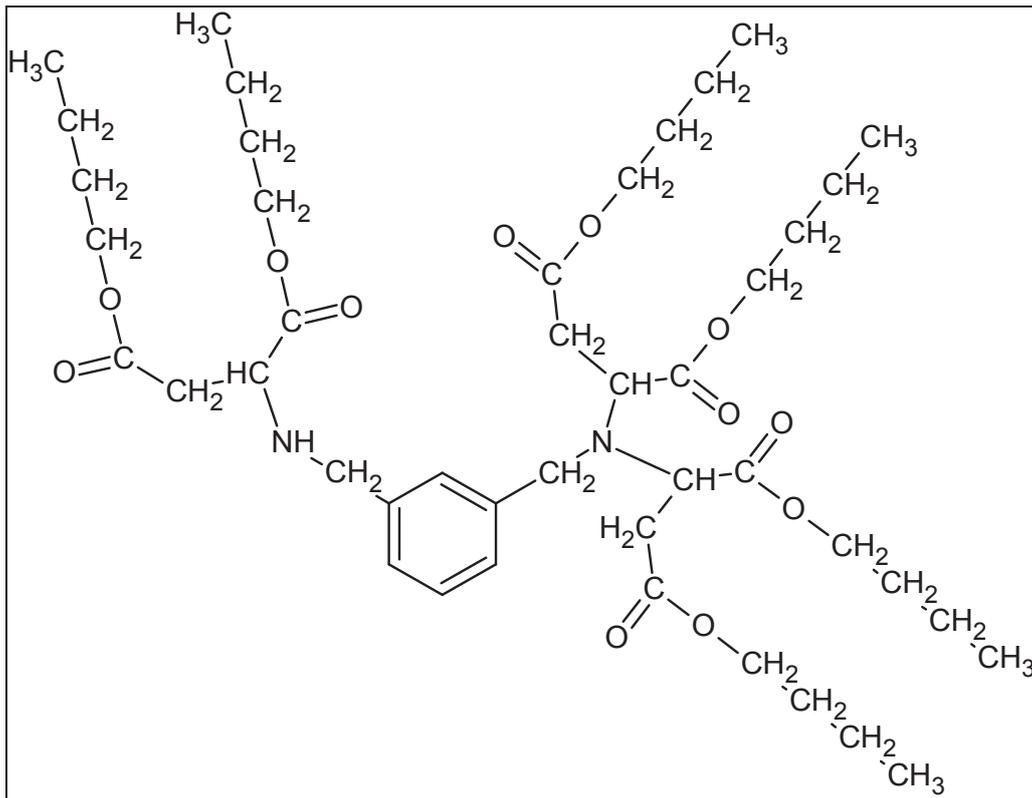
**Abb. 4.39:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 19 (Addukt 1, s. Text).



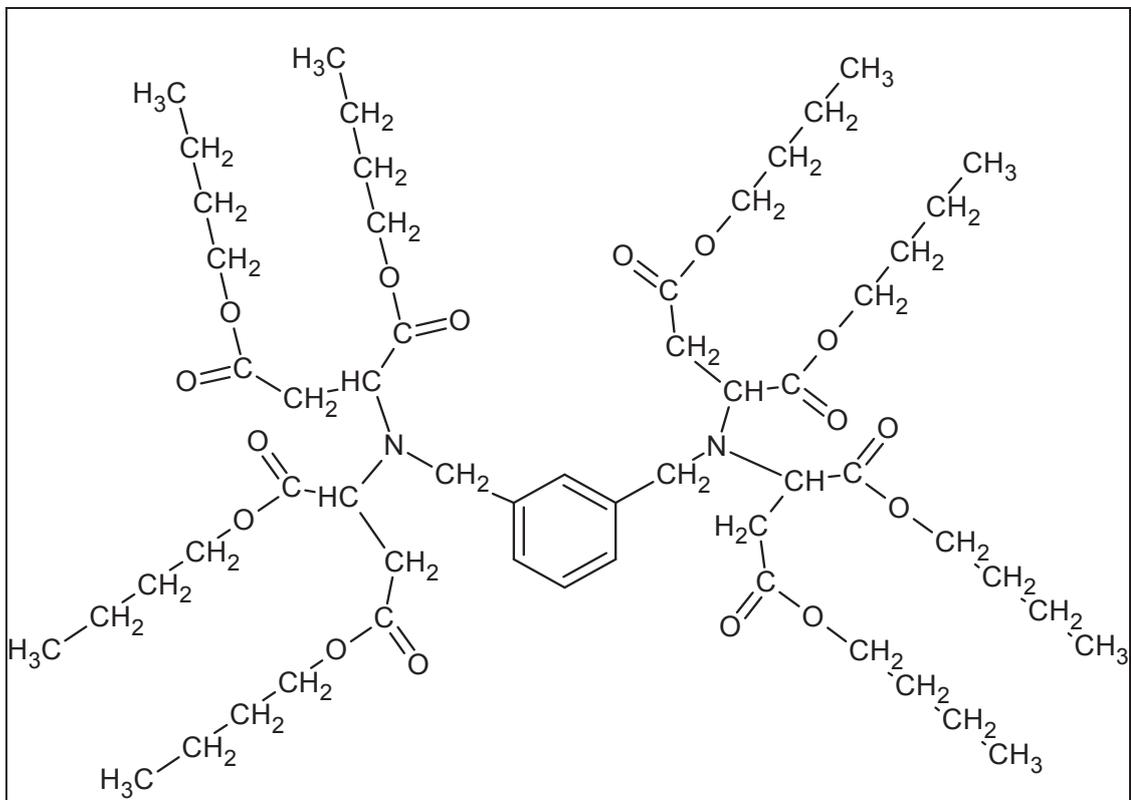
**Abb. 4.40:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 19 (Addukt 2a, s. Text).



**Abb. 4.41:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 19 (Addukt 2b, s. Text).



**Abb. 4.42:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 19 (Addukt 3, s. Text).



**Abb. 4.43:** Strukturformel des Reaktivverdünners RV 19 (Addukt 4, s. Text).

#### 4.4.5. Ergebnisse der lacktechnischen Charakterisierung

In jeden der hergestellten Lacke wurden 30% Reaktivverdünner eingearbeitet (vgl. Kap. 3.5.1). Da bei den Reaktivverdünnern RV 13 - RV 18 und RV 20 das reaktive m-Xylylendiamin durch das Ethanolamin ersetzt wurde und die Umsetzung zu tertiären Aminen vollzogen wurde, konnte das Isocyanat mit der Hydroxylgruppe des jeweiligen Reaktivverdünners vernetzen und es kam zu keinem Gelierprozess bei der Zugabe. Der Reaktivverdünner RV 19 ist eine Nachkochung eines kommerziell bereits erhältlichen Produktes, welches sekundäre Amine enthält. Es wurde als Standard für die selbst hergestellten Reaktivverdünner herangezogen, um die Eigenschaften klassifizieren zu können. Aus Tabelle 4.6 ist ersichtlich, welche Reaktivverdünner sich in den Lacken L1 bis L11 befinden und ob das Bindemittel Macrynal SM 28/10/75 BAC vorhanden ist. Die genauen Lackrezepturen sind in Tabelle 3.5 und 3.6 ersichtlich.

