

Neuartige Strukturen und Vernetzungs- reaktionen für Beschichtungsstoffe

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

M. Eng. Philipp Knospe

geboren in Moers

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Duisburg-Essen

2023

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/77349

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230417-111459-9

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2019 bis November 2022 im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten „FHProfUnt“-Programms in Kooperation mit der Covestro AG und dem Institut für Physikalische Chemie an der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Prof. Dr. Jochen S. Gutmann im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Dornbusch am Fachbereich Chemie der Hochschule Niederrhein in Krefeld angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen S. Gutmann

Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael P. M. Dornbusch

Vorsitzender: Prof. Dr. Rainer Meckenstock

Datum der Disputation: 27.01.2023

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Neuartige Strukturen und Vernetzungsreaktionen für Beschichtungsstoffe“

eigenständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Rees, den 14.11.2022:

„Pragmatismus ist nicht das Gegenteil von Perfektionismus, sondern der Weg dorthin.“

Uğur Şahin

Danksagung

Hiermit möchte ich mich allen voran bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jochen Gutmann für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die vielen wertvollen Hilfestellungen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Michael Dornbusch, auf dessen fachliche Unterstützung ich mich jederzeit verlassen konnte und der sich energisch dafür eingesetzt hat, dass die Effekte der Pandemie sich nicht maßgeblich auf meine Arbeit ausgewirkt haben.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des „FHProfUnt“-Projektes sowie der Covestro AG als Kooperationspartner. Dort danke ich insbesondere Dr. Anne Kutz, Dr. Saskia Beuck und Dr. Raul Pires für die vielen virtuellen und nicht-virtuellen Treffen, die fachliche Diskussion von Zwischenergebnissen sowie der Hilfe bei der Patentierung von Ergebnissen.

Unseren Projektpartnern im Biochemie-Bereich der Hochschule Niederrhein, insbesondere Frau Prof. Dr. Kerstin Hoffmann-Jacobsen und ihrer Doktorandin Julia Seithümmer, möchte ich ebenfalls für die ausgezeichnete Zusammenarbeit in dieser besonderen Zeit danken. Danke Julia für die Synthese unserer Vernetzungsedukte, die vielen Überlegungen und Ideen, die letztendlich in Form von gemeinsamen Veröffentlichungen und Patenten Früchte getragen haben.

Einen wesentlichen Anteil an dieser Arbeit haben auch die Studierenden, deren Bachelor- oder Masterarbeiten ich im Verlauf meiner eigenen Promotion betreut habe. Vielen Dank an Patrick Böhm, Lucas Litzcke und Larissa Jackzis für eurer Engagement und eure Ideen, welche maßgeblich zu den Ergebnissen meiner Promotion beigetragen haben.

Auch den Mitarbeitenden und den Promovierenden der beiden Arbeitskreise des Lacktechnologie-Bereiches der Hochschule Niederrhein sowie unserem Laborleiter Herrn Dr. Thomas Sturm möchte ich nicht nur für die Unterstützung bei meinen diversen Fragen und Problemstellungen danken, sondern auch dafür, dass sie mir tagtäglich den Laboralltag erleichtert und angenehm gestaltet haben. Besonders danken möchte ich zudem René Reichmann, der mich nahezu während der gesamten Promotionszeit in Form von Fleiß, Expertise und vielen, vielen Überstunden maßgeblich unterstützt hat.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder Felix besonders herzlich für die vielseitige, liebevolle und uneingeschränkte Unterstützung bedanken, ohne die diese Arbeit und auch der Weg dorthin definitiv nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	IX
Inhaltsverzeichnis	X
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XVII
Abkürzungsverzeichnis	XVIII
Abstract	XXII
Kurzdarstellung	XXIII
Publikationen und Patente	XXIV
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1 Polymere als Beschichtungsstoffe und deren Charakterisierung	6
2.2 Lacktechnologische Kennzahlen.....	13
2.3 Oxazoline als Vernetzungsbausteine	16
2.4 Aldehyd-Amid-Vernetzungen	19
2.5 (De)blockierung von Isocyanaten.....	25
2.6 Carbonate als Vernetzungsbausteine.....	28
3. Materialien und Methoden	31
3.1 Materialien	31
3.2 Spektroskopische Methoden.....	31
3.2.1 Infrarotspektroskopie	31
3.2.2 NMR-Spektroskopie	33
3.2.3 Raman-Spektroskopie	33
3.3 Thermische Analysen	34
3.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	34
3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	34
3.3.3 Temperaturabhängige Oszillationsrheometrie (DMTA)	36
3.3.4 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	37
3.4 Anwendungstechnische Methoden.....	37
3.4.1 Pendeldämpfung	38
3.4.2 Gitterschnittprüfung	38
3.4.3 Chemikalienbeständigkeitsprüfung	38
3.4.4 Schlagprüfung	39

3.5 Weitere Charakterisierungsmethoden	39
3.5.1 Raman-Rheometer-Kopplung.....	39
3.5.2 Sol-Gel-Analyse.....	41
3.6 Substrate, Applikation und Trocknung.....	42
4. Experimenteller Teil.....	43
4.1 Synthese der Vernetzungsbausteine	43
4.1.1 Synthese der Oxazolin-Strukturen	43
4.1.2 Synthese der Strukturen für die Aldehyd-Amid-Vernetzung.....	53
4.1.3 Synthese der cycl. Carbonat-Strukturen.....	71
4.1.4 Synthese Sulfonat-modifizierter Vanillin-Trimere	78
4.1.5 Synthese Biginelli-Produkt.....	82
4.2 Vorversuche und Eduktreinigung.....	84
4.2.1 Vorversuch zur zeitabhängigen NCO-OH-Reaktion	84
4.2.2 Eduktreinigung von HMBA, Vanillin und HMF	85
4.3 Charakterisierung des HDI-Trimers, Bindemittel- und Härterauswahl	87
4.3.1 Charakterisierung des HDI-Trimers	87
4.3.2 Bindemittelauswahl Vanillin-Na-HBS-Trimer	89
4.3.3 Bindemittel- und Härterauswahl für Versuche mit enzymat. Polyester.....	90
4.4 Versuchschronologie und Rezepturen für Vernetzungen.....	91
4.4.1 Oxazolin-Vernetzungen	91
4.4.2 Biginelli-Vernetzung	92
4.4.3 Deblockierung von Hydroxybenzaldehyden und Sulfonat-Modifikation	93
4.4.4 Vernetzung von Aldehyden mit Amid.....	94
4.4.5 Enzymatisch synthetisierter aliphatisch-aromatischer Polyester	95
4.4.6 Cyclisches 6-Ring-Carbonat.....	95
5. Ergebnisse	96
5.1 Oxazolin-Vernetzungen	96
5.1.1 DMTA-Messungen und Katalysatorversuche	96
5.1.2 IR-spektroskopische Beurteilung und Substitutionsversuche	100
5.1.3 Oxazolin-Monomer-Versuche.....	101
5.1.4 Versuche zur Variation der Monomermenge	103
5.2 Biginelli-Vernetzung.....	105
5.3 Deblockierung von Hydroxybenzaldehyden.....	107
5.3.1 IR-Deblockierungsversuche	107

5.3.2 TGA-Messungen und Real-Baking-Versuche	110
5.3.3 DSC-Messungen zur Deblockierung von Vanillin	112
5.3.4 DMTA-Messungen und Deblockierungsmechanismus	114
5.4 Dispergierung des Vanillin-Trimers in die wässrige Phase	120
5.5 Aldehyd-Amid-Vernetzungen	126
5.5.1 DMA-Messungen und Aktivierungsenergie des Glasübergangs	127
5.5.2 Rheometer-DMTA-Messungen	130
5.5.3 Anwendungstechnische Ergebnisse	133
5.5.4 IR-spektroskopische Untersuchung	135
5.5.5 Ergebnisse der Raman-Rheometer-Kopplung	137
5.6 Ergebnisse des enzymatisch synthetisierten Polyesters	143
5.6.1 Berechnung der OH-Funktionalität	143
5.6.2 Erstellung der Richtrezepturen	145
5.6.3 IR-spektroskopische Untersuchung	146
5.6.4 Anwendungstechnische Auswertung	149
5.7. Ergebnisse des cyclischen 6-Ring-Carbonates	151
5.7.1 DSC-Versuche der Monomere und des Trimers	152
5.7.2 IR-spektroskopische Untersuchung	154
5.7.3 Rheometer-DMTA-Messungen	156
5.7.4 Anwendungstechnische Untersuchung	158
6. Zusammenfassung und Ausblick	160
7. Anhang	163
8. Literaturverzeichnis	238

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematische Übersicht der Vorgehensweise bei der Erzeugung vernetzter Polymere auf Basis neuartiger Vernetzungsreaktionen
- Abbildung 2: Schematische Darstellung der physikalischen Trocknung und der chemischen Härtung
- Abbildung 3: Vektorielle Darstellung des komplexen Schubmodul G^* aus Speicher- und Verlustmodul (G'')
- Abbildung 4: Kationische Polymerisation des trimerisierten 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanols (**6**)
- Abbildung 5: Darstellung der Reaktion von Formaldehyd mit primären Amiden
- Abbildung 6: 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-on aus Benzaldehyd, Urea und Acetessigester
- Abbildung 7: Reaktion von Aldehyden mit primären Aminen/Amiden
- Abbildung 8: Reaktion eines aliphatischen Aldehyds mit einem sekundären Amin
- Abbildung 9: Reaktion eines aromatischen Aldehyds (Benzaldehyd-Typ) mit einem sekundären Amin
- Abbildung 10: Darstellung von vernetzten NIPUs aus Polycarbamaten und Polyaldehyden nach *Dow* [119]
- Abbildung 11: Darstellung der Deblockierungsmechanismen am Beispiel eines Isocyanates blockiert mit Vanillin
- Abbildung 12: Schematische Darstellung des sechsgliedrigen Carbonats und des Reaktionsproduktes
- Abbildung 13: Ermittlung der Onsettemperatur T_{on} mittels Tangentenverfahren
- Abbildung 14: Ermittlung der Glasübergangstemperatur T_g mittels Wendetangentenmethode
- Abbildung 15: Luftpfeinschlüsse bei Raman-Rheometer-Kopplung an der oberen Messplatte ($d = 25$ mm) des Einmal-Messsystems
- Abbildung 16: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Darstellung von 2-Oxazolinen aus AMPD und Carbonsäuren
- Abbildung 17: 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol (Essigsäure-Oxazolin) **1** aus AMPD und Hac
- Abbildung 18: IR-Spektrum von 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol (Essigsäure-Oxazolin) **1** von $3700-500$ cm^{-1}
- Abbildung 19: $^1\text{H-NMR}$ von 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol (Essigsäure-Oxazolin) **1**
- Abbildung 20: (2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Isobuttersäure-Oxazolin) **2** aus AMPD und Isobuttersäure
- Abbildung 21: (4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Benzoessäure-Oxazolin) **3** aus AMPD und Benzoessäure
- Abbildung 22: (2-Ethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Propionsäure-Oxazolin) **4** aus AMPD und Propionsäure
- Abbildung 23: (2-Methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol **5** aus Serinol und Essigsäure
- Abbildung 24: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Trimerisierung von hydroxyfunktionellen 2-Oxazolinen mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600
- Abbildung 25: Trimerisierung des Essigsäure-Oxazolins **1** mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**
- Abbildung 26: IR-Spektrum von Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6** von $3700-500$ cm^{-1}
- Abbildung 27: Synthese von 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd (HMBA) **10** durch teilweise Reduktion von Terephthalaldehyd mit Natriumborhydrid gemäß [178]

- Abbildung 28: DC mit Ethylacetat : n-Hexan (2:1) als Laufmittel; von links nach rechts: Terephthalaldehyd, Eigensynthese vor Aufreinigung, Eigensynthese nach Aufreinigung und BLDpharm Referenzprodukt
- Abbildung 29: IR-Spektrum von 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd (HMBA) **10** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 30: ¹H-NMR-Spektrum der Produkte der HMBA-Synthese
- Abbildung 31: Synthese von **11** durch enzymatische Umsetzung von Kohlensäure und HMF
- Abbildung 32: IR-Spektrum von (Kohlensäure-di-(5-formylfurfuryl)ester (HMF-Dimer) **11** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 33: ¹H-NMR-Spektrum von Kohlensäure-di-(5-formylfurfuryl)ester (HMF-Dimer) **11**
- Abbildung 34: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Trimerisierung von hydroxyfunktionellen Aldehyden mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600
- Abbildung 35: Trimerisierung von Vanillin mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu Vanillin-Trimer **12**
- Abbildung 36: IR-Spektrum von Vanillin-Trimer **12** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum von Vanillin-Trimer **12**
- Abbildung 38: Trimerisierung von Ammoniak mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu NH₃-Trimer **18**
- Abbildung 39: IR-Spektrum von Ammoniak-Trimer **18** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 40: ¹H-NMR-Spektrum von HDI-Ammoniak-Trimer (NH₃-Trimer) **18**
- Abbildung 41: Trimerisierung von Ammoniak und MPEG-350 mit HDI-Trimer N 3600 zu MPEG-NH₃-Trim.**19**
- Abbildung 42: IR-Spektrum von MPEG-NH₃-Trimer **19** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 43: IR-Spektrum des cyclischen 6-Ring-Carbonates **20** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 44: ¹H-NMR-Spektrum von 5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxan-2-on (cycl. 6-Ring-Carbonat) **20**
- Abbildung 45: Trimerisierung von cycl. 6-Ring-Carbonat **20** mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu 6-Ring-Carbonat-Trimer **21**
- Abbildung 46: IR-Spektrum des cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 47: Trimerisierung von Glycerin-1,2-carbonat mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu 5-Ring-Carbonat-Trimer **22**
- Abbildung 48: IR-Spektrum des cycl. 5-Ring-Carbonat-Trimers **22** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 49: Bausteine für die Modifizierung des Vanillin-Trimers mit prozentualem Trimer-Anteil
- Abbildung 50: Umsetzung von Vanillin und Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu Vanillin-Na-4-HBS-Trimer **23**
- Abbildung 51: IR-Spektrum des Vanillin-Na-4-HBS-Trimers **23** vor Dispergierung von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 52: Synthese des Biginelli Produktes **26** aus Benzaldehyd, Urea und Acetessigsäureester
- Abbildung 53: IR-Spektrum des Biginelli-Produktes **26** von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 54: ¹H-NMR-Spektrum von Ethyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylat (Biginelli-Produkt) **26**
- Abbildung 55: IR-Spektren der zeitabhängigen NCO-OH-Umsetzung von 3700-500 cm⁻¹
- Abbildung 56: IR-Spektrum von Desmodur[®] ultra N 3600 von 3700-500 cm⁻¹

- Abbildung 57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Desmodur[®] ultra N 3600, Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer)
- Abbildung 58: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., ohne Katalysator
- Abbildung 59: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % Hac
- Abbildung 60: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 2. Heizlauf, 100 °C, 1 °C/min., 0,5 % Hac
- Abbildung 61: IR-Spektrum von **6** vor und nach Einbrennen bei 180 °C, +0,5 % HAc, 3700-500 cm^{-1}
- Abbildung 62: =C-O-C-Valenzschwingungen der eingebrannten Oxazolin-Trimere mit und ohne Monomerzugabe
- Abbildung 63: PD-Werte und Gel-Anteile von **8** in Abhängigkeit der prozentualen Monomerzugabe
- Abbildung 64: Schematisches Oxazolin-Trimer-Polymernetzwerk ohne (li.) und mit Monomerzugabe (re.)
- Abbildung 65: IR-Spektrum von **12** im Rahmen der Deblockierungsversuche von 3700-500 cm^{-1}
- Abbildung 66: IR-Spektrum von **13** im Rahmen der Deblockierungsversuche von 3700-500 cm^{-1}
- Abbildung 67: Ergebnisse der TGA-Messungen der Hydroxy(methyl)benzaldehyd-HDI-Trimer-Addukte
- Abbildung 68: Vergleich des TGA-Masseverlusts mit Masseverlust von **12** unter realen Bedingungen
- Abbildung 69: Vergleich des TGA-Masseverlusts mit Masseverlust von **13** unter realen Bedingungen
- Abbildung 70: Ausschnitt DSC-Thermogramm (Heizrate = 10 °C/min.) von **12** (0-180 °C, 1. Heizlauf)
- Abbildung 71: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 170 °C) N 3600, 1. Heizlauf
- Abbildung 72: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 170 °C) **12**, 1. Heizlauf
- Abbildung 73: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 150 °C) **12**, 2. Heizlauf
- Abbildung 74: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 160 °C) **13**, 1. Heizlauf
- Abbildung 75: Schematische Darstellung der Uretidion-Bildung während der Deblockierungsreaktion
- Abbildung 76: In Graustufen dargestellte DMTA-Probe von **12** nach Deblockierungsversuch
- Abbildung 77: Vergleich der Dispersionen des unmodifizierten Vanillin-Trimers (links) mit der Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion (rechts)
- Abbildung 78: IR-Spektrum von Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion und Umsetzungen mit Bayhydrol[®] A 2470 und Bayhydrol[®] U 2757, nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}
- Abbildung 79: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 160 °C) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion, 1. Heizlauf
- Abbildung 80: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 160 °C) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhydrol[®] A 2470, 1. Heizlauf

- Abbildung 81: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 120 °C) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhydrol® A 2470, 2. Heizlauf
- Abbildung 82: Löslichkeitsvergleich des unmodifizierten **18** und MPEG-modifizierten NH₃-Trimers **19**
- Abbildung 83: Frequenzabhängige DMA-Messung von HMBA-Trimer **13** + Urea (2:1), Amplitude 3 μm
- Abbildung 84: Auftragung $\ln f$ gegen T^{-1} zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Glasübergangs
- Abbildung 85: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 140 °C) von HMF-Trimer **15** + Urea (1:1) Probe, 1. Heizlauf
- Abbildung 86: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 120 °C) von HMF-Trimer **15** + Urea (1:1) Probe, 2. Heizlauf
- Abbildung 87: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und N-Methylurea (1:1), 1. Heizlauf, 140 °C, 1 °C/min.
- Abbildung 88: Beschichtungen aus Urea + HMBA-Trimer **13** (li.) und Urea + HMF-Trimer **15** (re.), je 1:1, + 0,5 % HAC, nach 20 Min. 140 °C
- Abbildung 89: IR-Spektrum von HMF-Trimer **15** (Blindprobe) mit LSM (DMSO), vor und nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}
- Abbildung 90: IR-Spektrum von HMF-Trimer **15** + Urea (1:1) mit LSM (DMSO), vor und nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}
- Abbildung 91: Raman-Spektren von HMBA-Trimer **13** (Blindprobe) mit LSM (DMSO), versch. Temp., 0,5 % HAC, von 2250-450 cm^{-1}
- Abbildung 92: Raman-Spektren von HMBA-Trimer **13** + Urea (1:1), mit LSM (DMSO), versch. Temp., 0,5 % HAC, von 2250-450 cm^{-1}
- Abbildung 93: Schematische Darstellung der Vernetzung aus aromatischem Aldehyd und primärem Amid
- Abbildung 94: Schematische Darstellung der Aminal-Bildung aus aromat. Aldehyd und sekundärem Amid
- Abbildung 95: Schematische Vernetzungsreaktion von HMBA-Trimer **13** mit N-Methylurea
- Abbildung 96: IR-Spektren von Desmophen® 800 und enzymat. Polyester, vernetzt mit Ipox® CL 12 (7,9), 30 Min. 140 °C
- Abbildung 97: IR-Spektren von Desmophen® 800, Desmophen® VP LS 2328 und enzymat. Polyester, vernetzt mit Desmodur® ultra N 3600 (4,5,6), 30 Min. 140 °C
- Abbildung 98: DSC-Thermogramm (Heizrate = 10 °C/min.) von 6-Ring-Carbonat-Monomer **20** ohne Kat. und mit 1 % DABCO, (20-165 °C, 1. Heizlauf)
- Abbildung 99: DSC-Thermogramm (Heizrate = 10 °C/min.) von 6-Ring-Carbonat-Trimer **21** mit 1 % DABCO, (-60-165 °C, 1. und 2. Heizlauf)
- Abbildung 100: IR-Spektrum des cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** von 3700-500 cm^{-1}
- Abbildung 101: IR-Spektrum des cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** vor und nach 30 Min. bei 160 °C, + 1 % DABCO und 1 % n-Butanol, von 3700-500 cm^{-1}
- Abbildung 102: DMTA-Messung cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21**, 1. Heizlauf, 170 °C, 1 °C/min., 1 % DABCO, 1 % n-Butanol
- Abbildung 103: DMTA-Messung cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21**, 2. Heizlauf, 120 °C, 1 °C/min., 1 % DABCO, 1 % n-Butanol
- Abbildung 104: Lackfilm und freier Film des vernetzten cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21**, + 1 % DABCO, + 1 % n-Butanol, nach 30 Min. 130 °C

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der Deblockierungstemperaturen gängiger Blockierungsagentien
Tabelle 2:	Resonanzsignale und Wasserpeaks der verwendeten deuterierten Lösemittel
Tabelle 3:	Messparameter der temperaturabhängigen Oszillationsrheometrie in Abh. des Themengebietetes
Tabelle 4:	Standardisierte Trocknungs- und Einbrennbedingungen in Abh. des Themengebietetes
Tabelle 5:	Syntheseübersicht der hydroxyfunktionellen 2-Oxazoline
Tabelle 6:	Ansatzberechnung zur Synthese von 1 aus AMPD und HAC
Tabelle 7:	Syntheseübersicht der Trimerisierung von hydroxyfunktionellen 2-Oxazoline mit HDI-Trimer
Tabelle 8:	Ansatzberechnung zur Synthese von 10 aus Terephthalaldehyd und Natriumborhydrid
Tabelle 9:	Syntheseübersicht der Trimerisierung von hydroxyfunkt. Aldehyden (+ Methanol) mit HDI-Trimer
Tabelle 10:	Ansatzberechnung zur Synthese von 19 aus HDI-Trimer, MPEG-350 und Ammoniak
Tabelle 11:	Syntheseübersicht der Berechnung des OH-E _w des Gemisches mit cyclischem 6-Ring-Carbonat
Tabelle 12:	Ansatzberechnung zur Synthese von 23 aus HDI-Trimer, Vanillin und Na-4-HBS
Tabelle 13:	Ansatzberechnung zur Synthese von 26 aus Acetessigester, Benzaldehyd und Urea
Tabelle 14:	Übersicht der ausgewählten Bindemittel für die Umsetzung mit Vanillin-Na-HBS-Trimer 23
Tabelle 15:	Übersicht der Eigenschaften des enzymatischen und der ausgewählten Vergleichspolyester
Tabelle 16:	Übersicht der Eigenschaften der ausgewählten Härterkomponenten
Tabelle 17:	Erwartungen der Biginelli-Vernetzungsversuche nach dem Einbrennen
Tabelle 18:	DMTA-Katalysatorversuche der Vernetzung des Essigsäure-Oxazolin-Trimers 6
Tabelle 19:	Übersicht der anwendungstechnischen Eigenschaften der Oxazolin-Lackfilme
Tabelle 20:	Erwartungen und Ergebnisse der Biginelli-Vernetzungsversuche nach dem Einbrennen
Tabelle 21:	Anwendungstechnische Ergebnisse der Vanillin-Na-4-HBS-Trim.-Disp. Blindprobe und der Umsetzungen mit wässr. Bindemitteldispersionen, nach 30 Min. 140°C
Tabelle 22:	Frequenzabhängige Glasübergangstemperaturen der Aldehyd-Amid-Vernetzungen und Berechnung der Aktivierungsenergie des Glasübergangs
Tabelle 23:	Anwendungstechnische Ergebnisse der Aldehyd-Amid-Vernetzungen
Tabelle 24:	Daten zur Berechnung der OH-Funktionalität und molaren Zusammensetzung des Oligoesters
Tabelle 25:	Anwendungstechnische Ergebnisse der Polyester-Proben nach 30 Min. bei 140 °C, vernetzt mit verschiedenen Härtern
Tabelle 26:	Anwendungstechnische Ergebnisse der Carbonat-Trimer-Beschichtungen

Abkürzungsverzeichnis

Abh.	Abhängigkeit
AMPD	2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol
aromat.	aromatisch
asym.	asymmetrisch
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion
Benzo.-Oxazolin	(4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol
Benzo.-Ox.-Trim.	Addukt aus (4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol und Hexamethylen-diisocyanat-Trimer
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
conj.	konjugiert
cycl.	cyclisch
cycl. 5-Ring-Carbonat	Glycerin-1,2-carbonat
cycl. 6-Ring-Carbonat	5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxan-2-on
DBTL	Dibutylzinndilaurat
DC	Dünnschichtchromatographie
Dim.	Dimer
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DSC	englisch: Differential Scanning Calorimetry
ECHA	englisch: European Chemicals Agency
EN	Europäische Norm
enzymat.	enzymatisch
EU	Europäische Union
E _w	englisch: Equivalent Weight
ff.	folgend
FK	Festkörper
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
G'	Speichermodul

G"	Verlustmodul
GPC	Gelpermeationschromatographie
HAc	Essigsäure
HAc-Oxazolin	2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol
HAc-Ox.-Trim.	Addukt aus 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
HBA	4-Hydroxybenzaldehyd
HBA-Trim.	Addukt aus 4-Hydroxybenzaldehyd und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HDI-Trim.	Hexamethylendiisocyanat-Trimer, in der Arbeit Desmodur® ultra N 3600
HMBA	4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd
HMBA-Trim.	Addukt aus 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
HMF	5-(Hydroxymethyl)furfural
HMF-Trim.	Addukt aus 5-(Hydroxymethyl)furfural und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
iB	Isobutylketon
IR	Infrarot
ISO	englisch: International Organization for Standardization
Isobutters.-Oxazolin	(2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol
Isobutters.-Ox.-Trim.	Addukt aus (2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
li.	links
Lsg.	Lösung
Lsm.	Lösemittel
LVE	linear viskoelastischer Bereich
MEK	Methylethylketon
mi.	mittig
Min.	Minuten
Mono.	Monomer
MPEG 350	Methoxypolyethylenglykol mit einer mittleren molekularen Masse $M = 350$ g/mol
MPEG-NH ₃ -Trim.	Addukt aus Methoxypolyethylenglykol ($M_w = 350$ g/mol) und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
N 3600	Desmodur® ultra N 3600, Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat, 100%ig
Na-4-HBS	Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat
Na-HNDS	Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat

NBS	N-Bromsuccinimid
NCO	Isocyanat
<i>nfA</i>	nicht flüchtiger Anteil
NH ₃ -Trim.	Addukt aus Ammoniak und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
NIPU	englisch: Non-isocyanate Polyurethanes
n.m.	nicht messbar
NMR	englisch: Nuclear Magnetic Resonance
norm.	Normierungsbande im IR
Ox.	2-Oxazolin
PD	Pendeldämpfung
PMA	2-Methoxy-1-methylethylacetat
Prop.-Oxazolin	(2-Ethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol
Prop.-Ox.-Trim.	Addukt aus (2-Ethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
PUR	Polyurethan
re.	rechts
RT	Raumtemperatur
RV	Reaktionsverhältnis
SA	Salicylaldehyd
sog.	sogenannte
sym.	symmetrisch
T _E	Einbrenntemperatur
TEA	Triethylamin
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Tiron	Tiron Monohydrat; Dinatrium 4,5-Dihydroxybenzol-1,3-disulfonat Monohydrat
T _M	Schmelzpunkt
TMPc	2,2-Bis(hydroxymethyl)butyl methyl carbonat
TMS	Tetramethylsilan
Trim.	Trimer
versch.	verschiedene
Vanillin-HBS-Trim.	Addukt aus Vanillin, Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat und Hexamethylendiisocyanat-Trimer

Vanillin-Trimer	Addukt aus Vanillin und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
vgl.	vergleiche
VOC	englisch: Volatile Organic Compounds
wässr.	wässrig
z.B.	zum Beispiel
5-Ring-Carbonat-Trim.	Addukt aus Glycerin-1,2-carbonat und Hexamethylendiisocyanat-Trimer
6-Ring-Carbonat-Trim.	Addukt aus 5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxan-2-on und Hexamethylendiisocyanat-Trimer

NMR-Spektroskopie:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qi	Quintett
m	Multiplett
δ	chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante
V	Verunreinigung

IR-Spektroskopie:

Biege.	Biegeschwingung
Def.	Deformationsschwingung
Rock.	englisch: Rocking, Art der Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
Sci.	englisch: Scissoring, Art der Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
Str.	Streckschwingung
Tw.	englisch: Twisting, Art der Deformationsschwingung außerhalb der Ebene
Val.	Valenzschwingung
Wag.	englisch: Wagging, Art der Deformationsschwingung außerhalb der Ebene
norm.	Normierungsbande

Abstract

Nowadays coating materials must meet high demands in terms of mechanical, chemical and optical properties in all areas of application. Conventional coating systems often use toxicologically questionable amines or isocyanates as curing components, which are catalyzed with organometallic compounds. In this work, new curing reactions for binders are investigated, functional structures of less toxicological concern are synthesized, and the polymer networks formed after baking are characterized analytically. Cationically polymerizing hydroxy-2-oxazolines linked to polyisocyanates form highly cross-linked and durable polymer networks at baking temperatures of 160 - 180 °C. The mechanical network properties can be modified by varying the substituents in the 2-position. In the course of the investigation of the Biginelli reaction as a potential crosslinking reaction, polymer networks with amination structure are presented by reacting various aldehyde-functional isocyanate adducts with primary carboxylic acid amides, which are characterized by means of IR and temperature-dependent Raman spectroscopy. Temperature-dependent oscillatory rheometry and DMA measurements allow structure-activity relationships to be derived with respect to polymer network properties as a function of reactant selection. Unlike urea resins, formaldehyde is not used at all in the amination crosslinking process. Hydroxybenzaldehydes reacted with HDI-trimers deblock at temperatures of about 110 °C, making them suitable as blocking agents for isocyanates. The deblocking including the deblocking mechanism is validated spectroscopically, by DMTA and gravimetrically. A sulfonate-modified vanillin-blocked HDI-trimer is dispersible in water and forms crosslinked polymers after deblocking of the vanillin with aqueous binder dispersions. Enzymatically prepared aromatic-aliphatic polyesters with increased OH content allow the combination of contrasting properties such as hardness, flexibility and adhesion. For the use of OH-functional, six-membered cyclic carbonates with increased ring tension and reactivity, reaction parameters are evaluated for trimerization using HDI-trimer and the trimers are self-crosslinked without the use of amines to form durable coating films.

Keywords

Polymer network, amination crosslinking, 2-oxazolines, blocked polyisocyanates, deblocking mechanism, cyclic carbonates, vanillin, dispersion, aliphatic-aromatic polyester, self-crosslinking, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), IR-spectroscopy, DSC

Kurzdarstellung

Beschichtungsstoffe müssen heute in allen Anwendungsbereichen hohe Anforderungen an mechanische, chemische und optische Eigenschaften erfüllen. Als Härterkomponenten werden in konventionellen Lacksystemen häufig toxikologisch bedenkliche Amine oder Isocyanate eingesetzt, die mit metallorganischen Verbindungen katalysiert werden. In dieser Arbeit wurden neue Härtingsreaktionen für Lackbindemittel untersucht, toxikologisch weniger bedenkliche funktionelle Strukturen synthetisiert und die nach dem Einbrennvorgang entstandenen Polymernetzwerke analytisch charakterisiert. Kationisch polymerisierende, an Polyisocyanate gebundene Hydroxy-2-oxazoline bilden bei Einbrenntemperaturen von 160 - 180 °C hochvernetzte und beständige Polymernetzwerke aus, deren mechanische Eigenschaften durch Variation der Substituenten in 2-Position modifizierbar sind. Im Zuge der Untersuchung der Biginelli-Reaktion als potenzielle Vernetzungsreaktion wurden durch Reaktion von verschiedenen Aldehyd-funktionellen Isocyanat-Addukten mit primären Carbonsäureamiden Polymernetzwerke mit Amino-Struktur dargestellt, die mittels IR- und temperaturabhängiger Raman-Spektroskopie charakterisiert wurden. Temperaturabhängige Oszillationsrheometrie sowie DMA-Messungen ermöglichten es in Abhängigkeit der Eduktauswahl Struktur-Wirkungsbeziehungen im Hinblick auf die Polymernetzwerkeigenschaften abzuleiten. Anders als bei Harnstoffharzen, wird bei der Amino-VerNetzung auf die Verwendung von Formaldehyd gänzlich verzichtet. Mit HDI-Trimer umgesetzte Hydroxybenzaldehyde deblockieren bei Temperaturen von etwa 110 °C, sodass sich diese als Blockierungsmittel für Isocyanate eignen. Die Deblockierung inklusive des Deblockierungsmechanismus wurde spektroskopisch, mittels DMTA und gravimetrisch validiert. Ein sulfonat-modifiziertes mit Vanillin blockiertes HDI-Trimer ist in Wasser dispergierbar und bildete nach Deblockierung des Vanillins mit wässrigen Bindemitteldispersionen vernetzte Polymere aus. Enzymatisch dargestellte aromatisch-aliphatische Polyester mit erhöhtem OH-Gehalt ermöglichen die Kombination konträrer Eigenschaften wie Härte, Flexibilität und Haftung. Für den Einsatz von OH-funktionellen, sechsgliedrigen cyclischen Carbonaten mit erhöhter Ringspannung und Reaktivität wurden für die Trimerisierung mittels HDI-Trimer Reaktionsparameter evaluiert und die Trimere ohne den Einsatz von Aminen zu beständigen Lackfilmen selbstvernetzt.

Schlagworte

Polymernetzwerk, Amino-VerNetzung, 2-Oxazoline, blockierte Polyisocyanate, Deblockierungsmechanismus, cyclische Carbonate, Vanillin, Dispersion, aliphatisch-aromatischer Polyester, Selbstvernetzung, dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA), IR-Spektroskopie, DSC

Publikationen und Patente

Teile dieser Arbeit sind in den nachfolgend genannten Veröffentlichungen publiziert beziehungsweise patentrechtlich geschützt.

Publikationen als Erstautor oder mit geteilter Erstautorenschaft:

P. Knospe, P. Böhm, J. S. Gutmann, M. Dornbusch, “Oxazoline-based crosslinking reaction for coatings“, *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer Verlag, 18, 1199–1207 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00479-9>

P. Knospe, R. Reichmann, J. Seithümmer, J. S. Gutmann, K. Hoffmann-Jacobsen, M. Dornbusch, “Impact of enzymatically synthesized aliphatic-aromatic polyesters with increased hydroxyl group content on coating properties“, *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer Verlag, (2022), <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00651-9>

P. Knospe, R. Reichmann, J. S. Gutmann, M. Dornbusch, “Vanillin as low temperature isocyanate blocking agent and its use in one component aqueous coatings“, *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer Verlag, akzeptiert

J. Seithümmer, P. Knospe, R. Reichmann, J. S. Gutmann, K. Hoffmann-Jacobsen, M. Dornbusch, “Comparison of 5- and 6-membered cyclic carbonate-polyisocyanate adducts for high performance coatings“, *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer Verlag, (2022), <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00665-3>

Teilhaber von folgenden Patenten:

EP 20165485, „Polyisocyanat-basierte Polyadditionsverbindungen mit fünfgliedrigen cyclischen Iminoether-Strukturelementen“, P. Knospe, P. Böhm, M. Dornbusch, Anmeldedatum: 20.03.2020

„Vernetzbare Zusammensetzungen, enthaltend Imin- und/oder Aminal-bildende Komponenten“, P. Knospe, M. Dornbusch, Anmeldedatum: 18.06.2021

„Organische Polyisocyanate mit Aldehydblockierung“, P. Knospe, R. Reichmann, M. Dornbusch, Anmeldedatum: 18.06.2021

Konferenzbeitrag als Vortragender:

“High Performance Polymer Networks From Novel Crosslinking Reactions“, P. Knospe, 16th Coatings Science International, 30.06.2021, online aufgrund der COVID-19 Pandemie

1. Einleitung und Zielsetzung

Bereits vor rund 30.000 Jahren wurden Gemische von Erden, Ruß, Fetten und anderen Naturstoffen als Anstrichstoffe verwendet, um beispielsweise Behausungen oder Kultstätten zu verzieren [1]. Neben der Anwendung zu dekorativen Zwecken wurden Beschichtungsstoffe ab dem vierten Jahrhundert vor Christus auch protektiv genutzt, indem die Menschen ihre hölzernen Schiffe mit Mischungen aus Ölen, Baumharzen und Naturasphalt bestrichen, um ihnen die nötige Wasserfestigkeit zu verleihen [2].

Vor etwa 100 Jahren prägte Hermann Staudinger den Begriff der Makromoleküle und wies nach, dass sich kleine Moleküle, die Monomere, zu Makromolekülen, den Polymeren, verbinden können [3]. Dies ebnete den Weg von rein physikalisch trocknenden polymeren Netzwerken zu kovalent gebundenen, chemisch trocknenden Beschichtungen. Da diese nicht nur durch physikalische Wechselwirkungen, die während der physikalischen Trocknung durch Verschlaufung und Durchdringung der einzelnen Kettensegmente maximiert werden, sondern zusätzlich durch Vernetzungsreaktionen chemisch gebunden werden, weisen sie höhere mechanische und chemische Beständigkeiten auf [4]. Aus diesem Grund werden heutzutage für Bereiche wie der Automobilindustrie oder der Luft- und Raumfahrt, in denen Beschichtungen hohe Anforderungen erfüllen müssen, hauptsächlich kovalent vernetzende, reaktive Lacksysteme, verwendet. Dazu werden Bausteine mit funktionellen Gruppen wie bspw. Acrylate, Epoxide, Amine oder Isocyanate, die bei Nasslacken in Lösemitteln solvatisiert werden, zur Bildung vernetzter Polymere eingesetzt [5, 6].

Obwohl heutzutage der Fokus neben der Erfüllung dekorativer Zwecke immer mehr auf die protektiven Eigenschaften von Beschichtungen gerichtet wird, um Werkstoffe vor Beschädigungen und Korrosion zu schützen und somit der Grundgedanke von Nachhaltigkeit bereits verfolgt wird, befassen sich Unternehmen zunehmend mit diesem Thema [7, 8, 9].

Die Ursachen dafür sind vielfältig: Die Preise für fossile Energieträger, die nicht nur zur Gewinnung von Prozesswärme, sondern auch als Edukte für Basischemikalien eingesetzt werden, sind insbesondere seit Russlands Angriffskrieg auf die Ukraine und den damit verbundenen Unsicherheiten in Bezug auf die Versorgungssicherheit so stark gestiegen, wie nie zuvor [10, 11]. Weiterhin werden aufgrund der globalen Erwärmung politische Entscheidungen getroffen, um den Unternehmen Anreize zu schaffen die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen zu reduzieren. So wurden innerhalb der Europäischen Union vor einigen Jahren z.B. CO₂-Zertifikate eingeführt, die durch ansteigende Preise von erzeugten CO₂-Emissionen den Unternehmen schrittweise einen Anreiz für die Dekarbonisierung bieten sollen [12]. Durch EU-Richtlinien, die die Verwendung lösemittelhaltiger Lackprodukte einschränken oder Gesetze, wie das Kreislaufwirtschaftsgesetz

(KrWG), werden Unternehmen angehalten den Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (engl.: volatile organic compounds, VOC) zu minimieren oder Produkte recyclefähig zu machen [13, 14, 15]. Daher sind Gesetzgebungen und Richtlinien auch als treibende Kraft für Innovationen zu sehen, die z.B. die Entwicklung von wasserbasierenden Lacken wesentlich beschleunigt haben. Aber auch durch die Chemikaliengesetzgebung, die innerhalb der EU durch die REACH-Verordnung (engl.: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, deutsch: Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien) geregelt und von der europäischen Behörde ECHA (engl. European Chemicals Agency) implementiert und umgesetzt wird, veranlasst Unternehmen fortlaufend dazu ihre Produkte hinsichtlich der eingesetzten Stoffe zu überprüfen und diese gegebenenfalls zu substituieren [16, 17].

Nicht zuletzt bewirkt der gesellschaftliche Wunsch nach Nachhaltigkeit und einem so generierbaren Wettbewerbsvorteil die zunehmende Bereitschaft der Industrie die ausgeglichene Gewichtung der drei Säulen der Nachhaltigkeit, bestehend aus Ökologie, Ökonomie und Soziales, stärker in den Unternehmenszielen zu verankern [18].

Die Möglichkeiten dem ökologischen Aspekt gerecht zu werden sind vielseitig: Beispielsweise können energieintensive Produktionsschritte prozesstechnisch optimiert werden, sodass die Nutzung fossiler Energieträger sowie die CO₂-Emissionen gesenkt werden oder entstehende Nebenprodukte für andere Prozesse nutzbar gemacht werden [19, 20]. Ein anderer Ansatz besteht darin an toxikologisch unbedenklichen Stoffen für bestehende Edukte als „drop-in“-Lösungen zu forschen oder zuvor petrochemisch dargestellte auf Basis nachwachsender Rohstoffe herzustellen [21, 22, 23]. *Covestro* entwickelte ein Verfahren, mit dem Anilin – ein Vorprodukt für die Diphenylmethandiisocyanat-Herstellung – auf Basis von erneuerbaren Rohmaterialien wie Körnermais, Stroh oder Mais statt auf Erdöl basierendem Benzol synthetisiert werden kann [24, 25]. Seit einigen Jahren gibt es zudem vermehrt Bestrebungen Polymere aus Biomasse aufzubauen oder reaktive Elemente, die bereits in den Naturstoffen vorhanden sind, als funktionelle Gruppen für die Vernetzung zu verwenden [26, 27, 28]. Als Basis dazu eignen sich insbesondere Stoffe, die bereits in der Natur polymeranalog vorliegen, wie z.B. Lignin oder Polysaccharide, die gegebenenfalls funktionalisiert werden und anschließend als Beschichtungsstoffe eingesetzt werden können [29, 30]. Insbesondere zu Lacksystemen mit bio-basiertem Lignin als Filmbildner gab es in den letzten Jahren einige vielversprechende Publikationen [31, 32, 33].

Im Hinblick auf die Substitution toxikologisch bedenklicher Edukte ist die Erforschung von isocyanat-freien Polyurethanen zu nennen. NIPUs (engl. Non-Isocyanate Polyurethanes, deutsch: nicht isocyanat-basierte Polyurethane) enthalten im Polymer performance-verleihende

Urethangruppen ohne toxikologisch bedenkliche Isocyanate einzusetzen [34]. Häufig werden dafür Strukturen mit Carbonat-Gruppen verwendet und diese mit Aminen zu urethan-haltigen Strukturen vernetzt [35, 36]. Werden die in der Regel 5-gliedrigen cycl. Carbonate zusätzlich aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert, wirkt sich dies nicht nur positiv auf die toxikologischen Eigenschaften des Lacksystems aus, sondern mindert auch den Verbrauch an petrochemischen Erzeugnissen deutlich.

Vielmals erweisen sich diese neuen Technologien aber lediglich im akademischen Maßstab als geeignet, da Aspekte, die für eine kommerzielle Nutzung erfüllt werden müssen, im Rahmen der Forschungsarbeiten häufig unberücksichtigt bleiben. So sind viele Reaktionsverfahren nicht beliebig skalierbar, die Prozesse zu komplex oder nicht ausreichend an bestehende Produktionsanlagen adaptierbar [37, 38, 39]. Neben zu hohen Kosten für neue Rohstoffe oder Technologien sind unzureichende anwendungstechnische Eigenschaften der erzeugten Beschichtungen häufig ein Ausschlusskriterium für eine kommerzielle Nutzung. Bestehende Lacksysteme wurden in puncto Performance teilweise Jahrzehnte weiterentwickelt und optimiert, sodass mit neuen Vernetzungstechnologien ohne arbeitsintensive Formulierungsarbeiten keine Beschichtungen erzeugt werden können, die den hohen dekorativen, mechanischen und chemischen Anforderungen gerecht werden [2, 40].