**Tab. 4.6:** Inhaltsstoffe der Lacke L1 – L11 bezüglich Reaktivverdünner und Bindemittel (vgl. Tab. 3.5 und 3.6).

	L1	L2/ L2K	L3/ L3K	L4/ L4K	L5/ L5K	L6/ L6K	L7 /L7K	L8/ L8K	L9/ L9K	L10/ L10K	L11 /L11K
RV 13 (TPGDA : Ethanolamin : Methylacrylat = 1:2:2)		X									
RV 14 (TPGDA : Ethanolamin : Methylacrylat = 2:3:2)			X								
RV 15 (DPGDA : Ethanolamin : IBOA = 2:3:2)				X					X		
RV 16 (Ebecryl 145 : Ethanolamin : IBOA = 2:3:2)					X						
RV 17 (HDDA : Ethanolamin : IBOA = 2:3:2)						X					
RV 18 (Ebecryl 130 : Ethanolamin : IBOA = 2:3:2)							X			X	
RV19 (Dibutylmaleinat : m-Xylylendiamin = 2:1)								X			
RV 20 (DPGDA : Ethanolamin : Methylacrylat = 2:3:2)											X
Macrynal SM 28/10/75 BAC	X	X	X	X	X	X	X	X			X

#### 4.4.5.1. Ergebnisse der Dichtemessung

Die Dichtemessung (vgl. Kap. 3.5.2) brachte für alle Lacke durchwegs das gleiche Ergebnis von 1,01g/mL. Dies ist geringfügig höher als die Dichte von Wasser die bei 23°C 0,997g/mL beträgt. Die höhere Dichte lässt sich auf die Dichte der Ausgangsstoffe zurückführen, die zwischen 0,9 und 1,1g/mL liegt.

#### 4.4.5.2. Auslaufzeitbestimmung mit dem DIN 4 Becher

In Abb. 4.44 und 4.45 ist ersichtlich, dass die Auslaufviskosität der Lacke (vgl. Kap. 3.5.3), mittels DIN 4 Messbecher, zunächst auf 21s eingestellt wurde. Deutlich erkennbar ist, dass die katalysierten Lacke (Inhaltsstoffe s. Tab. 3.5 und 3.6) schneller eine hohe Viskosität erreichten (s. Abb. 4.44). Sie erreichten den geforderten Wert, nämlich eine Verdoppelung der Ausgangsviskosität, um ca. 2 Stunden früher. Dies lässt sich auf die zusätzlich hinzugefügten Verarbeitungshilfsmittel (s. Tab. 3.5 und 3.6) zurückführen. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Reaktivverdünner, die „solo“, d.h. ohne Bindemittel, aber mit Katalysator geprüft wurden, schon nach zwei Stunden „fertig“ waren. Stellt man die Werte der Lacke L2 und L3 bzw. L2k und L3k gegenüber, die sich nur durch das Molmassenverhältnis unterscheiden (s. Tab. 4.6), so ist zu sehen, dass sich die Werte nicht stark unterscheiden. Eine Abhängigkeit von der Molmasse, ist daher nicht zu vermuten. Vergleicht man zusätzlich die Lacke L4 und L11 bzw. L4k und L11k, die sich nur durch das eingesetzte Monoacrylat unterscheiden, so ist ersichtlich, dass Lack L4 bzw. L4k, der Isobornylacrylat enthält, schneller eine höhere Viskosität erreicht (siehe Abb. 4.46). Weiters ist in Abb. 4.46 erkennbar, dass die Wahl des Diacrylats keinen entscheidenden Einfluss auf die Auslaufzeit hat (vgl. L3 und L11). Nach 24 Stunden im Wasserbad bei 23°C hat L1 den Gelierbeginn noch nicht erreicht. Die Lacke L2, L3, L4 und L5 erreichten die geforderten Werte (Gelierbeginn nach 24 Stunden) ebenfalls nicht. Die katalysierten Lacke erreichten die Auslaufzeitverdoppelung nach spätestens 4 Stunden. Folglich ist der Einfluss der Katalysatoren (s. Tab. 3.5 und 3.6) auf die Auslaufzeit hoch. Der Gelierbeginn nach 24 Stunden wird von allen katalysierten Lacken erreicht.

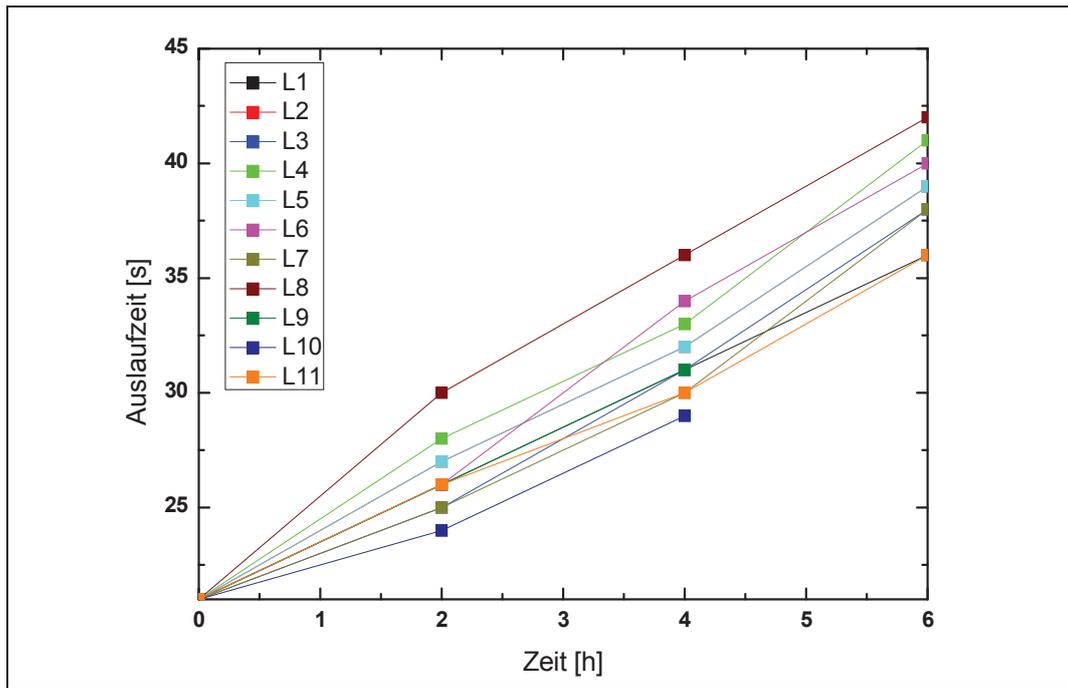


Abb. 4.44: Gegenüberstellung der Auslaufzeiten der unkatalysierten Lacke L1 - L11.

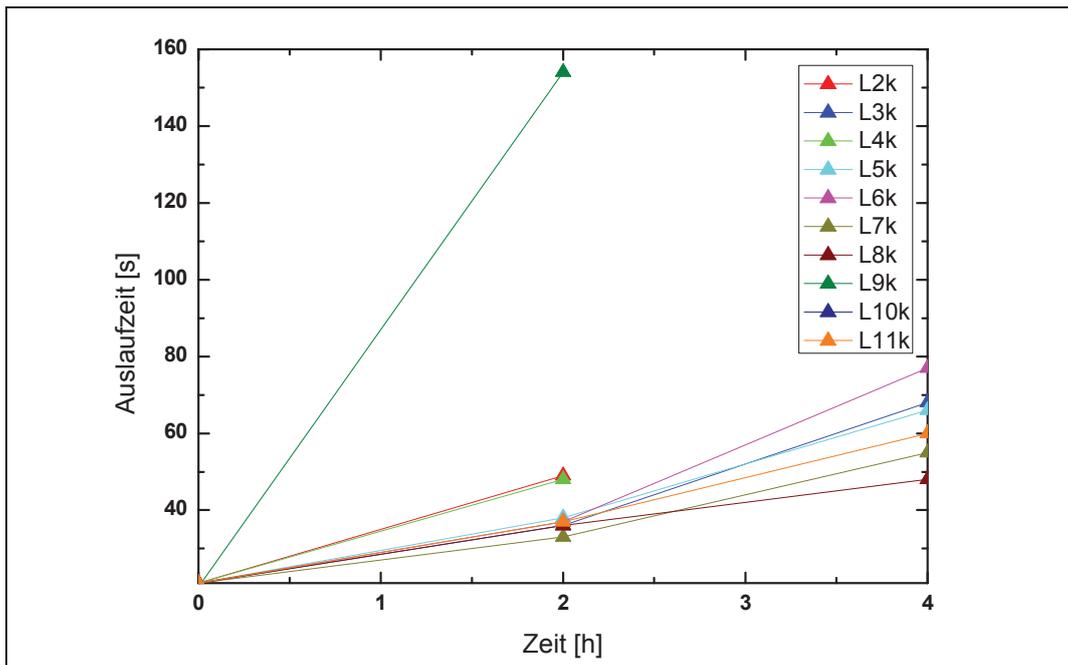
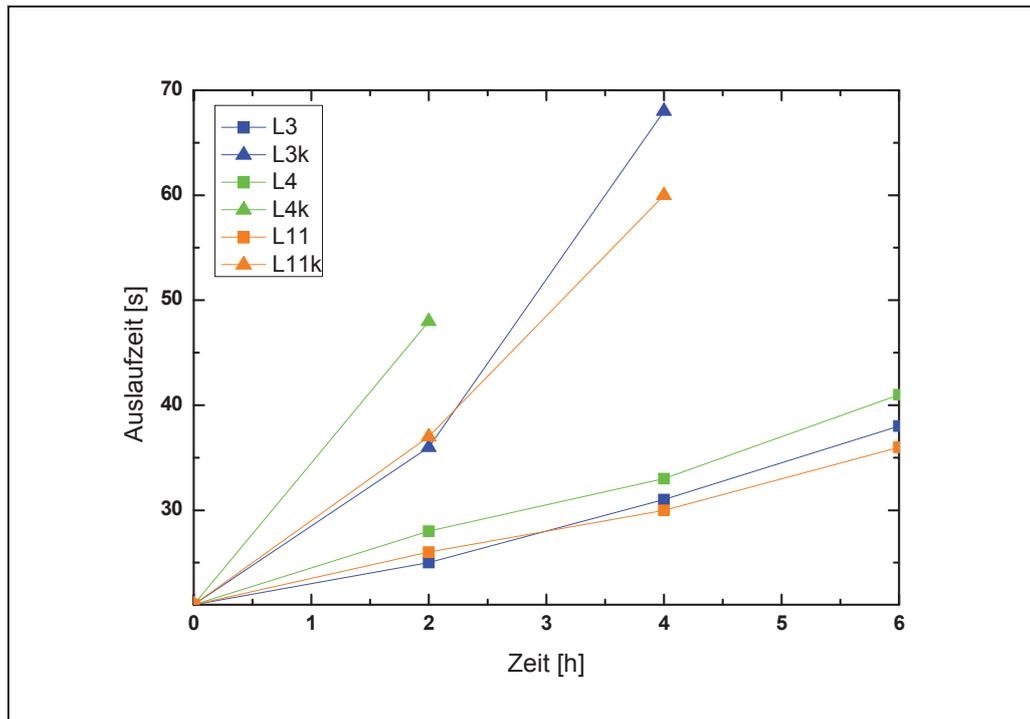


Abb. 4.45: Gegenüberstellung der Auslaufzeiten der katalysierten Lacke L1 - L11.

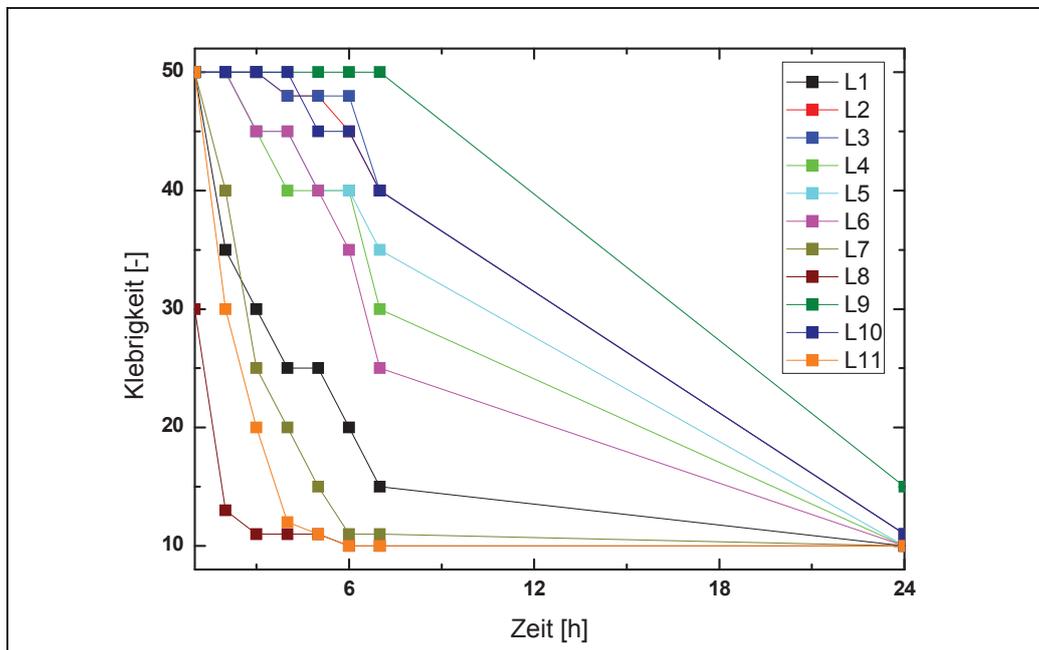


**Abb. 4.46:** Gegenüberstellung der Auslaufzeiten der katalysierten und unkatalysierten Lacke L3, L4 und L11.

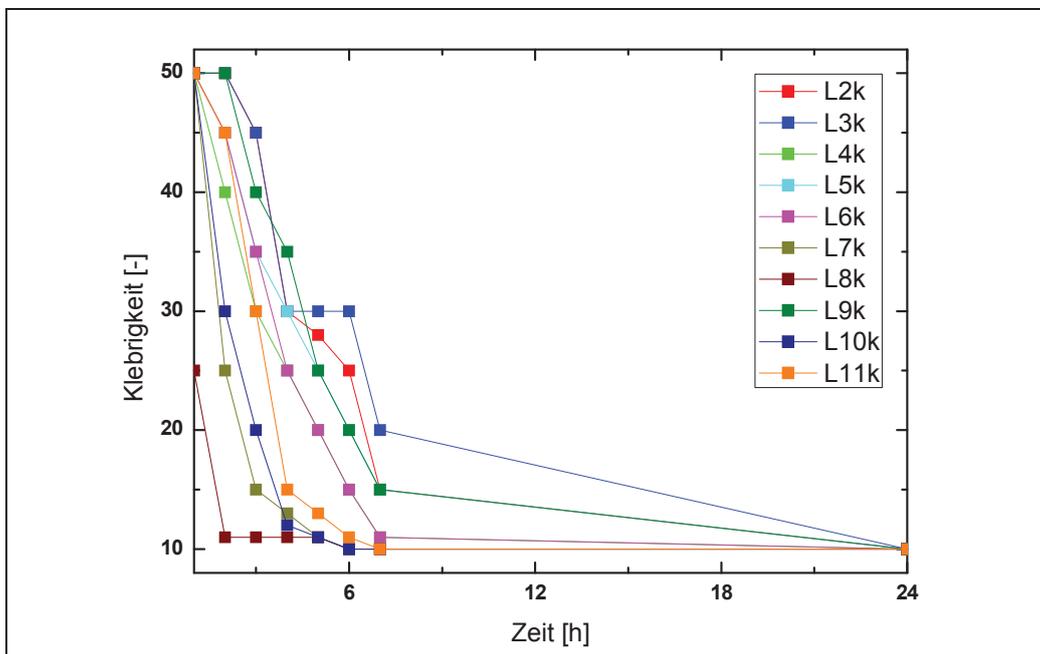
#### 4.4.5.3. Bestimmung der Klebfreizeit