Abbildung 1 verdeutlicht schematisch die innerhalb der Promotion gewählte Vorgehensweise bei der Evaluierung von neuen Vernetzungsreaktionen, der analytischen Charakterisierung funktioneller Bausteine und der vernetzten Polymere:

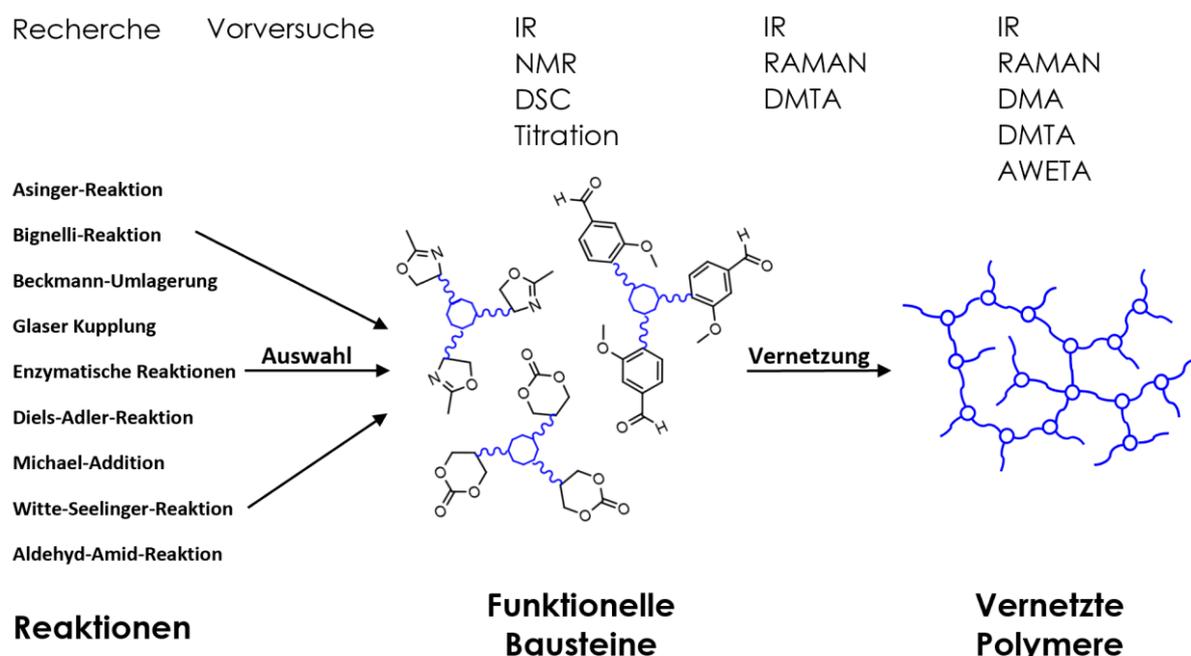


Abb. 1: Schematische Übersicht der Vorgehensweise bei der Erzeugung vernetzter Polymere auf Basis neuartiger Vernetzungsreaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Thema der neuen Strukturen und Vernetzungsreaktionen möglichst ganzheitlich betrachtet und schon bei der Auswahl der untersuchten Reaktionen und Synthese der Vernetzungsbausteine Faktoren wie die kommerzielle Verfügbarkeit der Edukte, der Einsatz einfacher Synthesewege sowie die Skalierbarkeit der Reaktion berücksichtigt. So wurden beispielsweise bei mehrstufigen Synthesen Lösemittel ausgewählt, die nach der Darstellung eines Zwischenproduktes nicht abdestilliert werden müssen oder auch Nebenprodukte und Verunreinigungen geduldet, wenn diese charakterisiert wurden und sich nicht nachteilig auf die erzeugten Beschichtungen auswirken. Auf den Einsatz toxikologisch bedenklicher Stoffe wurde entweder gänzlich verzichtet oder diese nur während der Synthese von Zwischenstufen verwendet, sodass dennoch ein für den Endverbraucher toxikologisch weniger bedenkliches Produkt zur Verfügung steht und zudem das Inverkehrbringen des Produktes erleichtert wird.

Nach einer Vorauswahl unter Berücksichtigung dieser Punkte wurden Reaktionen ausgewählt, die möglicherweise als Vernetzungsreaktionen für neuartige Polymernetzwerke infrage kommen und diese durch Vorversuche weiter eingeschränkt.

Polymere kationisch polymerisierender 2-Oxazoline werden aufgrund der prinzipiell ähnlichen Struktur zu Proteinen in der Literatur teilweise als Pseudopeptide bezeichnet und sind in der Regel biologisch abbaubar und ungiftig [41, 42, 44]. Sie werden daher in Polymerform bereits im medizinischen Bereich als drug-delivery-Materialien eingesetzt [44]. Im Rahmen der Arbeit wurde die Oxazolin-Gruppe als für die Vernetzung geeignete funktionelle Gruppe betrachtet und Polyoxazolin-Strukturen synthetisiert, charakterisiert und anschließend zu Beschichtungen kationisch polymerisiert. Dazu wurde anfangs die 2-Oxazolin-Darstellung aus Nitrilen nach Witte und Seeliger ausgewählt [45]. Nach Vorversuchen wurden die Oxazolin-Monomere schlussendlich jedoch aus Aminoalkoholen und Carbonsäuren erzeugt.

Die Mehrkomponenten-Reaktion nach Biginelli wurde auf Grundlage der Harnstoffharze ausgewählt, die bereits seit den 1930er-Jahren als Reaktionsprodukte von Formaldehyd und Urea (daher auch Urea-Formaldehyd-Harze, UF-Harze) kommerziell vorrangig als Klebstoffe bei der Herstellung von Platten zum Einsatz kommen [46, 47]. Für die Darstellung von UF-Harzen werden allerdings große Mengen des sehr reaktiven, aber auch gesundheitsschädlichen Formaldehyds verwendet, welches teilweise noch Monate nach Herstellung der mit UF-Harzen verklebten Platten ausgast [48]. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die Biginelli-Reaktion als mögliche Vernetzungsreaktion untersucht und aldehyd-funktionelle Bausteine aus höheren Aldehyden synthetisiert und mit Urea bzw. Urea-Derivaten mit und ohne Acetessigester vernetzt (vgl. Kapitel 4.4.2, 4.4.4 und Kapitel 5.2).

Des Weiteren konnten durch die Zusammenarbeit mit dem Biochemie-Bereich der Hochschule Niederrhein auch Bausteine als Vernetzungskomponenten eingesetzt und geprüft werden, die thermisch nicht darstellbar sind, sondern nur durch enzymatische Synthese hergestellt werden können [49, 50]. So konnten Polyester mit stark erhöhtem OH-Gehalt (vgl. Kapitel 5.6) oder cyclische 6-Ring-Carbonate (vgl. Kapitel 5.7) verwendet werden, die einerseits zu einzigartigen Eigenschaftsprofilen der Beschichtungen führen und andererseits durch die enzymatische Synthese Energie und fossile Rohstoffe einsparen [51, 52, 53].

Bei allen potenziellen Vernetzungsreaktionen wurden die im ersten Schritt dargestellten funktionellen Bausteine mit spektroskopischen Methoden wie IR oder NMR charakterisiert und die Zahl der funktionellen Gruppen pro Stoffmenge durch Titration oder mittels IR berechnet. Die eigentliche Vernetzungsreaktion wurde, wie in Abbildung 1 dargestellt, im Hinblick auf spektrale Änderungen mithilfe der IR- oder Raman-Spektroskopie verfolgt und so verifiziert, ob die im Vorfeld erwartete Reaktion der funktionellen Gruppen gelang. Zusätzlich wurden für die industrielle Nutzung notwendige Prozessparameter, wie z.B. die Initiierungstemperatur einer Reaktion oder der Gel-Punkt, bereits während der Vernetzung mittels DMTA erfasst, sodass frühzeitig Einbrennbedingungen oder Katalyse optimiert werden konnten. Des Weiteren konnten in diesem Zuge mechanische Kennwerte der Beschichtungen, wie zum Beispiel Werte für Speicher- und Verlustmoduln sowie frequenzabhängige Glasübergangstemperaturen berechnet werden.

Ein besonderer Fokus der Arbeit lag zudem auf der praxisnahen Prüfung der erzeugten Beschichtungen: Nach der spektroskopischen Auswertung der Vernetzungsprodukte und der Erfassung mechanischer Eigenschaften mittels DMA und/oder Rheometer-DMTA wurden anwendungstechnische Prüfungen (häufig AWETA oder ATA genannt) durchgeführt. Dafür wurden wichtige Lackeigenschaften wie die Filmhärte, die Haftfestigkeit und die mechanische oder chemische Beständigkeit als Kriterien ausgewählt und die Daten mit kommerziell üblichen Prüfungen, häufig nach vorgeschriebenen DIN-Normen, ermittelt. Somit ist ein direkter Vergleich von bereits kommerziell erhältlichen Produkten mit den im Rahmen der Arbeit erzeugten Beschichtungen möglich.

Mit dieser Vorgehensweise konnte eine ganzheitliche Betrachtung des komplexen Themas gewährleistet werden und das Ziel einige nachhaltigere, aber auch in die Industrie übertragbare Lösungen für die Synthese und Anwendung neuer Vernetzungsprodukte zu generieren, erfüllt werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Polymere als Beschichtungstoffe und deren Charakterisierung

Ein Beschichtungstoff ist nach DIN EN ISO 4618 ein „[...] flüssiges, pasten- oder pulverförmiges Produkt, das auf ein Substrat aufgetragen, eine Beschichtung mit schützenden, dekorativen und/oder anderen spezifischen Eigenschaften ergibt“. Grundsätzlich bestehen Beschichtungstoffe aus einem Filmbildner, Lösemitteln, Füllstoffen, Pigmenten und Additiven, wobei nicht alle der genannten Bestandteile vorhanden sein müssen [2, 54]. So enthält beispielsweise ein Klarlack keine Füllstoffe oder farbgebende Pigmente und ein Pulverlack keine Lösemittel. Filmbildner sind allerdings zur Erfüllung der lacktechnologischen Aufgaben zwingend erforderlich. Die primäre Aufgabe eines Filmbildners ist die Ausbildung eines makromolekularen Films, welcher die Haftfestigkeit (meist durch Adhäsion) zum Untergrund sowie die mechanische Festigkeit bei gleichzeitig gegebener Elastizität sicherstellt [4, 55]. Um dieses Eigenschaftsprofil zu erfüllen, werden makromolekulare oder makromolekül-bildende Stoffe zur Filmbildung eingesetzt [40].

Der Begriff der Filmbildung wird in der Regel für flüssige Beschichtungstoffe verwendet und beschreibt nach DIN EN ISO 4608 den Prozess, in dem diese in den festen Zustand überführt werden. In diesem Zusammenhang werden häufig die Begriffe „Trocknung“ sowie „Härtung“ verwendet. Während „Trocknung“ einen allgemeineren, umfassenderen Begriff darstellt, wird „Härtung“ in DIN EN ISO 4608 als Molekülvergrößerung durch eine chemische Reaktion beschrieben. Abbildung 2 stellt die Unterschiede der physikalischen und chemischen Trocknung, die nachfolgend beschrieben werden, dar:

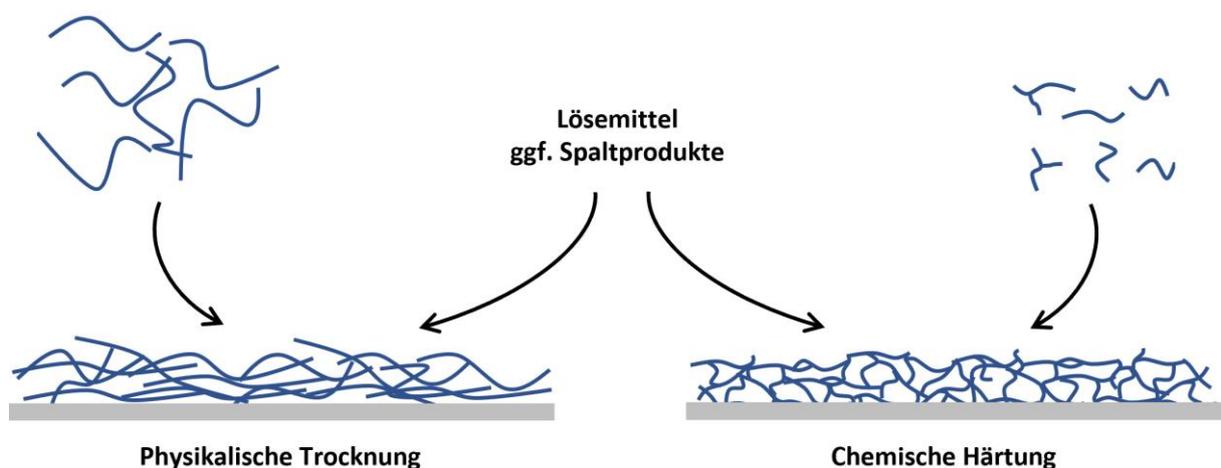


Abb. 2: Schematische Darstellung der physikalischen Trocknung und der chemischen Härtung

Bei der physikalischen Trocknung entsteht aufgrund rein physikalischer Effekte ein Netzwerk. Bei der Evaporation von Lösemitteln, welche die Makromoleküle möglichst gut solvatisieren, und der

damit einhergehenden Verringerung des Abstandes der einzelnen Moleküle, rücken die Teilchen immer näher zusammen, bis sie an den Teilchengrenzen zu einem zusammenhängenden Film verschmelzen. Dieser Vorgang wird Koaleszenz genannt [56]. Ursächlich dafür sind Dispersionskräfte, die auch *Van-der-Waals-Kräfte* genannt werden und den Part der Attraktionskräfte im *Lennard-Jones-Potential* darstellen [57]. Diese nicht-kovalenten Wechselwirkungskräfte von nicht geladenen Molekülen treten zwischen zwei Dipolen, einem induzierten Dipol und einem Dipol, oder zweier induzierter Dipole (*London-Kräfte*) auf und weisen eine Abstandsabhängigkeit von r^{-6} auf. Daher wirken diese Attraktionskräfte insbesondere bei sehr kleinen Molekülabständen, die bei fortschreitender Lösemittelverdunstung erreicht werden. Des Weiteren sind in einigen Lacksystemen auch Wasserstoffbrückenbindungen als Attraktionskräfte zu nennen, die sich insbesondere zwischen OH- oder NH-Gruppen und freien Elektronenpaaren von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen ausbilden können [60]. Da die ausgebildeten Filme jedoch ausschließlich nicht-kovalent gebunden vorliegen, bleiben sie empfindlich gegenüber Lösemitteln und können als Thermoplaste durch Erwärmen wieder verflüssigt werden [2].

Chemisch getrocknete bzw. vernetzte Beschichtungen werden durch die Reaktion funktioneller, reaktiver Gruppen erhalten und stellen einen unlöslichen und gleichzeitig nicht mehr zu verflüssigenden und somit duromeren Film dar [61]. Neben höheren mechanischen und chemischen Beständigkeiten können die kovalent-vernetzenden Lacksysteme auch zu einer Reduktion der Lösemittelmengen beitragen, da niedermolekulare Filmbildner eingesetzt werden können. Die Solvatisierung von reaktiven, meist kurzkettigen Monomeren erfordert wesentlich weniger Lösemittel als für die Solvatisierung physikalisch trocknender Makromoleküle nötig ist. Übliche reaktive Gruppen, die in der Lackindustrie zur chemischen Härtung eingesetzt werden, sind beispielsweise Acrylate, Epoxide, Amine, Isocyanate oder hydroxyl-funktionelle Bausteine, welche häufig in Form von Monomeren toxische Eigenschaften aufweisen.

Je höher die Anzahl der miteinander reaktionsfähigen funktionellen Gruppen ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass diese aufeinandertreffen und miteinander reagieren. Dabei steigt die sogenannte Vernetzungsdichte ν immer weiter an, bis der Sol-Gel-Übergangspunkt, häufig Gelpunkt genannt, erreicht wird [62, 63]. An diesem Punkt weicht nach *Mischke* „[...] die freie Fließfähigkeit zunehmend einem elastischen Rückstellungsvermögen, weshalb ein vollständiges Verlaufen des Films von nun grundsätzlich nicht mehr möglich ist“ [2]. Zusammen mit der Abnahme von reaktiven Gruppen führen beide Punkte dazu, dass ab dem Gelpunkt weitere Reaktionsschritte vermehrt diffusionskontrolliert ablaufen. Die Molekülvergrößerung und Vernetzung bewirken eine Erhöhung der Netzwerkdicke und damit verbunden auch eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g . Ab einem gewissen Punkt sind verbleibende reaktive Gruppen oder auch Lösemittel

(Lösemittelretention genannt) bei einer gegebenen Temperatur „eingefroren“, sodass Netzwerkbildungsreaktion und Härtung zum Stillstand kommen. Das polymere Netzwerk ist zu diesem Zeitpunkt verglast.

Um den Endzustand der chemischen Härtung messtechnisch zu erfassen, wurden verschiedene Kenngrößen definiert. Die wichtigste Größe stellt die Vernetzungsdichte ν dar, die die Anzahl der Netzbögen pro Volumeneinheit des Polymers angibt. Ein Netzbogen wird als das zwischen zwei Vernetzungspunkten liegende Kettenstück definiert. Somit ist die Länge eines Netzbogens (Netzbogenlänge) umso kleiner, desto höher die Vernetzungsdichte ist [64]. Die Pendeldämpfungsprüfung (vgl. Kapitel 3.4.1) eignet sich, um die Netzwerkeigenschaften chemisch ähnlicher Strukturen untereinander zu vergleichen. Dabei reagieren die Polymerketten auf die Schwingungsenergie, die durch das ausgelenkte Pendel auf das System einwirkt. Bei einem weitmaschig vernetzten Polymer kann die eingebrachte Schwingungsenergie von den einzelnen, gut beweglichen Kettensegmenten in Reibungsenergie umgewandelt werden, sodass die Schwingung stärker gedämpft wird. Somit ergeben sich für schwach vernetzte Polymere mit hohen Netzbogenlängen geringere Pendeldämpfungswerte als für hochvernetzte Systeme [61, 65, 66]. Weitere wichtige Kenngrößen von chemisch vernetzten Polymeren stellen Sol- und Gel-Anteil (w_S und w_G) dar. Wie bereits erläutert, beträgt der Reaktionsumsatz bei der Polymerisation selten 100 %, sodass Monomere, oder nicht kovalent an das Netzwerk gebundene Kettensegmente, in der Polymermatrix verbleiben. Wirkt auf das vernetzte System ein geeignetes Lösemittel ein, quillt es und ermöglicht die Extraktion der ungebundenen Moleküle als sog. Sol-Anteil (w_S). Der verbleibende Anteil kann nach Trocknung bestimmt werden und bildet den Gel-Anteil (w_G) [67, 68]. Grundsätzlich gilt, dass mechanische und chemische Beständigkeiten des vernetzten Polymers umso höher sind, desto höher der Gel-Anteil (w_G) ist. Zu beachten ist jedoch, dass mit zunehmender Netzwerkdicke ν und Gel-Anteil (w_G) das kovalent vernetzte Polymer spröder wird und die Substrathaftung abnimmt.

Insbesondere bei der Evaluierung neuer Vernetzungsreaktionen oder der Optimierung von bspw. Einbrennbedingungen ist es von Vorteil nicht nur den vernetzten Endzustand zu charakterisieren, sondern auch während der Vernetzung Daten zu erheben. So eignet sich zum Beispiel die IR-Spektroskopie, um die Veränderungen von für reaktive Gruppen spezifische Schwingungsbanden (z.B. Isocyanat Streckschwingung: 2260 cm^{-1} oder C=C-Doppelbindung Acrylat: ca. 1410 cm^{-1} und 810 cm^{-1}) zu detektieren und Reaktionsumsätze zu berechnen (vgl. Kapitel 3.2.1). Im Rahmen der Arbeit wurde die Messtechnik der ATR-Spektroskopie (engl.: Attenuated total reflection, deutsch: Abgeschwächte Totalreflektion) verwendet, bei der die durch Totalreflektion entstehende evaneszente Welle mit einer Probe, die in die Nähe der Oberfläche des

Lichtwellenleiters gebracht wird, wechselwirken kann [69, 70]. Dabei ist die Eindringtiefe d_p als der Abstand von der Grenzfläche definiert, bei dem die Amplitude der elektromagnetischen Welle auf $1/e$ -tel ($\approx 37\%$) der Amplitude an der Grenzfläche abgefallen ist. Die Eindringtiefe d_p ist abhängig von dem Brechungsindex des verwendeten ATR-Kristalls n_A , des Probenmaterials n_B und dem Einfallswinkel θ der Wellenlänge λ der Infrarotstrahlung [71, 72]. Die Eindringtiefe d_p kann nach Gleichung 1 berechnet werden:

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_A \sqrt{\sin^2(\theta) - (n_B/n_A)^2}} \quad \text{Gl. 1}$$

Daraus ergibt sich, dass bei einem angenommenen Brechungsindex der häufig in DMSO gelösten Proben von $n_B = 1,5$ vor allem bei Verwendung eines Diamant-Kristalls mit $n_A = 2,4$ bei Wellenzahlen unter 1000 cm^{-1} Eindringtiefen von $2\text{-}5 \mu\text{m}$ erreicht werden. Da bei vernetzten Polymeren die Probe nach Möglichkeit über den gesamten Wellenzahlenbereich bei gleicher Eindringtiefe gemessen werden sollte, wurde für diese Messungen ein Gerät mit einem ATR-Kristall aus Germanium ($n_A = 4,0$) verwendet (vgl. Kapitel 3.2.1). Damit wird die wellenzahlabhängige Eindringtiefe auf einen Bereich von etwa $1,5 \mu\text{m}$ minimiert.

Als ergänzende spektroskopische Methode wurde zur Untersuchung der Aldehyd-Amid-Vernetzungsreaktion die Raman-Spektroskopie (als Raman-Rheometer-Kopplung, vgl. Kapitel 3.5.1) eingesetzt, da die IR-spektroskopische Betrachtung der Vernetzungsprodukte für eine hinreichende Charakterisierung nicht ausreichend war (vgl. Kapitel 5.5.4). Bei der Raman-Spektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, wobei die auf elastische Stöße der Photonen mit den Molekülen zurückzuführende Rayleigh-Streuung herausgefiltert wird und lediglich ein sehr geringer Anteil des eingestrahnten Lichts (Faktor ca. 10^{-8}) einen unelastischen Stoß zwischen Photon und Molekül verursacht und als Raman-Streuung detektierbar ist (Raman-Effekt) [73, 74]. Die Energieänderung entspricht dabei der Differenz zweier Energieniveaus einer Molekülschwingung. Somit sind Raman-Spektren Emissions-Spektren. Für das Auftreten des Raman-Effektes muss sich die Polarisierbarkeit – also die Größe, Gestalt oder Orientierung der Elektronenwolke – während der Schwingung ändern, im IR hingegen das Dipolmoment [75, 76]. Dies bezeichnet man als Auswahlregeln. Als Konsequenz daraus sind bei Molekülen mit Symmetriezentrum asymmetrische Schwingungen im Raman nicht sichtbar (verboten), wohl aber im IR (erlaubt). Symmetrische Schwingungen hingegen sind Raman-aktiv, allerdings IR-inaktiv. Dies bezeichnet man als Alternativverbot. Neben der auftretenden Polarisierbarkeitsänderung ($\delta a/\delta q$) und der Intensität des anregenden Lasers (I_0) ist vor allem die Frequenz ν des anregenden

Lasers bei einer gegebenen Zahl streuender Moleküle N für eine Erhöhung der Intensität I der Raman-Banden ausschlaggebend:

$$I \approx \nu^4 \cdot I_0 \cdot N \cdot \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q} \right)^2 \quad \text{Gl. 2}$$

In der Praxis werden vor allem bei Bestrahlung organischer Proben oder Polymere Laser mit höheren Frequenzen – und damit Wellenlängen – und geringeren Laserintensitäten eingesetzt, da die Probe während der Messung nicht zerstört werden darf, um ein auswertbares Raman-Spektrum zu erhalten (vgl. Kapitel 3.5.1).