In den Abbildungen 4.47 und 4.48 ist ersichtlich, dass die unkatalysierten Lacke deutlich langsamer die Klebfreizeit (vgl. Kap. 3.5.4) erreichen. Des Weiteren ist bei den Lacken L2 und L3 bzw. L2k und L3k, die sich nur durch das unterschiedliche Molverhältnis unterscheiden (s. Tab. 4.6), erkennbar, dass das Molverhältnis keinen signifikanten Einfluss auf die Klebfreizeit des Lackes nimmt. Der Lack L8, der aus Dibutylmaleinat und m-Xylylendiamin besteht, hat die geringste Klebfreizeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieser Lack am reaktivsten ist, da die Reaktion auf Stufe der sekundären Amine stehen geblieben ist und die Vernetzung mit dem Isocyanat über die sekundären Amingruppen von Statten geht. Auch bei Lack L7 ist eine kurze Klebfreizeit zu beobachten. Jene Lacke die „solo“ (L9 und L10), d.h. ohne Bindemittel, geprüft wurden zeigten eine deutlich längere Durchtrocknungszeit. Auffallend ist auch, dass der Lack L11 sowohl im katalysierten als auch im unkatalysierten Zustand schneller klebfrei war als der Lack L4 im katalysierten und unkatalysierten Zustand (siehe Abb. 4.49). Diese zwei Lacke unterscheiden sich durch das eingesetzte Monoacrylat. Des Weiteren ist in Abb. 4.49 erkennbar, dass die Lacke L3 bzw. L3k, die sich von den Lacken L11 bzw. L11k durch das eingesetzte Diacrylat unterscheidet (s. Tab. 4.6) eine sichtlich längere Durchtrocknungsdauer aufweisen. Es ist anzuneh-

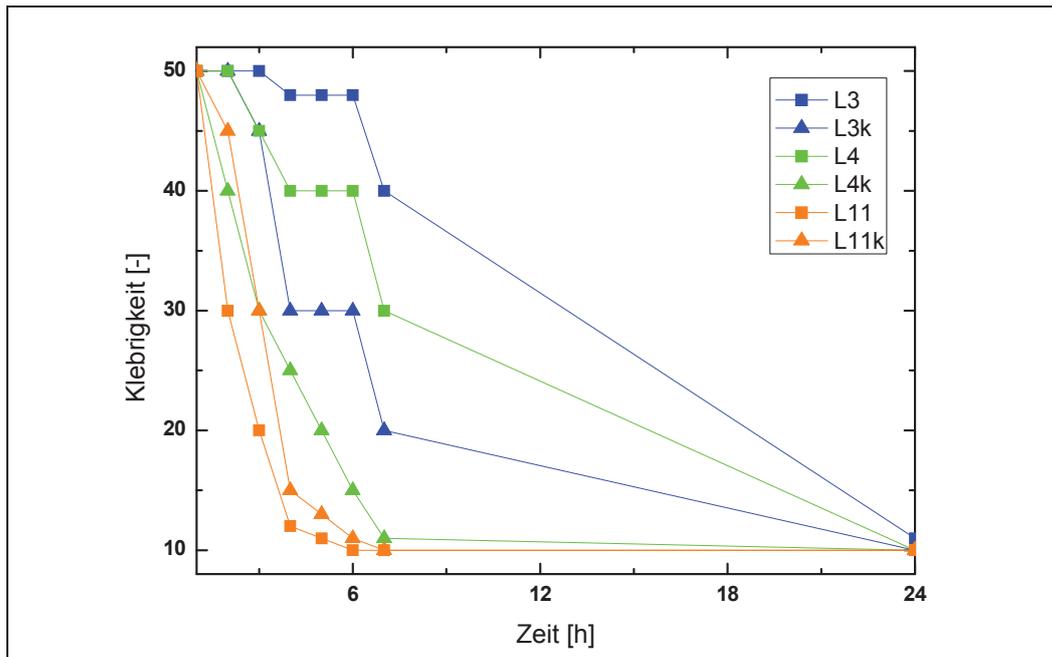
men, dass die Wahl des Mono- und Diacrylattyps bzw. der Einsatz von Katalysatoren, die Durchrocknungsdauer entscheidend beeinflusst. Alle katalysierten Lacke zeigten ab der 3 Stunde eine geringere Klebrigkeit als die unkatalysierten Lacke.



**Abb. 4.47:** Gegenüberstellung der Klebfreizeiten der unkatalysierten Lacke L1 - L11.



**Abb. 4.48:** Gegenüberstellung der Klebfreizeiten der katalysierten Lacke L1 - L11.



**Abb. 4.49:** Gegenüberstellung der Klebfreizeiten der katalysierten und unkatalysierten Lacke L3, L4 und L11.

#### 4.4.5.4. Bestimmung des nicht flüchtigen Anteils

Ausgehend von einem nicht flüchtigen Anteil (vgl. Kap. 3.5.5) des Bindemittel Macrynal SM 28/10/75 BAC von 61,5%, ist durch den Einsatz der Reaktivverdünner eine Erhöhung des nfA angestrebt worden (s. Tab. 4.7). Die Prüfung des nfA erfolgte ausschließlich mit unkatalysierten Lacken. Bis auf 2 Lacke, nämlich L7 und L8, konnten alle anderen Lacke die verschiedenen Reaktivverdünner enthielten diese Anforderung erfüllen. Da die in RV 19 bzw. L8 enthaltenen sekundären Amingruppen (s. Abb. 4.40) mit Isocyanat offensichtlich sehr reaktionsfreudig sind und so leicht zu einer Vernetzung führten, war es notwendig zusätzliches Lösemittel zuzugeben, um die Anfangsviskosität von 21s zu erreichen. Dadurch fällt der nfA auf 55%. Besonders jene Lacke die TPGDA enthielten (s. Tab. 4.6), erhöhten den nfA um durchschnittlich 2%. Die „solo“, d.h. ohne Bindemittel (L9 und L10), geprüften Lacke erhöhten den nfA um ca. 5-10% (s. Tab. 4.7). Bei der Prüfung des nfA ließ sich keine Abhängigkeit vom Monacrylattyp bei den Lacken L4 und L11 erkennen, jedoch ist eine Abhängigkeit des nfA von der Wahl des Diacrylats ersichtlich (siehe L3 und L11). Ein Vergleich der Lacke L2 und L3 zeigt, dass das Molverhältnis ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf den nfA nimmt.

**Tabelle 4.7:** Gegenüberstellung der nicht flüchtigen Anteile der Lacke L1 - L11.

Lack	nfA/(%)
L1	61,5
L2	63,7
L3	63,4
L4	62,7
L5	61,6
L6	61,9
L7	61
L8	55
L9	71,5
L10	67
L11	62,2

#### 4.4.5.5. Ergebnisse der Pendeldämpfungsprüfung

Da die Pendeldämpfungsprüfung (vgl. Kap. 3.5.6) sowohl bei den bei Raumtemperatur als auch bei den forciert getrockneten Platten durchgeführt wurde, ist bei dieser Prüfung auch ersichtlich, welchen Einfluss die Ofentrocknung auf die Werte hat. Ausgehend von der Pendelhärte des Lackes L1, der nur Bindemittel aber keinen Reaktivverdünner enthält, konnte kein Lack, der bei Raumtemperatur getrocknet wurde und Reaktivverdünner enthält, diesen Wert erreichen (s. Tab. 4.8). Bei den Platten welche bei Raumtemperatur getrocknet wurden, konnten die Lacke L4, L7 und L8 sowohl katalysiert als auch unkatalysiert die besten Pendelhärten nach 24 als auch 168 Stunden erreichen. Diese Lacke hatten auch eine geringe Klebfreizeit, dadurch ist anzunehmen, dass sich der Lackfilm am schnellsten ausbildete. Nach 24 Stunden hatten die meisten katalysierten Lacke, bessere Härten als die unkatalysierten. Wie-