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) eignet sich vor allem bei Abwesenheit von Lösemitteln zur Messung temperaturabhängiger Enthalpieänderungen ($\Delta H/\Delta T$) einer Probe als Folge von chemischen Reaktionen oder Phasenübergängen. So können mit dieser Methode neben Wärmestromänderungen auch für Reaktionen bedeutsame Onset-Temperaturen (T_{on}) oder Glasübergangstemperaturen (T_g) gemessen werden (vgl. Kapitel 5.3.3 und 5.7.1). Anzumerken ist jedoch, dass immer die Summe der Enthalpieänderungen gemessen wird. Erfolgt beispielsweise eine schwach endotherme Ringöffnung und die teilweise simultane, schwach exotherme Polymerisation, sind nur summierte, geringe Enthalpieänderungen detektierbar.

Eine weitere wichtige Methode eine Vernetzungsreaktion messtechnisch zu verfolgen und dabei Parameter wie die Onset-Temperatur (T_{on}), den Gelpunkt oder die Glasübergangstemperatur (T_g) zu bestimmen, stellt die dynamisch-mechanische-Thermoanalyse (DMTA) dar, die im Rahmen der Arbeit ebenfalls verwendet worden ist (vgl. Kapitel 5.1.1, 5.3.4, 5.5.2 und 5.7.3). Im Zuge der Rheometer-DMTA wird eine Probe oszillatorisch unter konstant dynamisch-mechanischen Bedingungen gemessen. Das bedeutet, dass sowohl Deformation γ als auch (Kreis)Frequenz f während der Messung konstant gehalten werden. Für die Messung wird lediglich die Temperatur T verändert [63]. Die resultierende Schubspannung τ ist als Quotient der Kraft, die auf die untere, unbewegliche Rheometerplatte wirkt und der Scherfläche definiert. Da aufgrund der Deformations- und Frequenzvorgabe eine Sinuskurve beschrieben wird, ist bei der Schubspannung τ als Messantwort bei ideal elastischem Verhalten einer steifen Probe auch keine zeitliche Verzögerung zwischen den Sinuskurven vorhanden. Die Kurven von γ und τ sind somit in Phase. Sobald jedoch viskoelastische Proben, wie z.B. vernetzende Polymere, gemessen werden, wird eine verzögerte Messantwort der Schubspannung τ und somit eine Phasenverschiebung δ detektiert [77].

Damit das viskoelastische Verhalten bei der Auswertung berücksichtigt werden kann, wird das Elastizitätsgesetz für Oszillationsversuche bei Scherung formuliert:

$$G^* = G' + G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \quad \text{Gl. 3}$$

Der komplexe Schubmodul G^* setzt sich additiv aus Speichermodul G' und Verlustmodul G'' zusammen und wird durch die Software des Gerätes durch Division der Amplitudenwerte der Schubspannung τ_A und der Scherdeformation γ_A berechnet. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung 3 als Schritt (1) dargestellt:

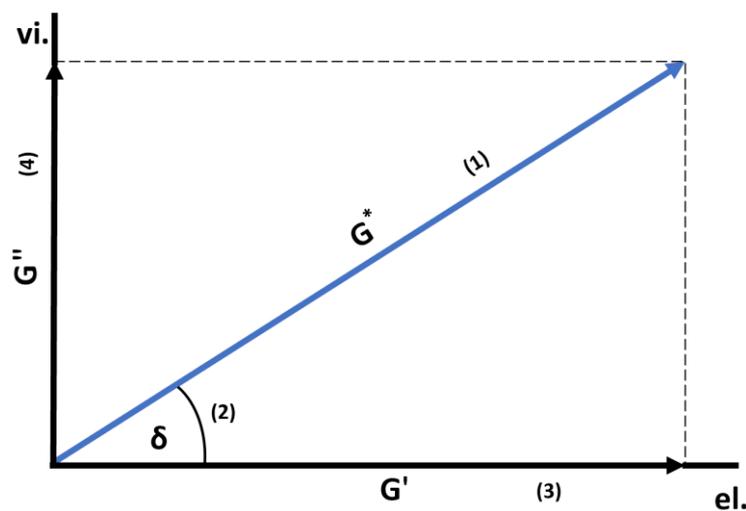


Abb. 3: Vektorielle Darstellung des komplexen Schubmodul G^* aus Speicher- und Verlustmodul (G'')

Des Weiteren kann die Phasenverschiebung δ zwischen der vorgegebenen und der resultierenden Sinusschwingung bei jedem Messpunkt detektiert werden (Schritt 2). Aus G^* und δ können anschließend Speicher- und Verlustmodul (G' und G'') berechnet werden (Schritt 3+4). Dabei stellt der Speichermodul G' den elastischen Anteil des viskoelastischen Verhaltens und somit die gespeicherte Deformationsenergie dar, während der Verlustmodul G'' den durch innere Reibung verloren gegangenen (dissipierten) Anteil der Deformationsenergie angibt [61]. Weist die Probe ideal elastisches Verhalten auf, ist $\delta = 0^\circ$, bei ideal viskosem Verhalten beträgt $\delta = 90^\circ$. Wenn demnach der Teil des Speichermoduls dem Teil des Verlustmodul überwiegt ($G' > G''$), liegt ein viskoelastischer Festkörper vor, im umgekehrten Fall eine viskoelastische Flüssigkeit ($G' < G''$).

Im Falle einer Vernetzungsreaktion von funktionellen Monomeren überwiegt der viskose Anteil der Probe zu Messbeginn, sodass $G' < G''$ ist. Bei beginnender chemischer Vernetzung oder Trocknung beginnt der Anteil des Speichermoduls G' am komplexen Schubmodul G^* zuzunehmen [61, 63]. Der Punkt, an dem G' erstmals ansteigt wird als Initiierungstemperatur, oder Onset-

Temperatur (T_{on}) bezeichnet. Der Punkt, an dem die Werte für Speicher- und Verlustmodul gleich groß sind, wird als Sol-Gel-Übergangspunkt, oder auch Gel-Punkt bezeichnet ($G' = G''$). Bei weiterer Vernetzung steigen die Werte für Speicher- und Verlustmodul stark an, bis diese stagnieren. Eine Plateaubildung von G' und G'' ist für vernetzte Polymere charakteristisch [78]. Nehmen die Werte bei längeren Messzeiten wieder ab, indiziert dies lediglich eine Molekülverschlaufung und physikalische Trocknung. Des Weiteren weisen vernetzte Polymere im zweiten Heizlauf ein Maximum des Verlustmoduls G'' auf, da im Bereich des Glasübergangs des Polymers einzelne Kettensegmente erweichen, beweglich sind und somit der viskose Anteil stark zunimmt, während die durch den Speichermodul G' gespeicherte Deformationsenergie sinkt. Da insbesondere für neue Vernetzungsreaktionen mit dieser Methode viele relevante Daten ermittelt werden können, wurde diese Methode in der vorliegenden Arbeit im Vergleich zur klassischen dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) vorrangig eingesetzt.

Mittels DMA können ausschließlich bereits vernetzte und von der Oberfläche abgelöste Beschichtungsstoffe in Bezug auf das Spannungs-Dehnungsverhalten untersucht werden. Zur messtechnischen Verfolgung einer Vernetzungsreaktion ist diese Methode nicht geeignet. Der Elastizitätsmodul E ist bei uniaxialer Belastung als Quotient aus Spannung σ und Dehnung ε definiert [79, 80]. Analog zu der oszillatorischen DMTA-Messung mittels Rheometer sind bei einer sinusförmigen Beanspruchung Spannung σ und Dehnung ε auch bei der DMA-Messung phasenverschoben, sodass der Betrag des komplexen E-Moduls $|E|^*$ durch den Quotienten aus Spannungs- und Dehnungsamplitude (σ_A/ε_A) gebildet wird [81]. Die Richtung in der komplexen Zahlenebene wird durch den Phasenwinkel δ gebildet. Durch trigonometrische Beziehungen ist auch bei dieser Methode eine Aufteilung in Speicher- und Verlustmodul (E' und E'') möglich, welche in Thermogrammen gegen die Temperatur T aufgetragen werden. Der Speichermodul E' stellt den Realteil dar und beschreibt den elastischen Anteil, der Verlustmodul E'' den viskosen Imaginärteil [82]. DMA-Messungen wurden für einige Vernetzungsreaktionen zusätzlich zu Rheometer-DMTA-Messungen durchgeführt, um einerseits die Ergebnisse der DMTA-Messungen zu validieren und andererseits durch frequenzabhängige Messungen die Aktivierungsenergie des Glasübergangs zu messen. Die Aktivierungsenergie eines Glasübergangs, auch segmentale α -Relaxation genannt, beträgt 100 - 700 kJ/mol, während β -Relaxationen, die durch Bewegungen des Polymer-Backbones entstehen, Werte von nur 10 - 50 kJ/mol aufweisen [83, 84]. Die Arrhenius-Gleichung eignet sich, um Werte für die Aktivierungsenergie des Glasübergangs abzuschätzen und diesen somit zu verifizieren:

$$f = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 4}$$

f = Frequenz (s^{-1}); A = Frequenzfaktor (s^{-1}); E_a = Aktivierungsenergie Glasübergang ($J \cdot mol^{-1}$);
 R = allgemeine Gaskonstante, $R = 8,314$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T = Temperatur (K)

Die logarithmierte Arrhenius-Gleichung lautet:

$$\ln f = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + A \quad \text{Gl. 5}$$

Da für mehrere Messfrequenzen die Glasübergangstemperaturen T_g ermittelt worden sind, kann mithilfe der logarithmierten Arrhenius-Gleichung $\ln f$ gegen T^f aufgetragen werden, und nach Multiplikation mit der allgemeinen Gaskonstante die Aktivierungsenergie E_a des Glasübergangs berechnet werden [85, 86]. Dieser Wert wird in der Auswertung zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben und diskutiert (vgl. Kapitel 5.5.1).

2.2 Lacktechnologische Kennzahlen

Insbesondere für die Bindemittelsynthese und die Lackanalytik sind lacktechnologische Kennzahlen von großer Bedeutung. In der Praxis ist es oftmals nicht möglich Ansatzberechnungen mit Molekulargewichten und damit Molen durchzuführen, da Edukte nicht als Reinstoffe vorliegen, sondern mehrkomponentige Gemische aus Lackerzeugnissen darstellen. Dadurch, dass im technischen Maße keine Polymere mit einer Dispersität von $D = 1,0$ – also monodispers – eingesetzt werden, ist die auf das Polymer bezogene Anzahl funktioneller, reaktiver Gruppen häufig rechnerisch nicht zu ermitteln, sodass es nötig ist diese Werte beispielsweise titrimetrisch zu bestimmen.

Auf diese Weise können insbesondere funktionelle Polymere oder Gemische in Bezug auf reaktive Gruppen eindeutig charakterisiert werden und diese anschließend zu den gewünschten Reaktionsverhältnissen miteinander umgesetzt werden. Die Kennzahlen können durch Titration bestimmt werden und in ein Äquivalentgewicht oder einen reaktiven Gehalt, angegeben in Prozent, umgerechnet werden [2, 40]. Nachfolgend werden diese Kennwerte anhand der Säurezahl (SZ) beispielhaft hergeleitet und untereinander vorhandene Beziehungen erörtert:

Die Säurezahl (SZ) eines Harzes ist dabei nach DIN EN ISO 2114 als die Menge an Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) in mg definiert, die zur Neutralisation von 1 g Substanz unter festgelegten Bedingungen (mit Phenolphthalein-Indikator) verbraucht wird. Daraus lässt sich Gleichung 6 formulieren:

$$SZ = \frac{m_{KOH}}{m_{Probe}} \quad \text{Gl. 6}$$

Die verbrauchte KOH-Menge (m_{KOH}) kann auch als Produkt der molaren Masse von KOH ($M_{\text{KOH}} = 56,1 \text{ g/mol}$) mit der verbrauchten Stoffmenge KOH (n_{KOH}) angegeben werden. Die Stoffmenge (n_{KOH}) ist wiederum durch das Produkt der Konzentration (c_{KOH}) und des Volumens der verbrauchten Titrationslösung (V_{KOH}) zur Neutralisation gegeben. Somit ergibt sich:

$$SZ = \frac{56,1 \cdot V_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}}}{m_{\text{Probe}}} \quad \text{Gl. 7}$$

Da die Säurezahl definitionsbedingt in mg/1 g Probe angegeben wird, wird die molare Masse von KOH ($M_{\text{KOH}} = 56,1 \text{ g/mol}$) mit dem Faktor 1000 multipliziert, um die Einheit der Säurezahl von mg/g zu erhalten:

$$SZ = \frac{56100 \cdot V_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}}}{m_{\text{Probe}}} \quad \text{Gl. 8}$$

Zur titrimetrischen Bestimmung der Säurezahl wird der Verbrauch an Titrationslösung für eine Blindprobe bestimmt ($V_{\text{KOH Blind.}}$) und dieser Wert vom Verbrauch der Titrationslösung für die Probe ($V_{\text{KOH Probe}}$) subtrahiert. Des Weiteren muss der Titer t der Titrationslösung im Vorfeld ermittelt werden, sodass Gleichung 9 formuliert werden kann:

$$SZ = \frac{56100 \cdot (V_{\text{KOH Probe}} - V_{\text{KOH Blind.}}) \cdot c_{\text{KOH}} \cdot t}{m_{\text{Probe}}} \quad \text{Gl. 9}$$

Zur Berechnung wird das Titrationsvolumen V_{KOH} in Litern (l), die Konzentration der Titrationslösung c in mol/l und die Probenmasse in Gramm (g) angegeben.

Anstelle der Säurezahl (SZ) wird allerdings häufig auch das Säure-Äquivalentgewicht ($\text{COOH-}E_w$) angegeben, welches als diejenige Menge an Probensubstanz (in g) definiert ist, die nötig ist, um ein Mol Säuregruppen zu beinhalten [87]. Bei Reinstoffen kann dieser Wert ermittelt werden, indem die molare Masse des Stoffes (M) durch die Anzahl der Säuregruppen pro Molekül (F_{COOH}) dividiert wird. Für Gemische setzt sich das Säure-Äquivalentgewicht ($\text{COOH-}E_w$) additiv aus dem Kehrwert jedes Molekulargewichts (M_{1-n}), dividiert durch die Massenprozentanteile (w_{1-n}), die wiederum zuvor mit den einzelnen Säurefunktionalitäten ($F_{\text{COOH } 1-n}$) multipliziert werden, zusammen:

$$\text{COOH } E_w = \left(\frac{w_1 \cdot F_{\text{COOH } 1}}{M_1} + \frac{w_2 \cdot F_{\text{COOH } 2}}{M_2} + \frac{w_n \cdot F_{\text{COOH } n}}{M_n} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 10}$$

Schlussendlich wird noch der Säureanteil eines Gemisches, auch Säuregehalt (in %), definiert:

$$\text{COOH}_{\text{Gehalt}} = \left(\frac{w_1 \cdot F_{\text{COOH } 1} \cdot 45}{M_1} + \frac{w_2 \cdot F_{\text{COOH } 2} \cdot 45}{M_2} + \frac{w_n \cdot F_{\text{COOH } n} \cdot 45}{M_n} \right) \cdot 100 \quad \text{Gl. 11}$$

Dabei stellt die 45 das Molekulargewicht einer Carbonsäuregruppe ($M_{\text{COOH}} = 45 \text{ g/mol}$) in g/mol dar. Somit ergeben sich folgende Beziehungen zwischen den Kennzahlen:

$$\text{COOH}_{\text{Gehalt}} (\%) = \frac{100 \cdot M_{\text{COOH}}}{\text{COOH } E_w} \quad \text{Gl. 12}$$

$$SZ = \frac{56100}{\text{COOH } E_w} \quad \text{Gl. 13}$$

Insbesondere bei Gemischen, die polymere Bestandteile oder sehr viele Komponenten enthalten, kann mittels Titration eine Säurezahl bestimmt werden und diese beispielsweise in ein Säure-Äquivalentgewicht ($\text{COOH-}E_w$) umgerechnet werden. Die Beziehungen aus den Gleichungen Gl. 12 und Gl. 13 gelten ebenfalls für die Berechnung des OH-Äquivalentgewichtes ($\text{OH-}E_w$) und des OH-Gehaltes ($\text{OH}_{\text{Gehalt}} (\%)$) aus der Hydroxylzahl (OHZ), die mittels Titration ermittelt werden kann. Statt des Molekulargewichts für eine Carbonsäuregruppe von $M_{\text{COOH}} = 45 \text{ g/mol}$, wird dann die Masse einer Hydroxylgruppe von $M_{\text{OH}} = 17 \text{ g/mol}$ verwendet. Die Hydroxylzahl (OHZ) kann z.B. nach DIN EN ISO 4629 bestimmt werden.

Im Falle von Isocyanaten als reaktive Gruppe kann der Isocyanatgehalt einer Probe gemäß DIN EN ISO 14896 durch Titration ermittelt werden. Dabei reagiert das Isocyanat mit einem Überschuss an Di-n-Butylamin zu einem Harnstoff-Addukt. Das nicht umgesetzte Amin wird durch Rücktitration mit Salzsäure bestimmt. Im Rahmen der Arbeit wurde durch IR-spektroskopische Messungen das vom Hersteller *Covestro* angegebene Isocyanat-Äquivalentgewicht geprüft (vgl. Kapitel 2.2). Für die Beziehung von Isocyanat-Äquivalentgewicht ($\text{NCO } E_w$) und Isocyanat-Gehalt ($\text{NCO}_{\text{Gehalt}} (\%)$) kann analog zu Gleichung Gl. 12 folgende Beziehung formuliert werden:

$$\text{NCO}_{\text{Gehalt}} (\%) = \frac{100 \cdot M_{\text{NCO}}}{\text{NCO } E_w} \quad \text{Gl. 14}$$

Dabei beträgt die molekulare Masse einer Isocyanat-Gruppe etwa $M_{\text{NCO}} = 42 \text{ g/mol}$. Anzumerken ist, dass das Isocyanat-Äquivalentgewicht von Rohstoffherstellern häufig auf die Lieferform angegeben wird, während OH- oder Säure-Äquivalentgewichte in der Regel auf den Festkörper bezogen werden.

Um nun das praktische Reaktionsverhältnis (R/V) von bspw. einer Urethanbildungsreaktion aus einer Hydroxyl- und einer Isocyanat-Komponente für die 1:1-Umsetzung zu berechnen, werden die NCO- und OH-Äquivalentgleichgewichte gleichgesetzt. Das im Rahmen der Arbeit verwendete

HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 von *Covestro* weist ein Isocyanat-Äquivalentgewicht von $NCO E_w = 182,60 \text{ g/mol NCO}$ auf, während das OH-Äquivalentgewicht des Reaktionspartners Vanillin $OH E_w = 152,15 \text{ g/mol OH}$ beträgt. Dieses entspricht der molekularen Masse von Vanillin, da Vanillin als Reinstoff eingesetzt wird und mono-OH-funktionell ist. Somit ergibt sich für die Synthese des Vanillin-Trimers **12**:

$$RV = \frac{NCO E_w}{OH E_w} = \frac{182,60}{152,15} = \frac{1,20}{1,00} \quad \text{Gl. 15}$$

Demnach ergibt sich ein praktisches Reaktionsverhältnis (RV) von 1,20 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g Vanillin, um die vollständige Umsetzung der Isocyanat- und Hydroxylgruppen zu gewährleisten, wenngleich das HDI-Trimer N 3600 nicht als reines HDI-Trimerisat vorliegt.

Weitere wichtige Kennzahlen für die Lackanalytik sind beispielsweise die Iodzahl, die den Gehalt von ungesättigten Verbindungen in Form olefinischer Doppelbindungen einer Probe angibt, oder die Epoxidzahl bzw. der Epoxidwert, die bzw. der die in 100 g Probe vorhandenen Mole Epoxid angibt. Des Weiteren sind die Amin- und die Verseifungszahl als wichtige Kenngrößen zu nennen [88]. Diese werden jedoch an dieser Stelle nicht näher beschrieben, da sie im Rahmen der Arbeit nicht zur Charakterisierung verwendet worden sind.

2.3 Oxazoline als Vernetzungsbausteine

Oxazoline stellen fünfgliedrige cyclische Iminoether dar und wurden erstmalig bereits 1884 synthetisiert [89]. Darstellbar sind 2-, 3- und 4-Oxazoline, wobei aufgrund der vielfältigen Synthesemöglichkeiten und Anwendungsgebiete lediglich 2-Oxazoline von technischer Bedeutung sind. Das Stickstoffatom eines 2-Oxazolins kann unter Säureeinwirkung protoniert werden. Dies hat zur Folge, dass das Ringsystem bei höheren Temperaturen destabilisiert wird und thermisch eine 1,5-Ringöffnung initiiert werden kann [90]. Das gebildete Carbeniumion kann in der Folge mit dem Säure-Gegenion oder anderen geeigneten Gruppen reagieren. Diese Eigenschaft wird genutzt, indem einem Lacksystem 50 – 100 ppm geeigneter (Bis)Oxazoline zugesetzt werden, um es zu stabilisieren und als Korrosionsinhibitoren korrosiven Prozessen vorzubeugen [91]. Des Weiteren wirken Oxazoline als Netzmittel mit entschäumenden Eigenschaften, sodass diese in der Textilindustrie als Schmier- und Konditionierungsmittel eingesetzt werden [92, 93].

Besonders interessant sind jedoch die Eigenschaften der bereits polymerisierten 2-Oxazoline, den Poly(2-oxazolinen), welche aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit und des Vorhandenseins der Peptid-Bindung auch Pseudopeptide genannt werden. Viele dieser Polymere sind bioabbaubar und

toxikologisch unbedenklich, sodass ein wichtiges Anwendungsgebiet die kontrollierte Arzneimittelabgabe („drug delivery“) darstellt, bei der Polyoxazoline als Wirkstoffträger verwendet werden [94, 95]. Auch ein Einsatz von Poly(2-oxazolin) als thermosensitive Materialien ist in der Literatur beschrieben [96, 97].

Im Rahmen der Arbeit wurden 2-Oxazoline vor allem aufgrund der Tatsache, dass einige Verbindungen im Medizin- und Kosmetikbereich eingesetzt werden und sogar „FDA-approved“ sind [97, 98], als mögliche funktionelle Gruppen zur Vernetzung von Polymeren ausgewählt. Da jedoch 2-Oxazoline durch kationische Polymerisation lediglich unverzweigte, lineare Pseudopeptid-Ketten ausbilden können, war es nötig hydroxy-funktionelle 2-Oxazoline zu synthetisieren. Diese konnten anschließend mit einem Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) umgesetzt werden, um Bausteine zu erzeugen, die drei Oxazolin-Gruppen als funktionelle Gruppen enthalten und somit durch Selbstvernetzung ein vernetztes Polymer mit Urethan- und N,N-disubstituierten Amidgruppen ausbilden können.

Die für die Umsetzung mit HDI-Trimer notwendigen hydroxy-funktionellen 2-Oxazoline können durch verschiedene Syntheserouten dargestellt werden. Beispielsweise wird die Synthese durch Cyclisierung von Haloamiden oder auf Basis von Aziridinen beschrieben [91, 99]. Weiterhin gelingt die Darstellung nach Witte und Seelinger durch die Reaktion von Aminoalkoholen mit Nitrilen unter Ammoniak-Abspaltung oder durch die Reaktion von α -Aminoalkoholen mit Carbonsäuren [45, 100, 101, 102]. Die beiden erst genannten Verfahren wurden aus Gründen der nur bedingten Zugänglichkeit der Edukte sowie hoher Eduktkosten im Rahmen der Arbeit nicht untersucht. Die Darstellung von hydroxy-funktionellen 2-Oxazolinen nach Witte und Seelinger gelang, allerdings ist die Reaktionszeit mit über 30 Stunden als nachteilig zu bewerten. Zudem ist es nötig das während der Reaktion entstehende Ammoniak durch Gaswaschflaschen aufzufangen und somit ist die Bestimmung des Reaktionsumsatzes während der Synthese nur bedingt möglich. Da die kommerzielle Verfügbarkeit der Edukte gegeben sein sollte (Zielsetzung der Arbeit) und der Reaktionsfortschritt durch die abgeschiedene Wassermenge jederzeit feststellbar ist, wurden die OH-funktionellen 2-Oxazoline durch die Umsetzung von α -Aminoalkoholen mit Carbonsäuren synthetisiert. Dabei wurde 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) verwendet, um nach der Kondensationsreaktion mit Carbonsäuren hydroxy-funktionelle 2-Oxazoline mit verschiedenen Substituenten an Position 2 darzustellen und Polymereigenschaften zu beeinflussen.

Die kationische Polymerisation der 2-Oxazoline wurde in der Literatur bereits vielfach beschrieben und wird anhand des in der Arbeit synthetisierten, trimerisierten 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-

4-methanols (**6**) (vgl. Kapitel 4.1.1) nach dem von Aoi und Okada [103] veröffentlichten Mechanismus dargestellt:

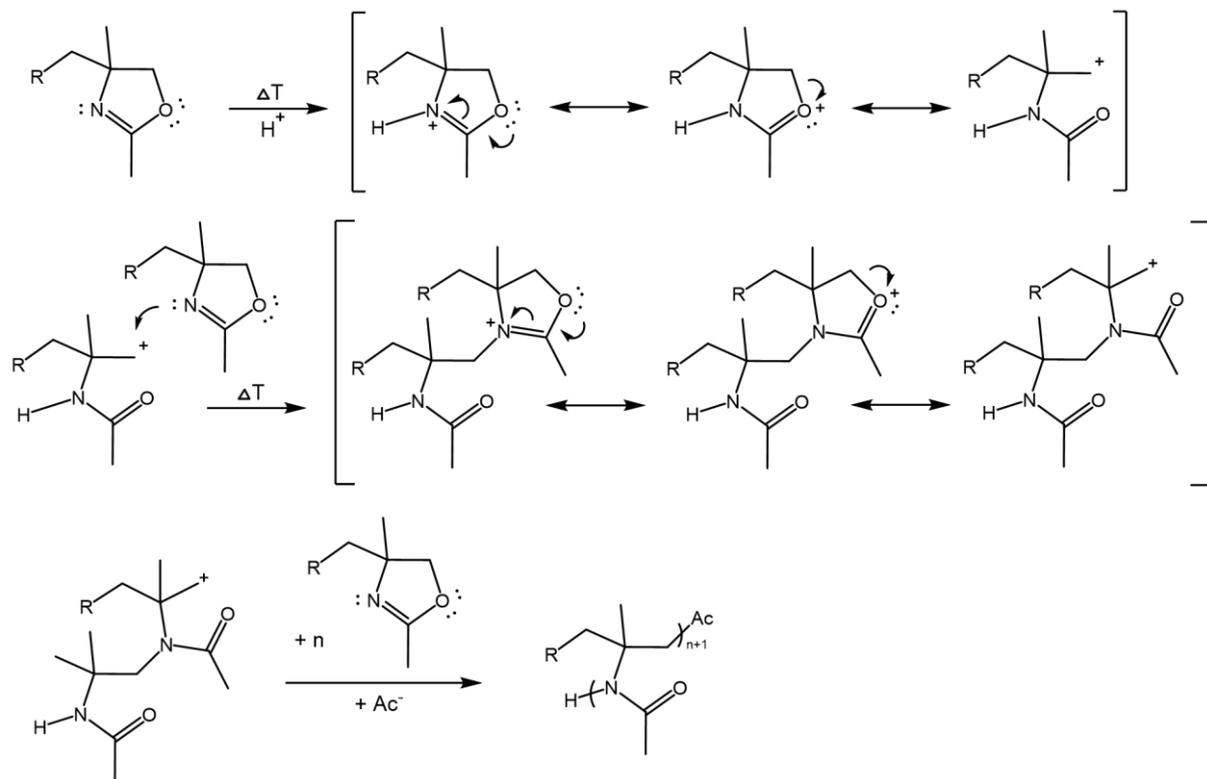


Abb. 4: Kationische Polymerisation des trimerisierten 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanols (**6**)

Dabei stellt R den HDI-Trimer-Rest von **6** dar, das zwei weitere Oxazolin-Funktionalitäten enthält, sodass bei Polymerisation aller Oxazolin-Gruppen eine Selbstvernetzung erfolgen kann. Die Reaktion wird durch einen elektrophilen Angriff am Stickstoffatom initiiert. Bei Temperatureinwirkung wird durch intramolekulare Umlagerung die 1,5-Ringöffnung gestartet [90]. An das entstehende Carbeniumion lagern sich weitere Oxazoline an, sodass im Falle von trifunktionellen Oxazolin-Bausteinen mehrere Moleküle miteinander reagieren können und Polymernetzwerke entstehen. Unter idealisierten Bedingungen stellt die kationische Polymerisation eine lebende Reaktion dar. Die für Nomenklatur zuständige IUPAC (engl.: „Union of Pure and Applyed Chemistry“, deutsch: Internationale Union für reine und angewandte Chemie) definiert, dass eine lebende Polymerisation eine Kettenpolymerisation ist, bei der irreversible Kettenübertragungen und -terminierungen ausgeschlossen werden [104]. Somit kann eine bereits gestartete Polymerisation, wenn keine weiteren Reaktionspartner zur Verfügung stehen, als „schlafende Spezies“ zeitweilig gestoppt, und durch weitere Monomerzugabe fortgeführt werden. Je initiierter Polymerkette entsteht eine sekundäre Amidgruppe, innerhalb der Kette werden N,N-disubstituierte Amide gebildet. Da bei Einsatz von trifunktionellen Edukten keine

Kettenpolymerisation, sondern eine Vernetzung zu erwarten ist, können sterische Effekte die Kettenpropagation beeinflussen (vgl. Kapitel 2.3 und 5.1.3).

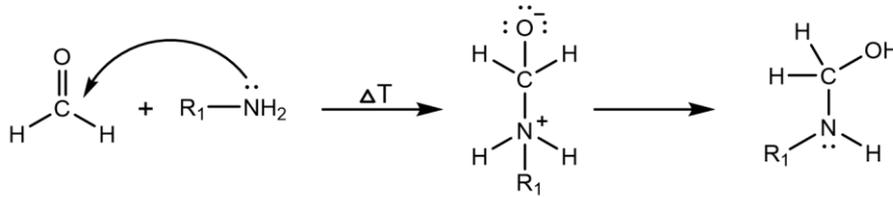
Für die Evaluierung als mögliche Vernetzungsreaktion für Beschichtungsstoffe ist zu beachten, dass unter anderem Hydroxylionen oder Wasser als Abbruchreagenzien wirken können, deren Vorhandensein bei der technischen Umsetzung der Reaktion nicht vollständig ausgeschlossen werden kann [105, 106]. Insbesondere in Bezug auf die Lösemittelauswahl ist dies in der Praxis zu berücksichtigen.

2.4 Aldehyd-Amid-Vernetzungen

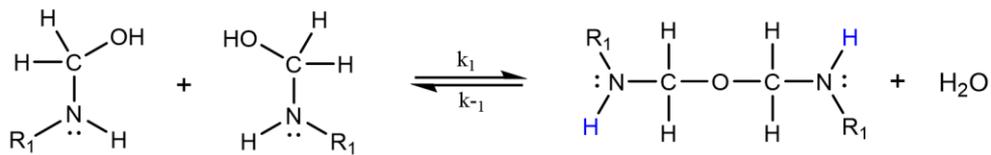
Die ersten Kunststoffe, die auf Basis von Urea und Formaldehyd 1921 von F. Pollak und K. Ripper hergestellt wurden, fanden aufgrund ihrer unzureichenden Wasserbeständigkeit kommerziell noch keine Anwendung [46, 106]. Erst mit dem Einsatz von Melamin rund 15 Jahre später wurden die sogenannten Melamin-Formaldehyd-Harze als Beschichtungsstoffe in den Markt eingeführt [46]. Diese Harze werden in der Regel Aminoharze genannt, obwohl diese Bezeichnung chemisch nicht korrekt ist, da die Grundbausteine primäre oder sekundäre Amide enthalten. Aus diesem Grund wird im Rahmen der Arbeit die Formulierung „mit Amid-Gruppen umgesetzte“ bzw. „amid-enthaltende“ Beschichtungsstoffe gewählt. Harze, die Urea als Amid-Komponente enthalten, werden auch Harnstoffharze genannt. Die Amid-Gruppen können Carbonylverbindungen – aufgrund der hohen Reaktivität insbesondere Formaldehyd – anlagern und Alkylol-Verbindungen ausbilden, die anschließend durch Kondensation untereinander reagieren und so selbstvernetzen können. So ist Harnstoff als difunktionelles, primäres Amid in Bezug auf die Fähigkeit mit Formaldehyd zu reagieren tetrafunktionell, während Melamin als hexafunktionell zu betrachten ist. Mit Formaldehyd umgesetzte Urea-(Derivate) können als Alkylol-Verbindungen auch mit OH-Gruppen zu Methylothern reagieren, sodass niedere Alkohole zur Modifizierung eingesetzt werden können. Diese verbessern die Löslichkeit der Harze in organischen Lösemitteln und erhöhen die Lagerstabilität [107]. Ein Beispiel eines vollveretherten Melamins stellt Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) dar, welches bei hohen Temperaturen Methanol abspaltet, in der Folge selbstkondensieren kann und äußerst harte, aber auch spröde und chemisch unbeständige Beschichtungen erzeugt. Aus diesem Grund werden den Bindemitteln Weichharze zugemischt oder diese beispielsweise mit OH-haltigen Polyestern präkondensiert. Interessant ist, dass die Möglichkeit der Fremdkondensation, also die Kondensation mit OH-Gruppen von z.B. hydroxyl-funktionellen Bindemitteln, erst in den 1950er Jahren beschrieben worden ist [108].

Die Reaktion von Formaldehyd mit primären Amiden zum entsprechenden Alkylol und der anschließenden Kondensation ist in Abbildung 5 dargestellt:

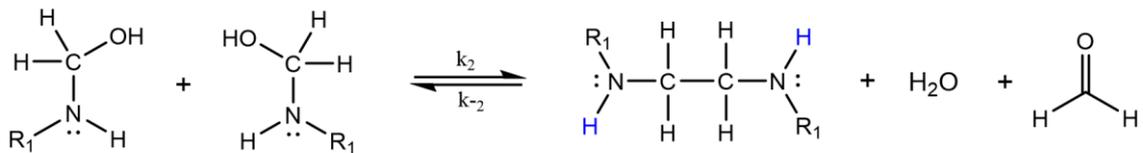
Reaktion von Formaldehyd mit primären Amiden:



Kondensation mit Methylolbrücke:



Kondensation mit Methylenbrücke:



mit R_1 = Amid-Rest

Abb. 5: Darstellung der Reaktion von Formaldehyd mit primären Amiden

Dabei können die blau dargestellten Teile der sekundären Amidgruppe ein zweites Mal mit Formaldehyd reagieren und ebenfalls kondensieren, sodass hochvernetzte Reaktionsprodukte erhalten werden. Problematisch ist jedoch zum einen der Einsatz von Formaldehyd und weiterhin, dass dieses auch nach der eigentlichen Vernetzungsreaktion aus lackierten bzw. verklebten Teilen ausgasen kann [48].

Insbesondere aufgrund der kritischen Betrachtung und Einstufung von Formaldehyd als karzinogene, mutagene und hautsensibilisierende Chemikalie [109, 110] gelten immer strikere Grenzwerte, sodass formaldehyd-enthaltende Lacke zunehmend substituiert werden. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden Möglichkeiten geprüft, Urea und Urea-Derivate mit höheren, und damit toxikologisch weniger bedenklichen Aldehyden zu vernetzten Polymeren umzusetzen.

Die Biginelli-Reaktion, nach dem italienischen Chemiker Pietro Biginelli (1860-1937), stellt eine Cyclokondensation von Benzaldehyd, Urea und Acetessigester zu einem 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-on dar, welche die Grundlage der weiteren Versuche innerhalb der Arbeit bildete [111, 112]:

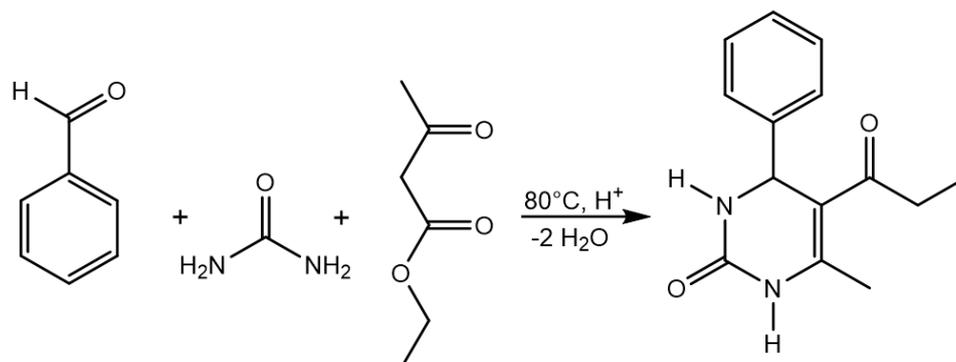


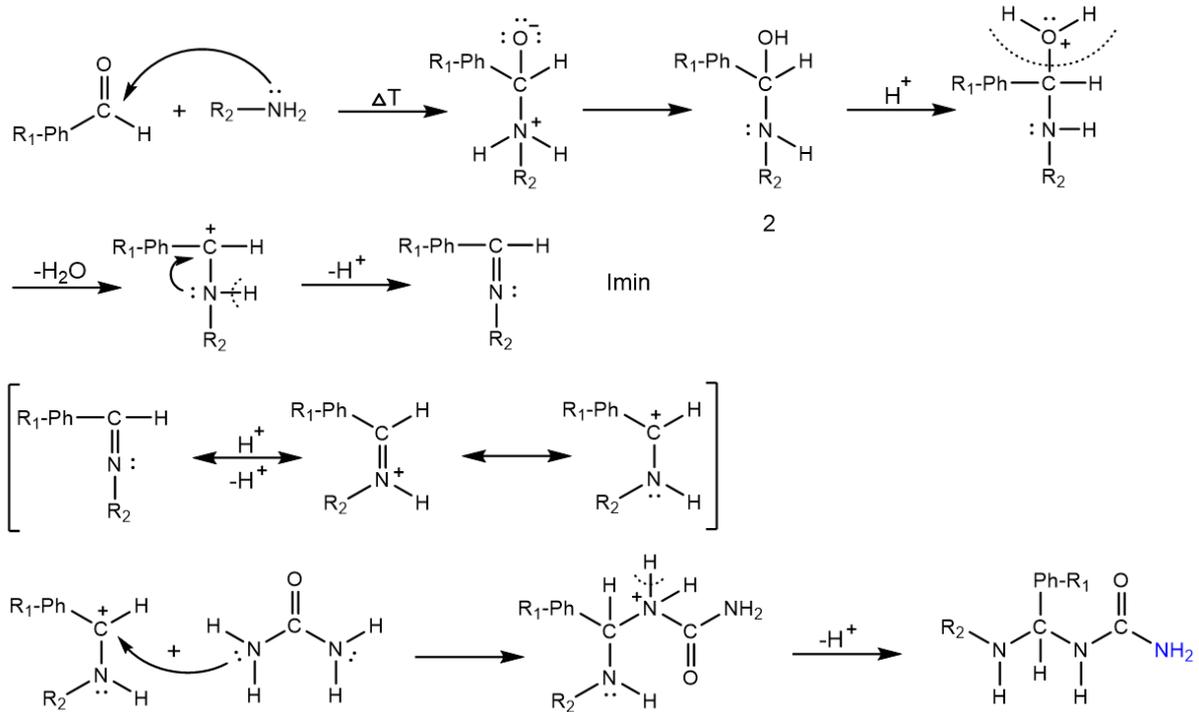
Abb. 6: 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-on aus Benzaldehyd, Urea und Acetessigester

Die Biginelli-Reaktion wird in der Literatur mit verschiedenen Urea-Derivaten und Aldehyden beschrieben [113, 114]. Werden nun zwei der drei Komponenten mindestens difunktionell eingesetzt, kann das gebildete Biginelli-Produkt nochmals mit sich selbst oder mit weiteren Edukten reagieren. Somit eignen sich theoretisch Polyharnstoffe und -aldehyde, um während des Einbrennprozesses mit Acetessigester vernetzte Beschichtungen auszubilden (vgl. Kapitel 4.4.2 und 5.2).

Interessant ist auch die Reaktion von Benzaldehyd mit Urea, welche bereits 1955 von Krässig und Egar [115] beschrieben worden ist. Dort wurden einerseits cyclokondensierte Hexahydrotriazine als Reaktionsprodukte beschrieben, aber auch von einem Polymer berichtet, bei dem jeweils die primären Amid-Gruppen des Ureas mit Benzaldehyd reagierten. Dieses Produkt konnte aufgrund der sehr geringen Löslichkeit nicht genauer untersucht werden. Bei Verwendung von höheren Aldehyden sind die sekundären Amide nach Egar und Krässig zu reaktionsträge, um ebenfalls mit den Aldehydgruppen zu reagieren, sodass bei Verwendung eines monofunktionellen Aldehyds mit Urea lediglich polymeranalogue Strukturen ausgebildet werden, während bei Einsatz des reaktiven Formaldehyds jede NH-Gruppe eine Methylolgruppe ausbilden kann [40].

Die Reaktion von primären Amiden oder Aminen mit höheren Aldehyden ist in der Literatur beschrieben und wird am Beispiel eines Aldehyds vom Typ Benzaldehyd (aromatische Aldehyd-Gruppe) mit einem Amin bzw. Amid nachfolgend dargestellt:

Reaktion von Aldehyden vom Benzaldehyd-Typ mit primären Amin/Amiden:



mit R_1 = Aldehyd-Rest, ggf. poly-aldehyd-funktionell und R_2 = Alkyl- oder prim. Amid-Rest

Abb. 7: Reaktion von Aldehyden mit primären Amin/Amiden

Abhängig von Reaktionsverhältnis, pH -Wert, Temperatur und Katalyse findet nach der Additionsreaktion eine Selbstkondensation von (2) oder eine säurekatalysierte Wasserabspaltung mit elektrophiler Anlagerung eines weiteren primären Amids zu einem Diamid statt (vgl. Kapitel 5.5.5). Die blau dargestellte primäre Amid-Gruppe kann mindestens ein weiteres Mal mit einem Aldehyd reagieren, sodass vernetzte Polymere ausgebildet werden können, wenn die Aldehyd-Komponente mindestens difunktionell vorliegt.

Bezüglich einer möglichen Folgereaktion des als Reaktionsprodukt erhaltenen sekundären Amids mit weiteren höheren Aldehyden finden sich in der Literatur keine Anwendungsbeispiele. Aus diesem Grund wird für die Untersuchung der Reaktion angenommen, dass die weniger reaktiven sekundären Amide analog zu sekundären Aminen mit Aldehyden reagieren. Hervorzuheben ist dabei ist der differente Reaktionsweg von aliphatischen und aromatischen Aldehyden mit sekundären Aminen, die aus diesem Grund in unterschiedlich gutem Maße für die Formulierung von Beschichtungsstoffen geeignet sind.

In Abbildung 8 ist die Reaktion mit einem aliphatischen Aldehyd dargestellt:

Reaktion von aliphatischen Aldehyden mit sekundären Aminen:

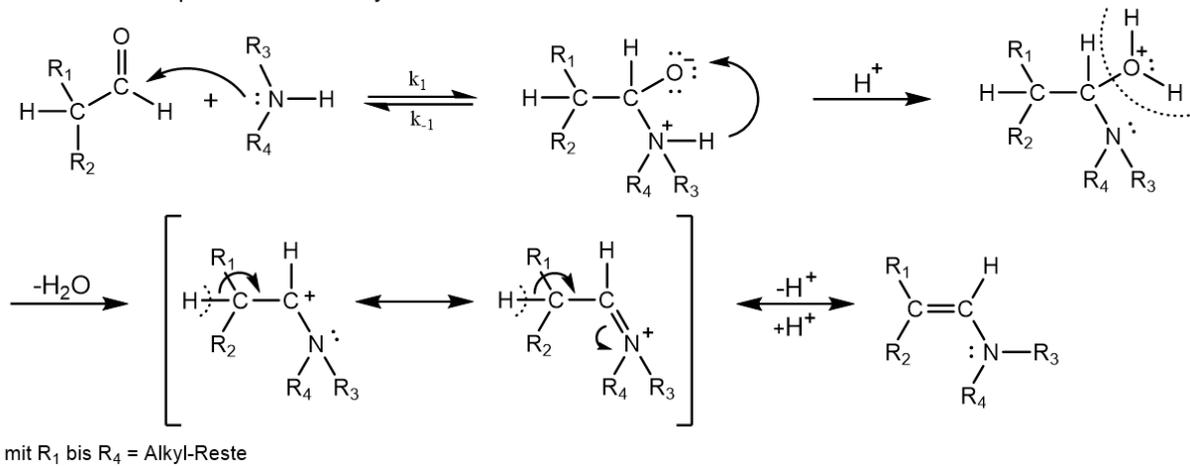
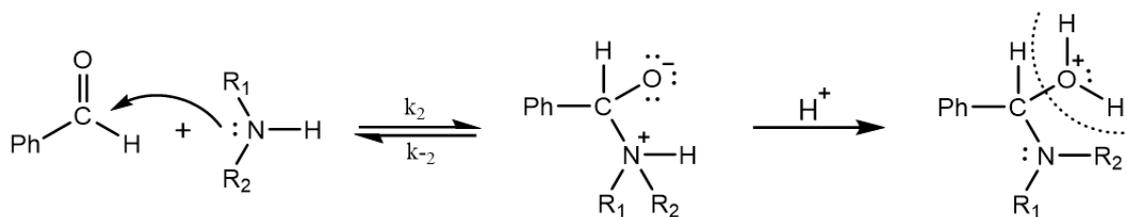


Abb. 8: Reaktion eines aliphatischen Aldehyds mit einem sekundären Amin

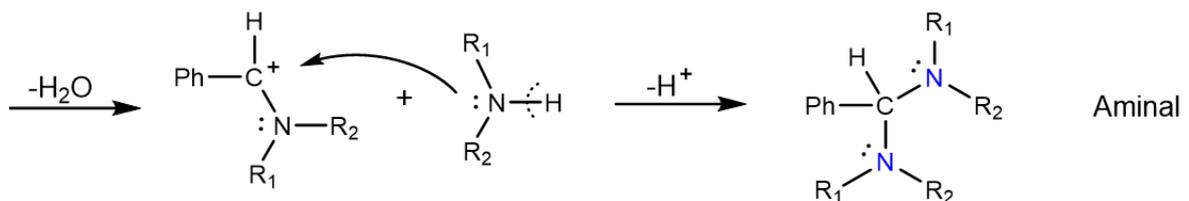
Im Falle einer Säurekatalyse kann mit aliphatischen Aldehyden statt der verbrückenden Kondensation ebenfalls die Eliminierung von Wasser stattfinden, sodass eine H-Abstraktion am α -Kohlenstoffatom zur Umlagerung und schließlich zur Bildung eines Enamins führt [116]. Enamine haben den Nachteil, dass sie farbig sind und durch die ungleiche Ladungsverteilung im mesomeren System sehr reaktiv und somit für den Einsatz als beständige Beschichtungsstoffe ungeeignet sind [117]. Des Weiteren ist die zum Enamin führende Reaktion reversibel.