derum hatten diese Lacke auch bei der Klebfreizeit schon eine bessere Durchtrocknung gezeigt, als die unkatalysierten Lacke. Nach 168h ist dieser Mechanismus nicht mehr erkennbar, jedoch ist ein deutlicher Anstieg der Härten feststellbar. Der Anstieg der Härte im Prüfungszeitraum von 24 Stunden zu 168 Stunden entspricht bei den unkatalysierten Lacken L2 - L4 dem acht- bis zehnfachen des Ausgangswertes. Die katalysierten Lacke erreichten diese Vervielfachungen des Ausgangswertes nicht (s. Tab. 4.8). Bei den Lacken L4 und L11 ist sowohl katalysiert als auch unkatalysiert, ein signifikanter Unterschied in der Pendeldämpfungsdauer ersichtlich, der sich auf den Einsatz eines anderen Monoacrylats zurückführen lässt (s. Tab. 4.8). Es ist anzunehmen, dass die Wahl des Monoacrylattyps Einfluss auf die Pendeldämpfungsdauer hat. Vergleicht man die Lacke L3 und L11 (katalysiert und unkatalysiert), welche sich durch das eingesetzte Diacrylat unterscheiden, so ist keine signifikante Abhängigkeit vom Diacrylattyp ersichtlich. Die Molmasse hat ebenfalls keinen großen Einfluss auf die Pendeldämpfungsdauer (siehe L2/L2k und L3/L3k in Tab. 4.8). Werden die Platten forciert getrocknet, so verschieben sich die Werte der Pendeldämpfungsdauer in deutlich höhere Bereiche (s. Tab. 4.9). Die katalysierten und unkatalysierten Lackfilme zeigen bereits nach 1h höhere Werte als die bei Raumtemperatur getrockneten Platten nach 24h, mit Ausnahme der Lacke L9 und L10. Des Weiteren zeigten die Lacke L6, L7 und L8 nach forcierter Trocknung und Pendeldämpfungsprüfung nach 24 Stunden bessere Werte als die Raumtemperatur getrockneten Platten nach 168h. Auch hier ist wieder ein Sprung der Werte von 1h auf 24h auf 168h zu sehen, sowohl bei den katalysierten als auch bei den unkatalysierten Lacken. Die größten Härten zeigten die Lacke L4, L7 und L8, welche eine schnelle Vernetzung zeigten (vgl. Kap. 4.4.5.2 und 4.4.5.3) Bei der forcierteren Trocknung sind die Unterschiede der Werte zwischen den unkatalysierten und katalysierten Lacken nicht so signifikant wie bei der Raumtemperaturtrocknung. Wie schon bei der Raumtemperaturtrocknung beeinflusst das Molverhältnis der Lacke L2/L2k und L3/L3k die Werte nicht. Die Wahl des eingesetzten Diacrylats beeinflusst die Werte nicht entscheidend, jedoch ist der Einfluss des Monoacrylats im Vergleich der Lacke L4/L4k und L11/L11k deutlich zu sehen.

**Tab. 4.8:** Gegenüberstellung der Pendeldämpfungsdauer der unkatalysierten und katalysierten Lacke L1 - L11 nach Trocknung bei Raumtemperatur.

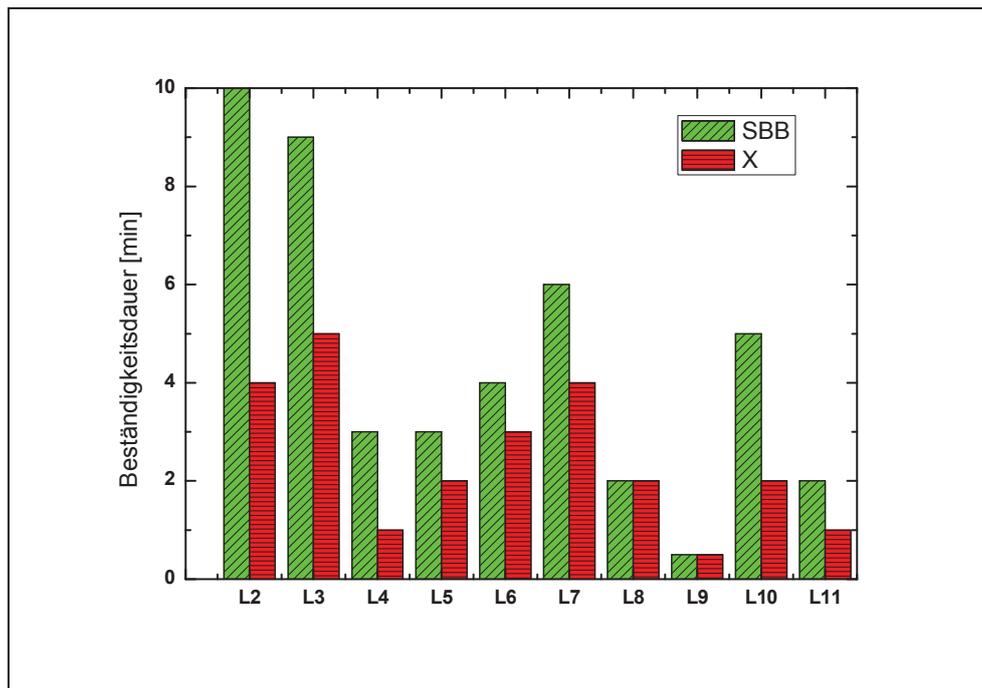
	Pendeldämpfungsdauer/(s) unkatalysiert		Pendeldämpfungsdauer/(s) katalysiert	
	nach 24 h	nach 168 h	nach 24 h	nach 168 h
L1 (Bindemittel (BM))	29	163		
L2 (TPGDA:Ethanolam.: Methylacr.=1:2:2+BM)	5	40	11	32
L3 (TPGDA: Ethanolamin: Methylacry- lat=2:3:2+BM)	5	53	11	40
L4 (DPGDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	11	94	21	59
L5 (Ebecryl 145: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	8	52	16	50
L6 (HDDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	13	80	21	53
L7 (Ebecryl 130: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	31	125	30	73
L8 (Dibutylmaleinat: m- Xylylendiamin=1:2+BM)	28	63	26	64
L9 (DPGDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2)	22	18	19	18
L10 (Ebecryl 130: Ethanolamin: IBOA=2:3:2)	9	22	11	11
L11 (DPGDA: Ethanolamin: Methylacry- lat=2:3:2+BM)	19	46	26	42

**Tab. 4.9:** Gegenüberstellung der Pendeldämpfungsdauer der unkatalysierten und katalysierten Lacke L1 - L11 nach forcierter Trocknung.

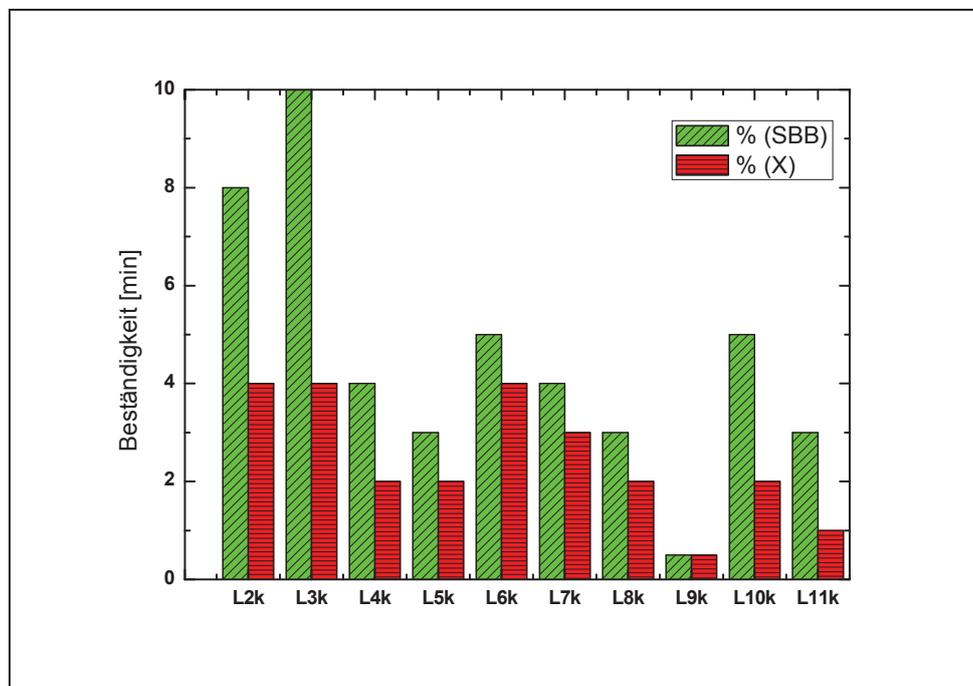
	Pendeldämpfungsdauer/(s) unkatalysiert			Pendeldämpfungsdauer/(s) katalysiert		
	nach 1h	nach 24h	nach 168h	nach 1h	nach 24h	nach 168h
L1 (Bindemittel (BM))	78	133	195			
L2 (TPGDA:Ethanolam.: Methylacr.=1:2:2+BM)	11	33	73	22	47	71
L3 (TPGDA :Ethanolamin: Methylacry- lat=2:3:2+BM)	9	32	77	21	48	48
L4 (DPGDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	26	75	147	51	92	147
L5 (Ebecryl 145: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	15	43	90	40	77	132
L6 (HDDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	33	86	143	54	97	136
L7 (Ebecryl 130: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	102	158	200	112	160	190
L8 (Dibutylmaleinat: m- Xylendiamin=1:2+BM)	99	148	186	119	157	172
L9 (DPGDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2)	11	16	14	14	14	14
L10 (Ebecryl 130: Ethanolamin: IBOA=2:3:2)	7	36	78	42	51	51
L11 (DPGDA: Ethanolamin: Methylacry- lat=2:3:2+BM)	11	47	90	29	69	98