Werden jedoch aromatische Aldehyde als Reaktionsedukte eingesetzt, ist die Enamin-Bildung mechanistisch nicht möglich. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung 9 dargestellt:

Reaktion von Aldehyden des Benzaldehyd-Typs mit sekundären Aminen:



Addition aufgrund fehlender Eliminierungsmöglichkeit für Proton:



mit R_1 und R_2 = Alkyl-Rest

Abb. 9: Reaktion eines aromatischen Aldehyds (Benzaldehyd-Typ) mit einem sekundären Amin

Die im ersten Schritt stattfindende nucleophile Addition erfolgt analog zur Reaktion mit einem primären Amin. Auch in diesem Fall ist eine verbrückende Kondensation mechanistisch möglich. Da allerdings lediglich ein sekundäres Amin zur Verfügung steht und somit beide Eliminierungsmöglichkeiten für ein Proton entfallen, addiert sich an das Carbenium-Immonium-Ion ein zweites sekundäres Amin unter Bildung eines Amins [118].

Der Einsatz von Aminen ist aus toxikologischer Sicht in Formulierungen nicht zu favorisieren, sodass im Rahmen der Arbeit geprüft wird, ob die oben genannten Reaktionen als Vernetzungsreaktionen ebenso mit weniger reaktiven Amiden zu realisieren sind (vgl. Kapitel 4.4.4 und 5.5).

Eine ähnliche Reaktion wird bereits seit einigen Jahren kommerziell genutzt, um nicht isocyanatbasierte, vernetzte Polyurethane (NIPUs) aus der Reaktion von Polycarbamaten mit Polyaldehyden darzustellen. Das Unternehmen *Dow* vertreibt Polycarbamate und Polyaldehyde als 2K-Lacksystem und gibt folgende Reaktion bei Einsatz von Alkoholen als Reaktionsmedium an [119]:

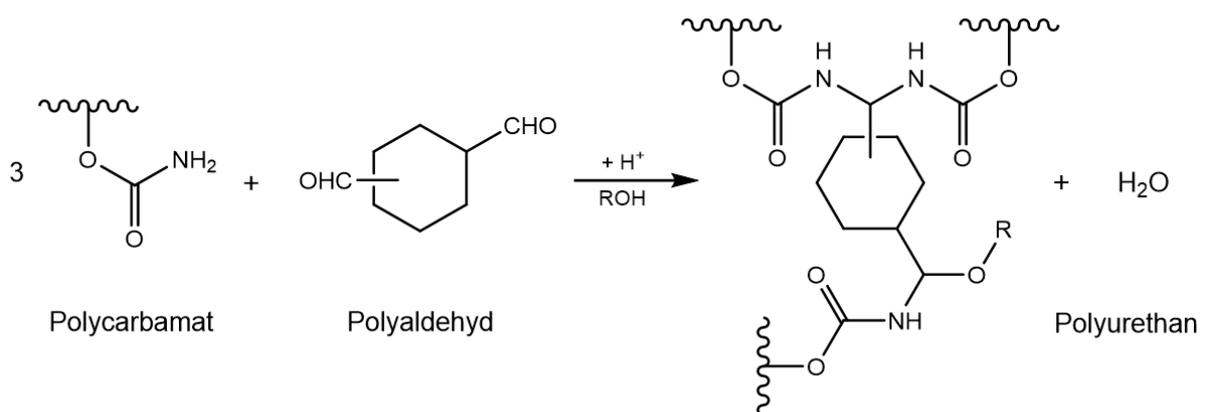


Abb. 10: Darstellung von vernetzten NIPUs aus Polycarbamaten und Polyaldehyden nach *Dow* [119]

Somit reagiert die Carbamat-Gruppe einmal mit dem Aldehyd unter Bildung des Urethans. Statt einer verbrückenden Kondensation des Produktes wird als Nebenreaktion die Addition eines Alkohols an die umgesetzte Aldehyd-Gruppe beschrieben.

Die Ergebnisse von Silbert et al. [120] deuten nach dem nucleophilen Angriff und der Protonierung des Aldehyds ebenfalls auf eine Kondensationsreaktion mit einem weiteren Carbamat, statt der Kondensation unter Ausbildung von Methylolbrücken hin, sodass im Rahmen der Arbeit die Reaktionen der zu Carbamaten strukturähnlichen primären Amide mit höheren Aldehyden untersucht werden (vgl. Kapitel 4.4.4 und 5.5).

2.5 (De)blockierung von Isocyanaten

Isocyanate sind hochreaktive Verbindungen, die im technischen Maße durch die Umsetzung von Aminen mit Phosgen dargestellt werden, und in erster Linie Additionsreaktionen eingehen. Von besonderem industriellen Interesse ist die Reaktion mit hydroxy-funktionellen Verbindungen zu Urethanen und die Reaktion mit Aminen zu Harnstoffderivaten [40, 121]. Weiterhin reagieren Isocyanate bereits bei Raumtemperatur mit Wasser über das instabile Zwischenprodukt der Carbaminsäure unter CO_2 -Abspaltung zu Aminen, die wiederum nach Umsetzung mit weiteren Isocyanatgruppen Urea-Addukte bilden [122, 123]. Diese Reaktion wird großtechnisch für die Darstellung von Polyurethan-Schäumen genutzt [12, 125].

Für viele Anwendungen ist die Reaktion von Isocyanaten, vor allem in Form von Luftfeuchtigkeit, aber als unerwünschte Nebenreaktion zu betrachten und wirkt sich beispielsweise auf die Lagerstabilität von Isocyanaten nachteilig aus [121, 126]. Neben den toxikologischen Auswirkungen von insbesondere niedermolekularen Isocyanaten gilt dies als wichtiger Grund für die Blockierung von Isocyanat-Gruppen mit Blockierungsmitteln für die Anwendung in der Lackindustrie [127, 128]. Bei Temperatureinwirkung während des Einbrennprozesses werden die Blockierungsmittel wieder abgespalten und mit der Ofenluft entfernt. Dabei verbleiben die reaktiven Isocyanatgruppen im geschlossenen System des Ofens und reagieren dort mit der zweiten, meist OH-haltigen Komponente, zu Urethanen. Auf diese Weise sind Einkomponentensysteme formulierbar, die bei Raumtemperatur inert sind und erst bei höheren Temperaturen unter Abspaltung und Evaporation des Blockierungsmittels miteinander reagieren können [40, 125]. Zudem sind Isocyanate nach der Blockierung toxikologisch unbedenklicher [129, 130].

Die Verwendung von Wasser als Lösemittel für Isocyanat-basierende Systeme ist in der Regel aus einem der beiden folgenden Gründen in der Praxis nicht möglich: Die meisten Blockierungsmittel spalten sich erst bei Temperaturen über 140 °C vom Isocyanat ab. Bei dieser Temperatur ist Wasser als Lösemittel bereits vollständig evaporiert, sodass einerseits das Blockierungsmittel an der Verdunstung gehindert wird und andererseits der Verlauf des Bindemittels nicht mehr gewährleistet ist und somit keine defektfreie Oberfläche ausgebildet werden kann. Deblockiert das Blockierungsmittel wiederum bei niedrigeren Temperaturen quantitativ, reagiert das freiwerdende Isocyanat vorrangig mit Wasser statt mit dem OH-haltigen Bindemittel. Somit ist nur ein schmaler Temperaturbereich über 100 °C geeignet, in dem das potenzielle Blockierungsmittel für ein wässriges Lacksystem abgespalten werden und evaporieren muss, während noch ausreichend Colösemittel vorhanden ist, welches die Reaktion und den Verlauf des Bindemittels ermöglicht,

bevor es ebenfalls verdampft. In Rahmen dieser Arbeit wurden Hydroxy(methyl)benzaldehyde, insbesondere Vanillin, bezüglich dieser Eigenschaften untersucht (vgl. Kapitel 4.4.3 und 5.3).

Die Wahl des eingesetzten Blockierungsmittels ist in erster Linie von der gewünschten Deblockierungstemperatur abhängig. Dennoch ist es nötig auch andere Faktoren, wie bspw. die Kompatibilität mit dem Lacksystem oder die toxikologischen Eigenschaften des Blockierungsmittels selbst zu berücksichtigen, da es neben den eingesetzten Lösemitteln ebenfalls in der Ofenluft vorhanden ist und entfernt werden muss [131, 132]. Aus diesem Grund ist es von Vorteil toxikologisch unbedenkliche Blockierungsagentien einzusetzen.

Die in der Literatur angegebenen Deblockierungstemperaturen sind nicht als Absolutwerte zu verstehen, da sie je nach Messmethode variieren [133]. Aus diesem Grund werden auch im Rahmen der Arbeit verschiedene Verfahren eingesetzt (vgl. Kapitel 2.5). Als etablierte Verfahren gelten IR- und NMR-Spektroskopie, DSC- und TGA-Messungen [125, 134]. Neben dem Einfluss der Messmethode gibt es allerdings weitere Faktoren, die die detektierte Deblockierungsreaktion maßgeblich beeinflussen: So werden beispielsweise niedrigere Temperaturen gemessen, wenn ein Lösemittel ausgewählt wurde, in dem das Blockierungsagens gut solvatisiert wird. Darüber hinaus senken wasserstoffbrückenbindungs-akzeptierende Lösemittel die Deblockierungstemperatur ebenfalls, da die Rekombination des Isocyanates mit dem Blockierungsmittel während des Prozesses erschwert wird [60, 130, 135]. Aus diesen Gründen sollten in der Literatur angegebene Deblockierungstemperaturen lediglich als Richtwerte betrachtet werden. Um dennoch einen Überblick über kommerziell genutzte und gängige Blockierungsagentien und deren Deblockierungstemperaturen zu erhalten, wird eine Auswahl in Tabelle 1 dargestellt:

Tab. 1: Übersicht der Deblockierungstemperaturen gängiger Blockierungsagentien

Blockierungsmittel	Deblockierungstemperatur* (°C)
Malonsäuredimethylester	ca. 120
3,5-Dimethylpyrazol	ca. 140
Methylethylketoxim (MEKO)	150
Aliphatische Alkohole	180

* Angegeben sind Mittelwerte, berechnet aus verschiedenen Literaturangaben [4, 125, 134, 136, 137, 138]

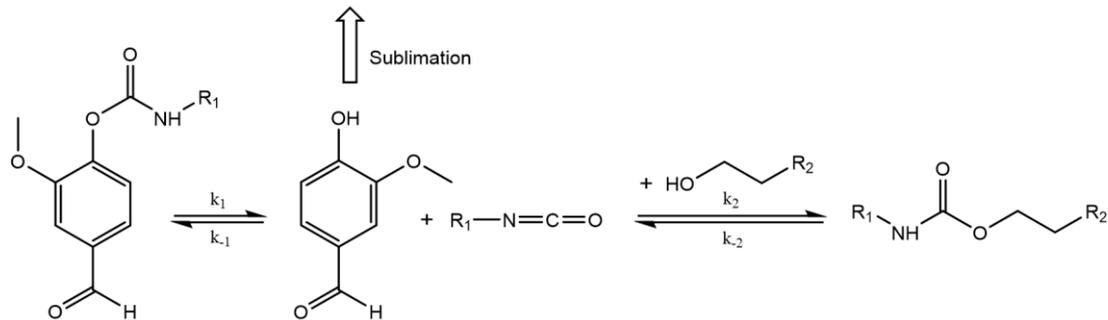
Problematisch ist, dass bei den angegebenen Temperaturen häufig weder angegeben ist, mit welcher Messmethode die Temperatur ermittelt worden ist, noch, ob es sich bei der Angabe um eine initiale Deblockierungstemperatur handelt [133, 139]. Insbesondere für den industriellen Einsatz ist häufig nicht die initiale Deblockierungstemperatur entscheidend, sondern welche Menge des Blockierungsmittels bei gegebener Temperatur und Einbrennzeit abgespalten wurde und

evaporiert ist. Aus diesem Grund wird im Rahmen der Arbeit die Deblockierungstemperatur sowohl bei gegebener Temperatur als auch bei messtechnischen Temperaturgradienten bestimmt, verschiedene Methoden sowie in An- und Abwesenheit von Lösemitteln Messungen durchgeführt (vgl. Kapitel 5.3).

Des Weiteren wirkt sich die chemische Umgebung der Urethangruppe maßgeblich auf die Urethanspaltung und damit die Deblockierungsreaktion aus. So schwächen z.B. Substituenten mit negativ induktivem Effekt, die sich neben der Urethanbindung befinden, diese und senken somit die Urethanspaltungstemperatur [125]. Falls aromatische Strukturen nahe der Urethanbindung vorhanden sind, können die Substituenten des Aromaten die Deblockierungstemperatur in beide Richtungen verschieben. Entscheidend ist der elektronische Effekt auf die Urethanbindung [139, 140]. Das in der Arbeit vorrangig untersuchte Vanillin ist toxikologisch als besonders geeignet zu bewerten und weist zudem als Isocyanat-Addukt eine aromatische, urethan-destabilisierende Gruppe, neben der Urethangruppe auf (vgl. Kapitel 2.5).

In der Literatur sind zwei verschiedene Mechanismen zur Deblockierung von Isocyanaten beschrieben, welche beide anerkannt sind und im Folgenden dargestellt werden [125, 134]:

Eliminations-Additions-Mechanismus:



Additions-Eliminations-Mechanismus:

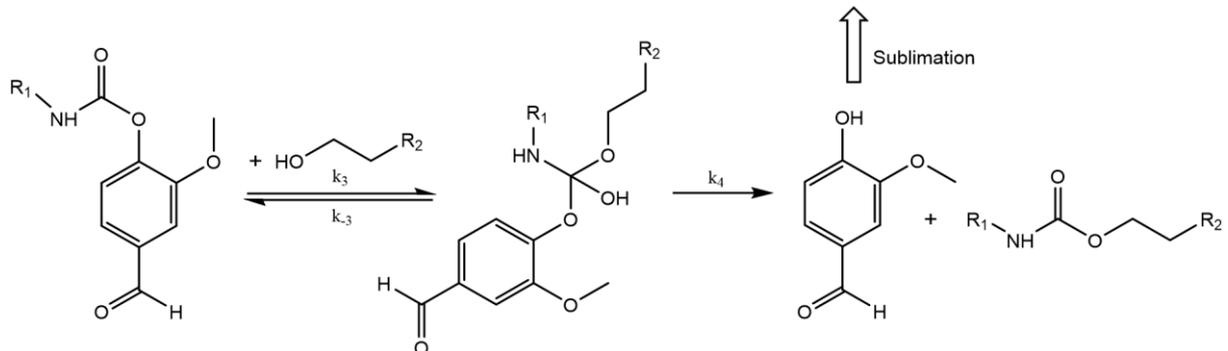


Abb. 11: Darstellung der Deblockierungsmechanismen am Beispiel eines Isocyanates blockiert mit Vanillin

Bei dem Eliminations-Additions-Mechanismus findet im ersten Schritt eine Eliminierungsreaktion der Urethanbindung statt. Dabei wird das Gleichgewicht der Reaktion bei Temperaturerhöhung in Richtung der Produkte verschoben. Im Zuge der Urethanspaltung deblockiert das Vanillin vollständig, evaporiert und das freie Isocyanat entsteht. Dieses kann nachfolgend mit einem weiteren Reaktionspartner, beispielsweise einem OH-haltigen Bindemittel, nucleophil reagieren und durch Additionsreaktionen neue Urethane ausbilden [141, 145]. Dieser Mechanismus wird z.B. von Wicks et al. [134] zitiert, da die Arbeitsgruppe nach der Deblockierungsreaktion freies Isocyanat mittels IR-Spektroskopie nachweisen konnte.

Der zweite Mechanismus erfolgt SN_2 -analog, indem die nucleophile Komponente das Kohlenstoffatom des Urethans angreift, der Reaktionspartner addiert wird durch Umlagerung das Blockierungsmittel abgespalten bzw. eliminiert wird und anschließend evaporiert. Aus diesem Grund wird dieser Mechanismus Additions-Eliminations-Mechanismus genannt und wurde z.B. von Mühlebach [137] bei phenolisch blockierten Isocyanaten bestätigt. Als Konsequenz der SN_2 -analogen Reaktion ist während der Urethanspaltung und nachfolgenden Reaktion zu keinem Zeitpunkt freies Isocyanat detektierbar.

Im Rahmen der Arbeit wird der Reaktionsmechanismus der Urethanspaltung bei Verwendung verschiedener Blockierungsmittel durch Verknüpfung der Messergebnisse vielzähliger Methoden untersucht und ermittelt (vgl. Kapitel 5.3).

2.6 Carbonate als Vernetzungsbausteine

Die Gruppe der cyclischen Carbonate stellt ebenfalls ein wichtiges Forschungsfeld im Bereich der nicht isocyanat-basierenden Polyurethane (NIPU) dar. Für die Umsetzung der cycl. Carbonate werden in der Regel langkettige Diamine verwendet, um bei höheren Temperaturen eine Ringöffnung zu initiieren und Hydroxyurethane zu bilden [36, 143, 144]. Sofern die funktionellen Carbonat-Gruppen ein Polymer-Backbone aufweisen, können aufgrund der erhöhten Carbonat-Funktionalität bereits mit Diaminen nach Ringöffnung und Polymerisation vernetzte Polymere entstehen. Des Weiteren werden von Wunschik et al. [145] ebenfalls Beschichtungsstoffe aus fünfgliedrigen cyclischen Carbonaten beschrieben, die nur katalytische Mengen Amin enthalten und nach Ringöffnung mit Alkoholen oder Carbonsäuren vernetzt werden. Durch diese Vorgehensweise konnte der Einsatz toxikologisch bedenklicher Amine minimiert werden.

Neben der Verwendung von Amin gibt es allerdings zwei weitere Punkte, die ursächlich dafür sind, dass cyclische Carbonate bzw. deren Reaktionsprodukte kommerziell bis dato nur in Nischenbereichen eingesetzt werden:

Zum einen werden fünfgliedrige cyclische Carbonate großtechnisch in der Regel durch Reaktion von Diolen mit Phosgen synthetisiert, sodass hochgiftige Edukt-Chemikalien eingesetzt werden und zudem zur Bildung von Chloridsalzen als Nebenprodukte führen [146, 147, 148]. Daher müssen bereits bei der Carbonat-Herstellung hohe Hygiene- und Sicherheitsstandards eingehalten werden. Ein anderer Syntheseweg wird durch die Reaktion von Epoxiden mit CO₂ beschrieben [149, 150]. Im Hinblick auf das auf Phosgen basierende Produktionsverfahren ist die Verwendung von Carbonat Monomeren als selbstvernetzende Bausteine im Hinblick auf Nachhaltigkeit und Arbeitssicherheit nicht von Vorteil gegenüber bestehenden Alternativen.

Zum anderen weisen cyclische 5-Ring-Carbonate den Nachteil auf, dass die Ringspannung eines fünfgliedrigen Carbonates im Vergleich zu einem cycl. 6-Ring-Carbonat deutlich niedriger ist, sodass bei gleicher Katalyse eine wesentlich höhere Temperatur benötigt wird, um eine Ringöffnung des 5-Ringes zu initiieren. Tomita et al. [151] beschreiben, dass die Reaktionsrate des sechsgliedrigen Carbonates im Bereich von 30 - 70 °C etwa 29 – 63-mal größer ist als die des 5-Ring-Carbonates. Insbesondere bei Einsatz von geringen Amin-Mengen zu katalytischen Zwecken waren bis zu 160 °C nötig, um eine quantitative Umsetzung der Carbonate zu gewährleisten [145]. Da das Einbrennen im gesamten Lack-Herstellungsprozess den energieintensivsten Schritt darstellt, ist die Reaktivität eines cycl. 5-Ring-Carbonates zu gering, um die deutlich reaktiveren Isocyanate adäquat zu substituieren.

Insbesondere sechsgliedrige cyclische Carbonate mit weiteren funktionellen Gruppen sind im industriellen Maßstab nur bedingt zugänglich, da sie aufgrund der höheren Ringspannung thermodynamisch zu instabil sind und vielmals nach einem thermischen Ringschluss sofort polymerisieren. Für die Anwendung als chemisch härtender Filmbildner ist es allerdings notwendig Bausteine zu synthetisieren, die eine Carbonat-Funktionalität von > 2 aufweisen, sodass vernetzte Polymere zugänglich sind. Dazu können entweder an einem bestehenden Polymer-Backbone Carbonat-Gruppen aufgebaut werden oder funktionelle Carbonate, ohne eine Ringöffnung zu initiieren, an einen bestehenden Baustein geknüpft werden.

Eine enzymatische Katalyse eignet sich besonders, um bei niedrigen Temperaturen die selektive Umsetzung funktioneller Gruppen zu ermöglichen [152, 153]. So wurde die in Teilen enzymatische Synthese eines hydroxyl-funktionalisierten cycl. 6-Ring-Carbonates aus Trimethylolpropan und Dimethylcarbonat bereits in der Literatur beschrieben [154, 155]. Dieser Baustein kann danach bspw. mit einem trifunktionellen Isocyanat umgesetzt werden und ermöglicht nach der Ringöffnungspolymerisation die Bildung von vernetzten Polymeren (vgl. Kapitel 4.1.3 und 4.4.6).