#### 4.4.5.6. Lösemittelbeständigkeit der Platten

Nach Trocknung bei Raumtemperatur zeigen diejenigen Lacke die TPGDA enthalten (L2/L2k und L3/L3k, vgl. Tab. 4.6), besonders gegen Superbenzin bleifrei (SBB) eine lang andauernde Beständigkeit (s. Abb. 4.50 und 4.51). Dies ist darauf zurückzuführen, dass jene Lackfilme eine Art quellen zeigten und somit der Lackfilm nicht zerstört werden konnte. Die Beständigkeit gegen das Xylolisomeregemisch (X) ist bei allen getesteten Lacken, sowohl katalysiert als auch unkatalysiert, schlechter als gegen Superbenzin bleifrei. Auch bei der Lösemittelbeständigkeit nach Trocknung bei Raumtemperatur, ist eine Abhängigkeit vom Acrylattyp ersichtlich. Vergleicht man die Lacke L3 und L11 (s. Tab. 4.6), bzw. L4 und L11 (s. Tab. 4.6), so ist eine deutliche Abhängigkeit vom eingesetzten Mono- bzw. Diacrylattyp zu erkennen. Der Einfluss der Molmasse, welche bei L2 bzw. L2k niedriger ist als bei L3 bzw. L3k (s. Tab. 4.6), ist nur bei der Beständigkeit gegen SBB ersichtlich. Die Prüfung der Lösemittelbeständigkeit nach forcierter Trocknung, zeigte ähnliche Ergebnisse (s. Tab. 4.10 und 4.11). Auffallend sind auch hier wieder die guten Beständigkeiten der Lacke die TPGDA enthielten. Vor allem mit dem höheren Molverhältnis (L3/L3k, s. Tab. 4.6) waren die Beständigkeiten auch gegen Xylol sehr gut. Zusammenfassend ist erkennbar, dass die forciert getrockneten Platten bessere Beständigkeiten gegen Superbenzin bleifrei, als auch gegen Xylol zeigten.



**Abb. 4.49:** Gegenüberstellung der Beständigkeit gegen Xylol (X) und Superbenzin Bleifrei (SBB) nach Trocknung über 168 Stunden bei Raumtemperatur der unkatalysierten Lacke.



**Abb. 4.50:** Gegenüberstellung der Beständigkeit gegen Xylol (X) und Superbenzin Bleifrei (SBB) nach Trocknung über 168 Stunden bei Raumtemperatur der katalysierten Lacke.

**Tab. 4.10:** Gegenüberstellung der Beständigkeiten der unkatalysierten Lacke nach forcierter Trocknung gegenüber Superbenzin bleifrei (SBB) und Xylol (X).

	Beständigkeit gg. SBB/(min)		Beständigkeit gg. X/(min)	
	nach 24h	nach 168h	nach 24h	nach 168h
L2 (TPGDA:Ethanolam.: Methylacr.=1:2:2+BM)	3	10	0,5	5
L3 (TPGDA :Ethanolamin: Methylacrylat=2:3:2+BM)	4	10	2	10
L4 (DPGDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	3	5	1	2
L5 (Ebecryl 145: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	3	5	2	3
L6 (HDDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	4	6	1	2
L7 (Ebecryl 130: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM)	4	10	1	6
L8 (Dibutylmaleinat: m-Xylylendiamin=1:2+BM)	3	4	0,5	3
L9 (DPGDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2)	0,5	0,5	0,5	0,5
L10 (Ebecryl 130: Ethanolamin: IBOA=2:3:2)	3	10	1	2
L11 (DPGDA: Ethanolamin: Methylacrylat=2:3:2+BM)	2	10	1	2

**Tab. 4.11:** Gegenüberstellung der Beständigkeiten der katalysierten Lacke nach forcierter Trocknung gegenüber Superbenzin bleifrei (SBB) und Xylol (X).

	Beständigkeit gg. SBB/(min)		Beständigkeit gg. X/(min)	
	nach 24h	nach 168h	nach 24h	nach 168h
L2k (TPGDA:Ethanolamin: Methylacr.=1:2:2+BM+Kat.)	6	10	3	7
L3k (TPGDA :Ethanolamin: Methylacrylat=2:3:2+BM+Kat.)	8	10	4	10
L4k (DPGDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM+Kat.)	5	7	2	3
L5k (Ebecryl 145: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM+Kat.)	3	5	1	3
L6k (HDDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2*BM+Kat.)	6	8	1	2
L7k (Ebecryl 130: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+BM+Kat.)	4	10	1	5
L8k (Dibutylmaleinat: m-Xylylendiamin=1:2+BM+Kat.)	1	4	0,5	4
L9k (DPGDA: Ethanolamin: IBOA=2:3:2+Kat.)	0,5	0,5	0,5	0,5
L10k (Ebecryl 130: ETHANOLAMIN: IBOA=2:3:2+KAT.)	4	10	2	4
L11k (DPGDA: Ethanolamin: Methylacrylat=2:3:2+BM+Kat.)	3	10	2	4

#### 4.4.5.7. UVCON Test

Die Beständigkeit der Lacke wurde stichprobenartig im UVCON Test (vgl. Kap. 3.5.8) geprüft. Die Lacke L4, L7 und L8 (s. Tab. 4.6), welche RV 15, RV 18 und RV 19 (s. Tab. 4.4) enthalten, wurden ausgewählt. In Tabelle 4.12 ist zu sehen, dass der in L7 enthaltene RV 18 die besten Eigenschaften aufwies.

**Tab. 4.12:** Gegenüberstellung der UVCON-Prüfung der Lacke L4, L7 und L8 welche Reaktivverdünner RV 15, 18 und 19 enthalten.

	RV 15	RV 18	RV 19
166 [h]	Gilbt	Leichte Gilbung	Starke Gilbung
332 [h]	Starke Gilbung	Starke Gilbung	Starke Gilbung
498 [h]	Starke Gilbung	Starke Gilbung	Starke Gilbung
1164 [h]	Sehr starke Gilbung	Starke Gilbung	Sehr starke Gilbung

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde eine Verminderung des Volatile Organic Compounds (VOC) durch Einsatz von Reaktivverdünnern auf Basis von Aminen und Acrylaten angestrebt. Zunächst stand die Entwicklung und harztechnische Charakterisierung (Prüfung der primären, sekundären und tertiären Aminzahl bzw. der Gesamtaminzahl im Vergleich mit der berechneten theoretischen Aminzahl, der Hydroxylzahl, der dynamischen Viskosität und der Farbzahl nach Hazen) der Reaktivverdünner im Vordergrund, anschließend wurden die Reaktivverdünner in Lackrezepturen eingearbeitet (30% Reaktivverdünner auf 100% Festharz) und die so entstandenen Lacke bezüglich der Dichte, der Auslaufzeit, der Klebfreizeit, des nicht flüchtigen Anteils (nfA), der Pendeldämpfung, der Lösemittelbeständigkeit und des Verhaltens in der Ultra Violet Condensation Weathering Device (UVCON) charakterisiert; die Reaktivverdünner zusätzlich mittels der Größenausschlußchromatographie (SEC) und der Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie - Kopplung (LC/MS).