Die katalysierte Ringöffnung des sechsgliedrigen Carbonates ist inklusive des Vernetzungsproduktes schematisch in Abbildung 12 dargestellt:

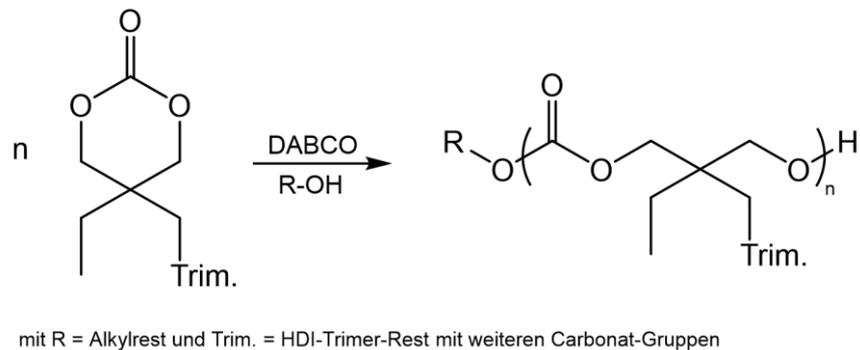


Abb. 12: Schematische Darstellung des sechsgliedrigen Carbonates und des Reaktionsproduktes

Die Ringöffnungstemperatur wird hierbei durch den Einsatz katalytischer Mengen DABCO und Alkohol gesenkt. Da das cycl. 6-Ring-Carbonat trifunktionell vorliegt, wird eine Selbstvernetzung initiiert. Dabei sind entstehende Polymerketten OH-endständig, sodass diese im Rahmen einer Stufenwachstumsreaktion mit weiteren Carbonat-Monomeren reagieren können [156].

Neben der Tatsache, dass keine Amine zur Vernetzung nötig sind, ist diese Reaktion insofern interessant, dass die Darstellung des Carbonat-Monomers bei niedrigen Reaktionstemperaturen erfolgt und keine toxikologisch bedenklichen Edukte verwendet werden müssen [154, 155]. Weiterhin wird die Isocyanat-Komponente lediglich bei der Synthese eingesetzt, sodass die Reaktion den für die Arbeit definierten Zielen entspricht, dass für den Endverbraucher ein toxikologisch weniger bedenkliches Produkt zur Verfügung steht und das Inverkehrbringen erleichtert wird (vgl. Kapitel 1.).

Somit stellen sechsgliedrige cyclische Carbonate einen interessanten Ansatz für die Entwicklung von Ein- oder Zweikomponentenlacksystemen dar, die bei wesentlich geringeren Temperaturen polymerisieren und somit zum Einsatz als Beschichtungsstoffe geeignet erscheinen. Die Eigenschaften 5- und 6-gliedriger cycl. Carbonate werden in den Kapiteln 4.1.3, 4.4.6 und 5.7 behandelt.

3. Materialien und Methoden

3.1 Materialien

Alle im Rahmen der Arbeit verwendeten Chemikalien weisen eine Stoffreinheit von $\geq 98\%$ auf und wurden, sofern nicht explizit erwähnt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Hydroxyaldehyde Vanillin, 5-(Hydroxymethyl)benzaldehyd und 5-Hydroxymethylfurfural wurden vor Verwendung durch Umkristallisation gereinigt. Die jeweiligen Vorschriften sind in Kapitel 4.2.2 beschrieben. Aufgrund der starken Hygroskopie des Dimethylsulfoxids wurde das Lösemittel vor dem Einsatz für mindestens 48 Stunden mittels Molekularsieb (3 \AA) getrocknet. Eine Tabelle aller verwendeten Chemikalien befindet sich inklusive Hersteller und CAS-Nummern im Anhang (Anhang Tabelle 1).

3.2 Spektroskopische Methoden

3.2.1 Infrarotspektroskopie

Für die vorliegende Arbeit wurden zwei verschiedene infrarotspektroskopische Messgeräte der Firma *BRUKER* eingesetzt, die beide mit dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflektion arbeiten. Das *LUMOS* FTIR-Mikroskop mit integriertem Einstrahl-ATR-Zubehör ermöglicht es einzelne Messpunkte oder auch Messbereiche von getrockneten oder vernetzten Proben gezielt oder automatisch raster-förmig anzusteuern und Infrarotspektren im Wellenlängenbereich von $550 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer spektralen Auflösung von zwei Wellenzahlen (2 cm^{-1}) aufzunehmen. Der ATR-Kristall besteht aus einem Germaniumkristall (Brechungsindex $n \approx 4,0$ [157]), der photoaktive Detektor aus einer Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Legierung. Der Anpressdruck des ATR-Kristalls kann im Menü eingestellt werden und wird von der integrierten Software überwacht und konstant gehalten. Für die Messungen im Rahmen der Arbeit wurde ein geringer Anpressdruck ausgewählt. Für jede Probe wurden drei zufällig ausgewählte Messpunkte festgelegt, angesteuert und vermessen. Dabei nimmt das Gerät 100 Einzelspektren (sog. Scans) an jedem Messpunkt auf und extrahiert daraus ein Mittelwertspektrum. Danach wurden die Spektren beurteilt und, sofern kein Ausreißer vorliegt, manuell noch einmal zum in der Arbeit dargestellten Spektrum gemittelt. Das *LUMOS* FTIR-Mikroskop wurde für die Messung von IR-Spektren von chemisch vernetzen, beziehungsweise getrockneten Lackfilmen verwendet.

Bei der Synthese der Vernetzungsbausteine sowie der Vermessung von flüssigen Proben vor der Ofentrocknung bzw. -vernetzung ist das Vertex 70 Spektrometer mit ATR-Einheit von *BRUKER* eingesetzt worden. Der Messbereich des Vertex 70 beträgt $375 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, die spektrale Auflösung

0,4 cm⁻¹. Der ATR-Kristall besteht im Gegensatz zu dem FTIR-Mikroskop, bei dem ein Germaniumkristall verwendet wird, aus Diamant ($n = 2,4$). Jede Probenmessung umfasst 25 Einzelmessungen, die von der Software gemittelt und grafisch dargestellt werden.

Alle Spektren wurden vor dem Datenexport des jeweiligen Gerätes mithilfe der Gummibandmethode basislinienkorrigiert [158]. Zudem war eine Normierung der Spektren notwendig, da die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle neben Brechzahl des ATR-Kristalls und des Probenmaterials auch wellenlängenabhängig ist (vgl. Kapitel 2.1) [71, 72]. Somit wurden alle Spektren unter Beibehalten von Peakverhältnissen hinsichtlich ihrer Absorptionswerte angeglichen. IR-Spektren von Proben, die das HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 (kurz: N 3600) enthalten, wurden auf die C-N-Streckschwingung des Isocyanurat-Rings bei 765 cm⁻¹ normiert, da sich diese Bande weder bei der Umsetzung der Isocyanat-Gruppen mit OH-funktionellen Bausteinen, noch im Zuge der Vernetzung, ändert [159, 160]. Für Proben, in denen kein N 3600 vorhanden war, wurden alternative Banden zur Normierung der Spektren herangezogen. Die jeweilige Normierungsbande wird an der betreffenden Stelle im Text mit „norm.“ gekennzeichnet. In Einzelfällen gab es keine geeignete Normierungsbande, sodass basislinienkorrigierte, nicht normierte Spektren zur Auswertung herangezogen wurden.

Insbesondere die NCO-OH-Reaktion konnte IR-spektroskopisch sehr gut verfolgt werden, da im Wellenlängenabsorptionsbereich der Isocyanat-Bande bei 2260 cm⁻¹ [162, 163] bei den untersuchten Substanzen keine Fremdabsorption vorhanden ist. Dazu wurde das HDI-Trimer enthaltende Reaktionsgemisch im gekühlten, homogenisierten Zustand mittels ATR vermessen und nach Erwärmung auf Reaktionstemperatur zeitabhängig erneut IR-spektroskopisch gemessen. Die Umsatzberechnung erfolgte über die zeitliche Abnahme der NCO-Bande während der Reaktion.

Die Absorption wurde über einen Abgleich der Isocyanurat-Bande bei 765 cm⁻¹ als Referenzbande korrigiert und danach der Umsatz durch Flächenintegration der NCO-Bande (2260 cm⁻¹) ermittelt.

Dabei ergaben sich ΔAbs des Produkt- bzw. Eduktgemisches aus den jeweiligen Verhältnissen der Isocyanat- zur Isocyanurat-Bande:

$$\Delta \text{Abs} = \frac{A_{\text{Bande funktionelle Gruppe}}}{A_{\text{Referenzbande}}} = \frac{A_{\text{NCO-Bande}}}{A_{\text{Isocyanurat-Bande}}} \quad \text{Gl. 16}$$

Nach der Korrektur konnte nun der NCO- und somit der Reaktionsumsatz berechnet werden:

$$U_{\text{NCO}} = 1 - \frac{\Delta \text{Abs}_{\text{Produktgemisch}}}{\Delta \text{Abs}_{\text{Eduktgemisch}}} \quad \text{Gl. 17}$$

3.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Edukte für die Deblockierungsversuche, die Oxazolin- und Aldehyd-Amid-Vernetzungen erfolgte vorrangig mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Die Messungen wurden mit dem Avance Neo 400 (400 MHz) Spektrometer von *Bruker* durchgeführt. Chemische Signalverschiebungen werden in der δ -Skala angegeben und beziehen sich auf den δ -Wert von Tetramethylsilan (TMS) von Null ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm). DMSO- d_6 , Aceton- d_6 oder CDCl_3 der Firma *ARMAR Isotopes* wurden als deuterierte Lösemittel verwendet und die jeweiligen Resonanzsignale als interne Standards herangezogen. Die folgende Tabelle stellt die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) sowie den Wasserpeak bei den für die Arbeit verwendeten NMR-Lösemitteln dar:

Tab. 2: Resonanzsignale und Wasserpeaks der verwendeten deuterierten Lösemittel [163]

Deuteriertes Lösemittel	Delta- ^1H -Peak LSM (ppm)	H_2O -Peak LSM (ppm)
DMSO- d_6	2,49	3,30
Aceton- d_6	2,04	2,81 und 2,84
CDCl_3	7,26	1,55

Die Spinmultiplizität und die entsprechenden Signalmuster werden in den NMR-Legenden wie folgt dargestellt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett und m = Multipllett. Die Kopplungskontanten J werden in Hertz (Hz) angegeben. Zur Bestimmung von Protonenverhältnissen, die in Kombination mit den Aufspaltungsmustern Struktur-rückschlüsse zulassen, wurden die Peakflächen normalisiert und anschließend einer Peakfläche der Wert der theoretischen Protonenzahl zugewiesen. In den Legenden der ^1H -NMR-Spektren sind die zur Normierung verwendeten, integrierten Flächen mit „norm.“ gekennzeichnet. Die ^1H -NMR-Messungen erfolgten jeweils mit 20 mg Probensubstanz und einem Milliliter deuterierten Lösemittel. Proben, die nicht als Reinstoffe dargestellt werden konnten, wurden für die Charakterisierung in deuteriertem Lösemittel synthetisiert.

3.2.3 Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme von Raman-Spektren zur temperaturabhängigen Verfolgung der Aldehyd-Amid-Vernetzungen wurde das tragbare Benchtop-Raman-Spektrometer Cora 5X00 von *Anton Paar* verwendet. Die Messungen erfolgten im Bereich von 150 bis 2500 cm^{-1} mit einem 785 nm Laser mit einer spektralen Auflösung von 6 cm^{-1} . Die Raman-Spektroskopie ist in dieser Arbeit ausschließlich in Form der Raman-Rheometer-Kopplung mit dem Modular Compact Rheometer MCR 102 von *Anton Paar* zum Einsatz gekommen und wird in Kapitel 3.5.1 gesondert beschrieben.

3.3 Thermische Analysen

3.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen (TGA) erfolgten mit der TG 209 F1 Libra[®] von Netzsch und wurden im Rahmen der Deblockierungsversuche zur temperaturabhängigen Verfolgung der Evaporation der Blockierungsmittel eingesetzt. Dazu wurden die Addukte aus HDI-Trimer und den Hydroxyaldehyden in leicht flüchtigen Lösemitteln, wie beispielsweise Aceton oder Ethylacetat synthetisiert und die Lösemittel schonend mithilfe von Kapillardestillationen abdestilliert. Anschließend wurde der Restlösemittelgehalt bestimmt und bei der Fehlerbetrachtung der Methode berücksichtigt. Die TGA-Messungen erfolgten mit Probenmengen von 5,0 bis 5,7 mg, welche in Tzero Aluminiumtiegel ohne Verschluss eingewogen wurden. Die Heizrate betrug in der Versuchsserie 10 °C/min., die maximale Messtemperatur 300 °C. Da der prozentuale Anteil an HDI-Trimer und des Blockierungsmittels in jeder Probe bekannt war, entsprach der erfasste Masseverlust der Probe der Masse des deblockierten und evaporierten Blockierungsmittels. Dieser Wert wurde auf den theoretisch möglichen Masseverlust der Probe bei vollständiger Deblockierung und Evaporation umgerechnet und in den TGA-Auswertungen als prozentualer Masseverlust des Blockierungsmittels angegeben.

Neben den Messungen mit der TG 209 F1 Libra[®] von Netzsch wurden zusätzlich Deblockierungsversuche unter realen Bedingungen („Real-Baking-Versuche“) durchgeführt, da Schichtdicke, Probenfestkörper und Lösemittel die Deblockierung, vor allem jedoch die Evaporation des Blockierungsmittels, beeinflussen (vgl. Kapitel 2.5). Dazu wurden die HDI-Trimer-Hydroxyaldehyd-Addukte mit DMSO auf einen Festkörpergehalt von 50 % eingestellt und in Anlehnung an DIN EN ISO 3251 die Festkörper der Proben bei verschiedenen Temperaturen nach 30 Min. Einbrennzeit bestimmt und daraus der Masseverlust des Blockierungsmittels berechnet.

3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. differential scanning calorimetry) eignet sich zur Darstellung und Quantifizierung von Wärmeflussänderungen während thermischer Beanspruchung des Probenmaterials [164]. Im Rahmen der Arbeit wurde die Methode vorrangig zur Bestimmung der Initiierungstemperatur der Ringöffnungspolymerisation des cyclischen 6-Ring-Carbonates sowie zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g des polymerisierten Carbonat-Monomers und des vernetzten Carbonat-Trimers eingesetzt. Für die Versuche wurde die DSC Q200 von TA Instruments mit Tzero Aluminiumtiegel samt Deckel eingesetzt. Als Inert- und Spülgas ist Stickstoff mit einer Spülrate von 50 ml/min. verwendet worden. Die eingewogenen

Probemengen wurden nach Empfehlung von DIN 53765 ausgewählt und betragen 13 - 18 mg, Heiz- und Kühlraten während der Messungen betragen 5 °C/min. Durch das Tangentenverfahren, bei dem eine horizontale Tangente entlang der Basislinie und eine Tangente als Steigung an die exo- oder endotherme Wärmeflussänderung angelegt werden, konnte die Onsettemperatur (T_{on}), auch Initiierungstemperatur genannt, der Reaktion bzw. Polymerisation am Schnittpunkt der Tangenten bestimmt werden [165].

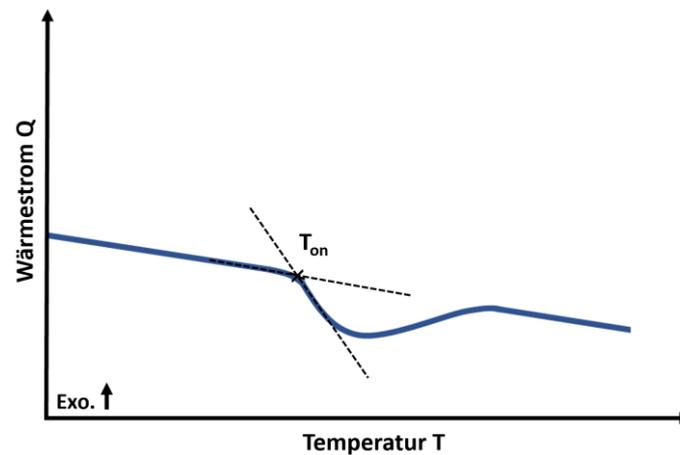


Abb. 13: Ermittlung der Onsettemperatur T_{on} mittels Tangentenverfahren

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g wurde die Wendepunkt tangentialmethode angewendet, bei der der Bereich um den Glasübergang als mathematische Funktion angesehen wird und der Wendepunkt die Glasübergangstemperatur T_g darstellt [166]. Für die grafische Auswertung werden zwei horizontale Tangenten vor und nach dem Bereich des Glasübergangs angelegt. Die dritte Tangente wird als Steigung der Wärmeflussänderung mit der Temperatur ($\Delta Q/\Delta T$) angelegt und so ausgerichtet, dass die entstehenden Flächen gleich groß sind ($A_1 = A_2$). Der Schnittpunkt der Wendepunkt tangente mit der Wärmeflussänderungsfunktion ($\Delta Q/\Delta T$) ergibt die Glasübergangstemperatur T_g [167].

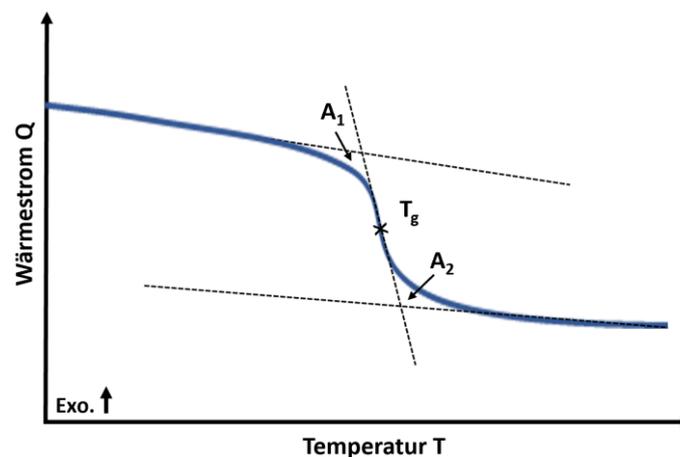


Abb. 14: Ermittlung der Glasübergangstemperatur T_g mittels Wendetangentenmethode

Da neben der Heizrate auch die „thermische Vorgeschichte“ der Probe einen Einfluss auf T_g hat [168, 169], wurde die ermittelte Glasübergangstemperatur des zweiten Heizlaufes angegeben, sofern die T_g des zweiten Heizlaufes weniger als ein Grad von der im dritten Heizlauf ermittelten Temperatur abwich.

Insbesondere bei der Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Carbonaten sind lediglich geringe absolute Enthalpieänderungen zu erwarten, da die Ringöffnung endotherm und die folgende Polymerisation schwach exotherm verläuft und nur summierte Wärmeflussänderungen messbar sind [170]. Aus diesem Grund ist die Messung sehr fehleranfällig in Bezug auf eventuell vorhandenes Restlösemittel. Endotherme Lösemittelpeaks, entstanden durch geringfügige Anteile von Lösemitteln nach Vakuumdestillation, wurden für die Auswertung der temperaturabhängigen Wärmeflussänderungen berücksichtigt und von der gesamt integrierten Fläche subtrahiert.

3.3.3 Temperaturabhängige Oszillationsrheometrie (DMTA)

Die temperaturabhängige Oszillationsrheometrie (hier: DMTA, dynamisch-mechanische-Thermoanalyse) eignet sich zur Ermittlung von Initiierungstemperaturen (Onset-Temperaturen nach DIN 51005) bei Polymerisationen, den entsprechenden Werten für Speicher- und Verlustmoduln sowie zur Ermittlung von Glasübergangstemperaturen im zweiten Heizlauf. Des Weiteren sind der erste Anstieg des Speichermoduls G' als Beginn einer Gelbildungsreaktion bzw. einer Vernetzungsreaktion und der Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul ($G' = G''$) als Gelpunkt definiert [61, 62, 171]. Im Rahmen dieser Arbeit fand diese Methode für die Oxazolin-, die Aldehyd-Amid- und die Carbonat-Vernetzungen sowie für die Deblockierungsversuche Anwendung. Für die Messungen wurde das MCR 102 von *Anton Paar* mit dem Platte-Platte-Einmalmesssystem mit 25 mm Durchmesser der oberen Platte gewählt. Die Messparameter im Rahmen der Oszillationsmessungen mit Deformationsvorgabe variierten je nach untersuchter Reaktion geringfügig und werden nachfolgend dargestellt:

Tab. 3: Messparameter der temperaturabhängigen Oszillationsrheometrie in Abh. des Themengebietes

Messparameter	Amplitude	Frequenz	Messspaltweite	Temp.-rampe	Lsm. Gehalt
Themengebiet	γ (%)	ω (rad/s)	(mm)	(°C/min.)	(%)
Oxazoline	0,1	10	1	2	<10
Cycl. Carbonate	0,1	10	1	1	<20
Aldehyd-Amid	0,1	10	0,8-1	1	<25
Deblockierungen	0,05	10	1	1	<15
Wässr. Dispersionen	0,05	10	1	1	<50

Alle Messungen wurden mit einer Amplitude der Scherdeformation von $\gamma = 0,05$ bzw. $0,1$ % und einer Frequenz von $\omega = 10$ rad/s im linearen viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich) durchgeführt. Der LVE-Bereich ist der Bereich, in dem eine Probe zerstörungsfrei belastet werden kann [63, 172]. Dieser Bereich wurde zuvor durch Änderung der Scherdeformation $\gamma = 0,01 - 4,0$ % bei konstanter Frequenz $\omega = 10$ rad/s und Temperatur bestimmt (Methode: Stress sweep) [61, 63]. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde im zweiten Heizlauf nach vorheriger Abkühlung auf 25 °C bzw. 20 °C bestimmt und der T_g -Wert am Maximum des Verlustmoduls G'' abgelesen.

3.3.4 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Dynamisch-mechanische Analysen (DMA) wurden im Rahmen der Arbeit mit einer DMA Q800 von *TA Instruments* durchgeführt und dienten vornehmlich bei den Aldehyd-Amid-Vernetzungen als Validierungsexperimente für die mittels rheometrischen Oszillationsmessungen generierten Daten, da auch mittels DMA temperaturabhängige Änderungen der Speicher- und Verlustmoduln der Proben im zweiten Heizlauf untersucht werden können.

Für jede DMA-Messung wurden freie Filme nach dem Einbrennen der Lackfilme bei 120 bzw. 140 °C erzeugt, indem die Lackfilme möglichst ohne mechanische Belastung von einer Polycarbonatfolie oder einem Reinst-Aluminiumblech abgelöst worden sind. Daraufhin wurden die Filme mit einer Stärke von $0,07 - 0,15$ mm ($\pm 0,01$ mm) auf eine Länge von $8 - 15$ mm und eine Breite von $5,3$ mm geschnitten und eingespannt. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von -60 bzw. -40 °C bis 120 bzw. 140 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min., einer Amplitude von 3 bzw. 5 μm und bei drei Frequenzen ($f_1 = 1$ Hz, $f_2 = 10$ Hz und $f_3 = 50$ Hz), sodass frequenzabhängige Werte für Speicher- und Verlustmoduln sowie Glasübergangstemperaturen ermittelt werden konnten. Weiterhin wurde geprüft, ob es sich bei den detektierten Bereichen tatsächlich um Glasübergänge, also um segmentale α -Relaxationen, handelt (vgl. Kapitel 5.5.1).