Am Beginn dieser Arbeit stand die Entwicklung von Reaktivverdünnern, die auf Basis von Diaminen und Monoacrylaten hergestellt wurden (RV 1 - RV 5). Das eingesetzte Molverhältnis von 1 Mol Amin zu 2 Mol Acrylat sollte sicherstellen, dass die Reaktion auf Stufe der sekundären Amine stehen bleibt. Dies wurde mit Messungen der primären, sekundären und tertiären Aminzahl beispielhaft am Reaktivverdünner RV 1 nachgewiesen. Zusätzlich wurde RV 1 mittels Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie - Kopplung (LC/MS) untersucht. Die Auswertung der Messergebnisse zeigte, dass keine tertiären Amine gebildet wurden. Bei der Infrarot - Spektroskopie (IR) der Reaktivverdünner RV 1 - RV 5 zeigte sich die Abnahme des Doppelbindungspeaks des Acrylats, welcher als Reaktionsüberwachung herangezogen wurde, bei  $810$ ,  $1607$  und  $1635\text{cm}^{-1}$ . Die zusätzlich durchgeführte Brechungsindexmessung (RI) zeigte die vollständig abgelaufene Reaktion, in dem der Messwert gegen einen Grenzwert lief. Die Reaktivverdünner RV 1 - RV 3 welche mit Isobornylacrylat hergestellt wurden, zeigten deutlich höhere Viskositäten, als die anderen Reaktivverdünner. Dies lässt auf eine Abhängigkeit der Viskosität vom eingesetzten Acrylattyp schließen. Weiters wurde eine Viskositätsabhängigkeit vom eingesetzten Amin nachgewiesen. Die Gegenüberstellung der gemessenen Gesamtaminzahl und der theoretischen Aminzahl zeigt, dass die Reaktion annähernd die erwartete Aminzahl

aufweist. Die Reaktivverdünner RV 1 - RV 5 gelierten sofort nach der Zugabe des Isocyanats Desmodur N3300, daher konnten keine weiterführenden Versuche durchgeführt werden.

Da die zuvor beschriebenen Reaktivverdünner sofort nach Zugabe des Isocyanats gelierten war es notwendig eine neue Rezeptur zu finden, um die Amingruppen besser abzuschirmen. Es wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Zunächst wurde ein Diamin mit einem Diacrylat und einem Monoacrylat (RV 7 und RV 8) umgesetzt. Eine andere Vorgehensweise war eine Umsetzung eines höheren Polypropylenglykoldiamins mit einem Monoacrylat (RV 6). In beiden Fällen wurde ein höhermolekularer Reaktivverdünner mit sekundären Aminen angestrebt. Die eingesetzten Molverhältnisse von 1 Mol polymeren Diamin zu 2 Mol Monoacrylat bei RV 6, 1 Mol Diacrylat zu 2 Mol Amin und 2 Mol Monoacrylat bei RV 7 bzw. 2 Mol Diacrylat zu 3 Mol Amin und 2 Mol Monoacrylat bei RV 8 sollte eine Reaktion bis zur Stufe der sekundären Amine sicherstellen. Die Reaktionsüberwachung mittels IR zeigte einen Rückgang der Doppelbindungsbanden des Acrylats bei  $810$  und  $1635\text{cm}^{-1}$ . Die harztechnische Charakterisierung zeigte eine deutliche Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von dem eingesetzten Molverhältnis bei RV 7 und RV 8. Vergleicht man RV 4 (s. oben), RV 7 und RV 8, die alle m-Xylylendiamin enthalten, so ist der deutliche Viskositätsanstieg, der auf die länger werdende Kette, bedingt durch den Einsatz von Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA), zurückzuführen ist, ersichtlich. Die Reaktivverdünner RV 6 - RV 8 gelierten sofort nach Zugabe des Isocyanats Desmodur N3300. Somit ist es durch die vorliegenden Versuche nicht gelungen, die reaktive Amingruppe soweit abzuschirmen, dass die Härtung mittels Isocyanat langsamer verläuft.

Um die zuvor hergestellten Reaktivverdünner doch noch in einen Lack einarbeiten zu können wurde nun versucht die Reaktivverdünner zu modifizieren. Zunächst wurden die Reaktivverdünner RV 7 und RV 8 mit einem weiteren Monoacrylat zu RV 9 - RV 11 umgesetzt, um weitere Amingruppen zu binden. In einem anderen Ansatz wurde der Reaktivverdünner RV 8 mit Cardura E10P zu RV 12 umgesetzt um die Reaktivität zu senken. Durch das bei RV 9 gewählte Molverhältnis von 1 Mol Reaktivverdünner und 2 Mol Monoacrylat sollte sichergestellt werden, dass sich die Hälfte der sekundären Amine in tertiäre Amine umwandeln. RV 8 wurde mit 2 bzw. 4 Mol Monoacrylat zu RV 10 und RV 11 umgesetzt, um die sekundären Amine zu einem Drittel bzw. zwei Drittel in tertiäre Amine umzuwandeln. Bei RV 12 wurde eine komplette Umsetzung der sekundären Amine zu tertiären Aminen angestrebt. Die IR - spektro-

skopischen Untersuchungen zeigten einen Rückgang der Doppelbindungsbanden des Acrylats ist bei  $810$  und  $1635\text{cm}^{-1}$ . Die harztechnischen Charakterisierungen zeigten eine Abhängigkeit der dynamischen Viskosität und der Farbzahl von dem eingesetzten Molverhältnis der Reaktivverdünner RV 9 und RV 10. Bei Gegenüberstellung von RV 10, RV 11 und RV 12 wich die theoretische Aminzahl stark von der gemessenen Aminzahl ab. Daher ist anzunehmen, dass die Umsetzung der sekundären Amine zu tertiären Aminen nicht wie erwartet abgelaufen ist. Da bei RV 12 zusätzlich die primäre, sekundäre und tertiäre Aminzahl gemessen wurde, konnte festgestellt werden, dass die Umsetzung zu tertiären Aminen erfolgreich war. Eine Einarbeitung der Reaktivverdünner RV 9 - RV 12 in einen Lack war trotz Reduktion der sekundären Amingruppen nicht möglich. Bei Zugabe von Isocyanat gelierten die Reaktivverdünner sofort. Somit wurde der Schluss gezogen, dass der Reaktivverdünner nicht mit sekundären Aminen aufgebaut werden kann und die Vernetzung mit Isocyanat nicht über eine Amin- sondern über eine Hydroxylgruppe erfolgen muss

Wie im vorigen Absatz beschrieben, wurde ein komplett neuer Ansatz gewählt. Es wurden Reaktivverdünner auf Basis eines Monoacrylats, eines Diacrylats und eines Amins hergestellt (RV 13 - RV 18 bzw. RV 20). Statt des reaktiven m-Xylylendiamin wurde Ethanolamin eingesetzt und die anschließende Vernetzung fand über die freie Hydroxylgruppe des eingebauten Hydroxy - Amins statt. Bis auf Ausnahme des RV 13 (Molverhältnis 1:2:2 = Diacrylat: Amin: Monoacrylat) wurde das Molverhältnis 2:3:2 = Diacrylat: Amin: Monoacrylat für die Reaktivverdünner RV 14 - RV 18 und RV 20 gewählt. Mit den vorliegenden Molverhältnissen sollte eine vollständige Umsetzung der vorliegenden Amine zu tertiären Aminen sichergestellt werden. RV 19 ist die Nachkochung eines kommerziell bereits erhältlichen Produkts, das aus m-Xylylendiamin und Dibutylmaleinat besteht (Umsetzung zu sekundären Aminen). Die Reaktionsverfolgung mittels IR zeigte die Abnahme des Doppelbindungspeaks des Acrylates  $835$  und  $1635\text{cm}^{-1}$ . Des Weiteren zeigte sich die OH - Bande bei RV 13 - RV 18 und RV 20 zwischen  $3200$  und  $3600\text{cm}^{-1}$ . Bei der harztechnischen Charakterisierung zeigte sich der Einfluss des Molverhältnisses auf die physikalischen Eigenschaften (RV 13 und RV 14). Des Weiteren konnte eine Abhängigkeit der Eigenschaften von den eingesetzten Aminen, Vergleich von RV 7 und RV 8 (s. oben) und RV 13 bzw. RV 14, nachgewiesen werden. Eine Gegenüberstellung der gemessenen Gesamtaminzahl und der theoretischen Aminzahl zeigte, dass die Reaktionen annähernd die erwarteten Aminzahlen aufwiesen und somit die Umsetzungen wie erwar-

tet verlaufen sind. Bei RV 15 und RV 19 wurden zusätzlich Messungen der primären, sekundären und tertiären Aminzahlen durchgeführt. Wie durch die eingesetzten Molverhältnisse erwartet, blieb RV 19 auf Stufe der sekundären Amine stehen, während bei RV 15 die Umsetzung zu tertiären Aminen stattfand. Um bei der Lackherstellung die Zugabemenge des Isocyanats auf die Hydroxylzahl beziehen zu können, wurde diese bei den Reaktivverdünnern RV 13 - RV 18 und RV 20 ermittelt. Die durchgeführte SEC Messung zeigte deutliche Unterschiede in der Molmassenverteilung. RV 13 - RV 18 zeigten höhermolekulare Eigenschaften, während RV 19 sehr wenig hochmolekulare Anteile enthält. Die LC/MS Messung, die bei RV 19 durchgeführt wurde, zeigte, dass sich keine tertiären Amine gebildet hatten. Die Reaktivverdünner RV 13 - RV 20 konnten in diverse Lackrezepturen eingearbeitet werden. Die Lacke L1 - L11 enthalten je 30 % Reaktivverdünner (RV 13 - RV 20) auf 100% Festharz. Die Lacke wurden jeweils mit dem Bindemittel Macrynal SM 28/10/75 gelöst in Butylacetat (BAC), dem Additiv Additol VXL 4930, gegebenenfalls den Katalysatoren Metatin 712 E/1X und Dabco 33-LV, dem Universalverdünner Butylacetat (BAC), Solventnaphta (SNA) und Xylol (X) im Verhältnis 60:15:25 und Isocyanat Desmodur N3300 hergestellt. Anschließend wurden die oben genannten Charakterisierungen durchgeführt. Die Dichte beträgt für alle katalysierten und unkatalysierten Lacke  $1,01\text{g/cm}^3$ . Die Auslaufzeit der Lacke zeigte eine Abhängigkeit der Werte von der Katalyse. Die katalysierten Lacke erreichten die geforderten Werte (Verdoppelung der Ausgangsviskosität) ca. 2 Stunden früher als die unkatalysierten Lacke. Die „solo“ (d.h. ohne Bindemittel) geprüften Lacke verdoppelten die Ausgangsviskosität bereits nach 2 Stunden. Es konnte weiters eine Abhängigkeit der Auslaufzeit vom eingesetzten Monoacrylattyp, sowohl bei den katalysierten als auch bei den unkatalysierten Lacken, festgestellt werden. Die Überprüfung der Klebfreizeit zeigte eine längere Durchrocknungsdauer der unkatalysierten Lacke. Sowohl die katalysierten als auch die unkatalysierten Lacke zeigten eine Abhängigkeit der Klebfreizeit von den eingesetzten Mono- und Diacrylattypen. Die Molmasse hat auch wie schon bei der Auslaufzeit keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Der nicht flüchtige Anteil konnte mit Einsatz der Reaktivverdünnern, mit Ausnahme bei L7 und L8 (enthalten RV 18 und RV 19), erhöht werden. Die signifikanteste Erhöhung, ca. 5 - 10%, zeigten jene Lacke, die „solo“ (d.h. ohne Bindemittel) geprüft wurden. Der Einsatz von TPGDA (in L2 und L3 bzw. RV 13 und RV 14) erhöhte den nfA um ca. 2%. Eine Abhängigkeit des nfA vom eingesetzten Molverhältnis und Monoacrylat konnte nicht nachgewiesen

werden. Jedoch zeigte sich eine Abhängigkeit von der Diacrylatwahl. Um die Pendeldämpfungsprüfung durchführen zu können, wurden die Lacke auf Glasplatten aufgezogen und bei Raumtemperatur als auch forciert getrocknet. Bei der Raumtemperaturtrocknung über 24 Stunden, zeigten die katalysierten Lacke höhere Werte als die unkatalysierten Lacke. Nach 168 Stunden war dieser Mechanismus nicht mehr erkennbar, jedoch war ein deutlicher Härteanstieg ersichtlich. Jene Lacke die eine geringe Klebfreizeit hatte, zeigten auch bei der Pendeldämpfungsprüfung nach 24 Stunden die besten Werte. Auch bei der Pendeldämpfungsprüfung, nach Trocknung bei Raumtemperatur, konnte eine Abhängigkeit der Werte vom Monoacrylattyp nachgewiesen werden. Die forciert getrockneten Platten zeigten bereits bei der Prüfung nach 1 Stunde, bessere Werte als die bei Raumtemperatur getrockneten Platten nach 24 Stunden. Weiters sind die Werte der forciert getrockneten Platten, sowohl katalysiert als auch unkatalysiert, insgesamt in deutlich höheren Bereichen als bei Raumtemperaturtrocknung, obwohl die Katalyse keinen so großen Einfluss auf die Werte hat mehr hat. Die Abhängigkeit der Werte vom eingesetzten Monoacrylattyp konnte auch bei der forcierten Trocknung nachgewiesen werden. Die Prüfung der Lösemittelbeständigkeit wurde mit denselben Platten, die auch schon für die Pendeldämpfungsprüfung herangezogen wurden, durchgeführt. Bei allen Lacken war die Beständigkeit gegen Superbenzin bleifrei (SBB) besser als gegen das Xylolisomengemisch (X) unabhängig von der Trocknung und der Katalyse. Die katalysierten Lacke zeigten durchwegs bessere Beständigkeiten als die unkatalysierten Lacke. Die Lacke L2 und L3 zeigten eine Art quellen und somit konnten sie die längsten Beständigkeiten erzielen. Des Weiteren konnte eine Abhängigkeit der Beständigkeit von den eingesetzten Mono- bzw. Diacrylattypen sowie vom Molverhältnis nachgewiesen werden. Die mittels UVCON durchgeführte Kurzbewitterung zeigte, dass RV 18 die besten Eigenschaften besitzt.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Gekeler, H.* „Handbuch der Farbe“, 6. Aufl., Dumont Verlag, Köln 2007, ab S. 112.
- [2] *Beyer, H., Walter, W.* „Lehrbuch der organischen Chemie“, 20. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart 1984, S. 159.
- [3] *Beyer, H., Walter, W.* „Lehrbuch der organischen Chemie“, 20. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart 1984, S. 156.
- [4] *Beyer, H., Walter, W.* „Lehrbuch der organischen Chemie“, 20. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart 1984, S 491.
- [5] *Beyer, H., Walter, W.* „Lehrbuch der organischen Chemie“, 22. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart 1991, S. 158 - 167.
- [6] *Schwetlick, K.* „Organikum“, 20. Aufl., Barth Verlag, Heidelberg – Leipzig 1996, S. 548
- [7] *Beyer, H., Walter, W.* „Lehrbuch der organischen Chemie“, 20. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart 1984, S. 309.