3.4 Anwendungstechnische Methoden

Neben spektroskopischen Methoden zur Charakterisierung von Vernetzungsprodukten oder der mechanischen bzw. spektroskopischen Untersuchung der Vernetzungsreaktion und der ausgehärteten Filme, werden in der Lackindustrie ebenfalls rein anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt, um mechanische oder chemische Eigenschaften oder Beständigkeiten der applizierten und vernetzten Polymere darzustellen. Einige dieser Methoden wurden auch im Rahmen der Arbeit eingesetzt, um Lackfilme zu charakterisieren und in ihren Eigenschaften zu vergleichen und werden im Folgenden kurz vorgestellt.

3.4.1 Pendeldämpfung

Die Pendeldämpfungsprüfung eignet sich zur indirekten Prüfung der Härte einer Beschichtung. Ein Pendel mit einer Eigenmasse drückt in einem halbkugelförmigen Punkt mit definiertem Durchmesser auf die zu prüfende Oberfläche und wird um sechs Grad ausgelenkt und die Anzahl der Pendelschwünge gezählt, bis die Auslenkung unter einen Wert von drei Grad fällt. Je weicher die zu testende Beschichtung ist, desto stärker dringt das Pendel in die Oberfläche ein und dämpft die Schwingung. Somit werden für weiche Filme wenige Pendelschwingungen gemessen, für harte Beschichtungen eine hohe Anzahl. Für die Arbeit wurde ein Königspendel Modell 299/300 der Firma *Erichsen* mit einer Pendelmasse von $200 \pm 0,2$ g und einem Halbkugeldurchmesser von 0,5 cm verwendet. Zur Kalibrierung des Gerätes wurde eine Glasplatte gemessen, welche 179 ± 3 Pendelschwünge aufweisen soll. Da die Pendeldämpfungswerte (PD-Werte) von Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden, wurden die Messungen nach DIN EN 23270:1991 in einem Klimaraum mit einer Temperatur von 23 ± 1 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 ± 5 % durchgeführt. Die Messungen wurden als Dreifachbestimmung an versch. Stellen mit auf Glas applizierten Filmen mit einer Mindestschichtdicke von 40 µm nach DIN EN ISO 1522 durchgeführt. In den Auswertungen wird jeweils der Mittelwert der Dreifachbestimmung angegeben.

3.4.2 Gitterschnittprüfung

Mithilfe der Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 kann die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat und indirekt auch die Sprödigkeit bestimmt werden. Im Rahmen der Arbeit wurde die Prüfmethode jedoch durch einen sogenannten Tesa-Abriss noch verschärft. Dazu wurde vor der Beurteilung auf die erzeugten Quadrate ein Streifen Tesafilm® handfest angedrückt und ruckartig im 90°-Winkel von der Oberfläche abgezogen. Die zu prüfenden Beschichtungen waren dazu zuvor auf gereinigte Stahl- oder Aluminiumblechen appliziert worden. Weiche und flexible Polymernetzwerke sind beständiger gegen mechanische Beschädigungen als harte und spröde, oder gar unvernetzte Beschichtungsstoffe und erreichen daher in der Regel bei der Gitterschnittprüfung niedrigere GT-Werte.

3.4.3 Chemikalienbeständigkeitsprüfung

Zur Prüfung der Chemikalienbeständigkeit gibt es dutzende Methoden mit verschiedensten Prüfchemikalien, die in den jeweiligen Normen beschrieben werden. Beispielhaft sind hier die Normen DIN EN ISO 175, DIN EN 60 068-2-45 oder DIN EN 13523 zu nennen. Da im Rahmen der Arbeit für viele, chemisch sehr unterschiedliche Lacksysteme lediglich eine erste Aussage zur Chemikalienbeständigkeit getroffen werden sollte, wurde ein eigenes Prüfverfahren

angewendet. Dazu wurde ein Tropfen der jeweiligen Prüfchemikalie auf die Beschichtung aufgebracht und nach einer Minute Einwirkzeit mit leichtem Druck mithilfe eines Tuches abgewischt. Danach wurde die behandelte Fläche der Lackoberfläche mit dem unbehandelten Probenbereich verglichen und die Wirkung der Chemikalie auf die Beschichtung visuell beurteilt. Ein Wert von eins bedeutet, dass die Chemikalie nicht sichtbar auf den Lackfilm eingewirkt und diesen angegriffen hat, ein Wert von sechs bedeutet, dass der Lackfilm vollständig abgelöst worden ist. Für die Versuche wurden Methylethylketon (MEK), Ethanol, Aceton, Wasser und Dimethylsulfoxid (DMSO) als Prüfchemikalien verwendet.

3.4.4 Schlagprüfung

Die Schlagprüfung ermöglicht die Beurteilung der Widerstandsfähigkeit von Beschichtungen gegen schlagartige Beanspruchung in Form von Krafteinwirkung eines fallenden, metallischen Körpers. Dabei kann das Prüfblech beidseitig in die Prüfvorrichtung eingespannt werden, sodass direkte oder indirekte Schlageinwirkung besteht. Im Rahmen der Arbeit wurde ein Kugelfallprüfer von *Erichsen* verwendet, welcher mit einem ein Kilogramm schweren Prüfkörper ausgestattet ist. Für die Prüfung wurde die indirekte Schlagprüfung in Anlehnung an DIN EN ISO 6272-1:2011 mit beschichteten Stahlblechen durchgeführt und die maximale Prüfhöhe von einem Meter gewählt. Anschließend wurde beurteilt, ob die Beschichtung gesplittert ist und zusätzlich, ob noch Substrathaftung besteht.

3.5 Weitere Charakterisierungsmethoden

3.5.1 Raman-Rheometer-Kopplung

Die Kopplung des Benchtop-Raman-Spektrometers Cora 5X00 mit dem MCR 102 Oszillationsrheometer, beide Geräte stammen von *Anton Paar*, ermöglicht es neben spektralen auch mechanische Änderungen während der Vernetzung von Proben zu erfassen und die erhaltenen Ergebnisse zu korrelieren. Durch eine in der Software einstellbare Raman-Spektrenaufnahmerate kann gewährleistet werden, dass temperaturabhängige Polarisierbarkeitsänderungen nahezu in Echtzeit darstellbar sind. Für die Kopplung der Messgeräte wurde das Peltier-Element des Rheometers gegen ein Quarzglas-Peltier-Element ausgetauscht und der 785 nm Laser des Raman-Spektrometers mithilfe eines Mikrometer-Präzisionstisches so positioniert, dass der Laser von unten auf die Probe gerichtet ist, die auf das gläserne Peltier-Element aufgebracht ist. Anschließend wurde die Oszillationsmessung vorbereitet und die obere Platte auf Messposition gefahren. Vor Messbeginn wurde die vertikale Laserposition mithilfe des Präzisionstisches so verändert, dass der Fokus innerhalb der Probe liegt. Dazu wurden auf mehreren Positionen Testspektren gemessen

und die Position als Messposition gewählt, bei der innerhalb der Vorversuche die höchste Spektrenintensität ermittelt worden ist, die Probe aber nicht zerstört wurde. Da die Wärmeleitung des gläsernen Peltier-Elementes deutlich geringer ist, wurden die Proben der Aldehyd-Amid-Vernetzungsversuche mittels 1 °C/min. von $20 - 150\text{ °C}$ geheizt und eine Stunde bei der Einbrenntemperatur von 150 °C gehalten. Für die DMTA-Rheometer-Messungen wurden die Oszillationsrheometrie-Messparameter ($\gamma = 0,1\%$ und $\omega = 10\text{ rad/s}$), die im Rahmen der DMTA-Messungen verwendet worden sind, übernommen.

Nach den ersten Raman-Rheometer-Messungen konnte festgestellt werden, dass bei Temperaturen ab 100 °C die Spektrenintensität binnen weniger Einzelmessungen auf null abgenommen hat. Dieses Phänomen konnte teilweise durch horizontale Positionsänderungen des Lasers korrigiert werden, war aber häufig wiederkehrend. Durch die für die Vernetzung notwendige Verwendung von DMSO als Lösemittel traten ab etwa 100 °C Siedebölen auf, die aufgrund der oberen Rheometerplatte nicht entweichen konnten und während der Vernetzungsreaktion im Film eingeschlossen wurden.

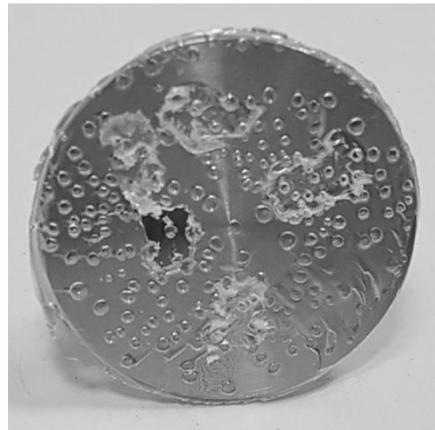


Abb. 15: Luftsinschlüsse bei Raman-Rheometer-Kopplung an der oberen Messplatte ($d = 25\text{ mm}$) des Einmal-Messsystems

Ist der Fokus des Raman-Lasers nun innerhalb einer Luftblase, nimmt die Spektrenintensität rapide ab bzw. geht gegen null. Verstärkt wird dieser Effekt durch das Nachregeln der Messspaltweite bei Evaporation des Lösemittels in den äußeren Bereichen der Messplatte, da der Laserfokus gegebenenfalls nicht mehr in der Probenmitte liegt.

Aus diesem Grund wurde die DMTA-Messung vorgezogen und mit einer neuen Probe die Vernetzung mittels Raman-Spektroskopie auf dem gläsernen Peltier-Element verfolgt, indem die Rheometerplatte etwa einen Zentimeter oberhalb der Probe fixiert worden ist und so während der Raman-Messung das Lösemittel evaporieren konnte und sich keine Luft innerhalb des Fokus befand. Für die temperaturabhängigen Raman-Messungen wurde eine Laserpower von 300 mW

und eine Integrationszeit von 3,8 Sekunden gewählt. Zudem wurden 20 Einzelspektren pro Messpunkt aufgenommen und aus diesen automatisch der Mittelwert gebildet und in der Software dargestellt. Schlussendlich wurde je 10 °C-Temperaturerhöhung sowie alle 10 Minuten bei der Endtemperatur von 150 °C manuell ein Messpunkt generiert und, falls erforderlich, die horizontale Laserposition geringfügig verändert. Die Spektren wurden nicht normiert oder basislinienkorrigiert und werden zusammen mit dem Lösemittelspektrum von DMSO in den Auswertungen dargestellt.

Die Raman-Rheometer-Kopplung eignete sich somit vorrangig zur Untersuchung von lösemittelfreien Systemen. Das gläserne, beheizbare Peltier-Element ermöglichte dennoch die temperaturabhängige Raman-Messung von lösemittelhaltigen Systemen.

3.5.2 Sol-Gel-Analyse

Die Sol-Gel-Analyse mittels Soxhlet-Apparatur ist ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung des vernetzten (Gel) und nicht vernetzten Anteils (Sol) eines Polymernetzwerkes (w_g und w_s), welche Rückschlüsse auf die Netzwerkdicke erlauben [68]. Des Weiteren kann mithilfe der Sol-Gel-Analyse geprüft werden, ob der Lackfilm nach dem Einbrennvorgang lediglich getrocknet, oder auch vernetzt ist – also chemische Bindungen zwischen den Vernetzungsprodukten ausgebildet worden sind [2, 173]. Dazu wird ein Gramm eingebrannter Polymerfilm in eine vorher gewogene Extraktionshülse verbracht und in die Soxhlet-Apparatur gegeben. Danach wird Lösemittel bis zur Siedetemperatur erhitzt. Dieses kondensiert, kühlt ab und läuft in die Extraktionszelle, in welcher sich der Polymerfilm befindet. Ab einem gewissen Höhenniveau bewirkt die Schwerkraft die Entleerung des Lösemittels der Extraktionszelle. Chemisch ungebundene Anteile des Polymers quellen nicht nur, sondern lösen sich und gelangen bei Entleerung in den Einhalskolben unterhalb der Extraktionszelle. Die gewählte Prüfzeit von 16 Stunden stellt sicher, dass in der Extraktionshülse lediglich der vernetzte Gel-Anteil der Probe verbleibt. Die Hülse wird samt Probe schonend bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet und der Gel-Anteil bestimmt. Zur Verifizierung wird zusätzlich das Lösemittel im Einhalskolben im Vakuum abdestilliert und der nun getrocknete Sol-Anteil ebenfalls ausgewogen. Damit aussagekräftige Werte für den Gel-Anteil gemessen werden können, wurde ein Lösemittel ausgewählt, welches die Vernetzungsprodukte gut und vollständig solvatisiert. Im Rahmen der Arbeit konnte für alle mittels Sol-Gel-Analyse charakterisierten Proben Methylethylketon (MEK) verwendet werden. In den Auswertungen wird der Mittelwert einer durchgeführten Doppelbestimmung angegeben.

3.6 Substrate, Applikation und Trocknung

Im Rahmen der Arbeit wurden vorrangig verzinkte Stahlbleche des Typs DX51D+Z sowie Aluminiumbleche des Typs Al99,5 verwendet, welche vor der Applikation der Beschichtungsstoffe mit einem alkalischen Reiniger entfettet und gereinigt worden sind. Dazu wurde ein Reinigungsbad aus 94,70 % deionisiertem Wasser, 5,00 % Bonderite C-AK 1773 als Reiniger sowie 0,30 % des zugehörigen Tauchtensids 1773 T von *Henkel* hergestellt. Das deionisierte Wasser wurde auf 50 °C erwärmt und im Anschluss unter Rühren Bonderite C-AK 1773 hinzugegeben und gelöst. Schlussendlich wurde das Tauchtensid zudosiert. Die Betriebstemperatur des Bads betrug 60 °C. Verzinkte Stahlbleche wurden für fünf Minuten in dem Reinigungsbad belassen, die Aluminiumbleche aufgrund der starken Basizität und der damit verbundenen Metallauflösung nur für etwa zehn Sekunden. Nach dem Reinigen wurden die Bleche gründlich mit deionisiertem Wasser abgewaschen, getrocknet und zügig beschichtet. Für die Pendeldämpfungsversuche wurde gemäß DIN EN ISO 1522 auf entfettete Glasplatten appliziert, für die Erstellung von freien Filmen für die DMA-Messungen auf Polycarbonatfolien oder Aluminiumbleche.

Die Applikation mithilfe eines Rakels ermöglicht es mit geringen Probemengen eine Vielzahl von Beschichtungen binnen kurzer Zeit herzustellen und wurde daher als Standard-Applikationsmethode ausgewählt. Da die erhaltene Schichtdicke bei der Rakelapplikation viskositätsabhängig ist, wurden jeweils Vorversuche durchgeführt, um die Rakelspaltweite zu ermitteln, bei welcher die Trockenschichtdicke nach Evaporation des Lösemittels 40 - 50 µm beträgt. Somit konnte sichergestellt werden, dass vergleichbare Trockenschichtdicken vorlagen.

Standardisierte Trocknungs- bzw. Einbrennbedingungen der Beschichtungen sind vornehmlich aus den Ergebnissen der DMTA- und der DSC-Messungen abgeleitet worden und werden in Abhängigkeit des Themengebietetes der Vernetzungsversuche tabellarisch dargestellt:

Tab. 4: Standardisierte Trocknungs- und Einbrennbedingungen in Abh. des Themengebietetes

Einbrennbedingungen	Temperatur	Zeit	Vortrocknen
Themengebiet	(°C)	(min.)	(°C / min.)
Oxazoline	180	30	/
Cycl. Carbonate	130	30	/
Aldehyd-Amid	140	30	/
Polyester	140	30	RT/10
Wässr. Dispersionen	140	30	70/10

Abweichende Aushärteparameter werden in den Auswertungen angegeben und gekennzeichnet.

4. Experimenteller Teil

4.1 Synthese der Vernetzungsbausteine

4.1.1 Synthese der Oxazolin-Strukturen

Nachfolgend wird erst eine allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 2-Oxazolinen aus verschiedenen Carbonsäuren angegeben. Danach folgen exemplarisch die Synthesevorschrift und die analytische Charakterisierung des Essigsäure-Oxazolins (2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol). Für weitere 2-Oxazoline werden in diesem Kapitel lediglich Reaktionsgleichung und die Legenden der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Charakterisierung angegeben. Anschließend wird die allgemeine Synthesevorschrift für die Trimerisierung der hydroxyfunktionellen Oxazoline mit dem HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 angegeben und exemplarisch die Synthese des Essigsäure-Oxazolin-Trimers inklusive Charakterisierung beschrieben. Ansatzberechnungen, Synthesevorschriften sowie IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der nicht in diesem Kapitel ausführlich vorgestellten Strukturen befinden sich im Anhang und sind chronologisch nach Strukturnummer geordnet.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung von 2-Oxazolinen aus 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol und einer Carbonsäure:

Reaktionsschema:

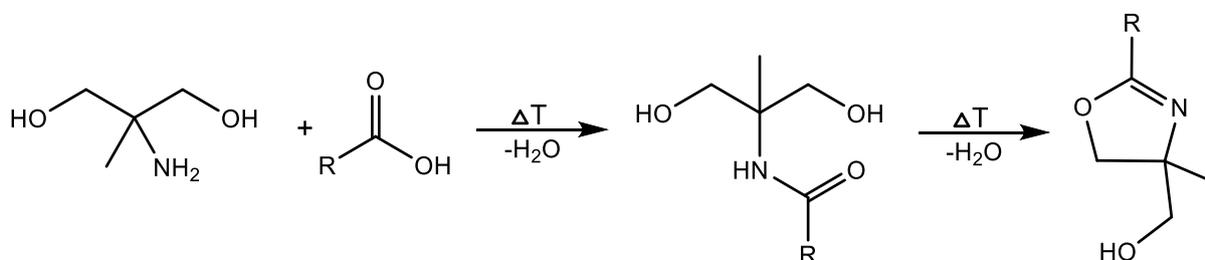


Abb. 16: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Darstellung von 2-Oxazolinen aus AMPD und Carbonsäuren [101, 174]

Ansatzberechnung:

Für die Darstellung des 2-Oxazolins wurden 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) und die Carbonsäure im äquimolaren Verhältnis (jeweils 0,5 mol) eingewogen und mit Xylol beziehungsweise Mesitylen als Schlepplmittel überschichtet.

Tab. 5: Syntheseübersicht der hydroxy-funktionellen 2-Oxazoline

	Essigsäure- Oxazolin (1)	Isobuttersäure- Oxazolin (2)	Benzoessäure- Oxazolin (3)	Propionsäure- Oxazolin (4)
Einwaage AMPD (g)	52,57	52,57	52,57	52,57
Einwaage Carbonsäure (g)	30,03	44,06	61,06	37,04
Schleppmittel	Xylol	Xylol	Mesitylen	Xylol
Theo. Wassermenge (g)	18,02	18,02	18,02	18,02
Reaktionstemperatur (°C)	110/150	120/160	120/170	110/140
Reaktionszeit (h)	6-8	8-10	15	8

Reaktionsdurchführung:

Die entsprechende Carbonsäure und das 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) wurden in einen Zweihalskolben mit Wasserabscheider, welcher zuvor mit Stickstoff gespült worden ist, eingewogen. Danach wurde das Eduktgemisch mit Xylol beziehungsweise Mesitylen überschichtet, sodass der Reaktionskolben etwa zur Hälfte gefüllt war. Das Gemisch wurde langsam auf die erste der beiden angegebenen Reaktionstemperaturen erhitzt, sodass das AMPD beziehungsweise die Benzoessäure schmolzen und die Amidbildung als erster Reaktionsschritt ablaufen konnte. Dafür wurde eine geringere Reaktionstemperatur gewählt, da die Siedepunkte der Carbonsäuren bei der höheren Temperatur teilweise deutlich überschritten worden sind, sodass die Säuren ebenfalls abgeschieden werden und nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung standen. Erst nach der Amidbildung wurde das Reaktionsgemisch für den Ringschluss auf die zweite Temperatur erhöht und die Reaktion bei dieser Temperatur fortgeführt, bis die theoretische Wassermenge abgeschieden worden ist. Danach wurde zuerst das Schleppmittel und nachfolgend das Oxazolin im Vakuum abdestilliert. Im Falle des Benzoessäure-Oxazolins wurde das Mesitylen abdekantiert und das beim Abkühlen ausgefällte Oxazolin zwei Mal in Ethylacetat umkristallisiert. Die erhaltenen Produkte wurden mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert und bis zur Verwendung kühl und trocken gelagert.

Struktur 1: 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol (Essigsäure-Oxazolin)

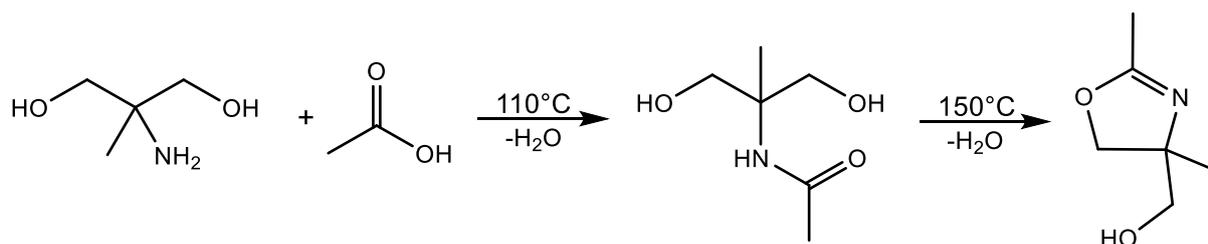


Abb. 17: 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol (Essigsäure-Oxazolin) 1 aus AMPD und HAc

Ansatzberechnung:

Die Synthese von 2-Oxazolin **1** erfolgte durch äquimolaren Einsatz von 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) und Essigsäure (HAc) und mithilfe von Xylol als Schleppmittel.

Tab. 6: Ansatzberechnung zur Synthese von **1** aus AMPD und HAc

	AMPD	HAc	H ₂ O	HAc-Oxazolin (1)
Molekulargewicht (g/mol)	105,13	60,05	18,02	129,16
Stoffmenge (mol)	0,5	0,5	1	0,5
Einwaage/theo. Auswaage (g)	52,57	30,03	18,02	64,58

Beispielansatz:

52,57 g 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD)

30,03 g Essigsäure (HAc)

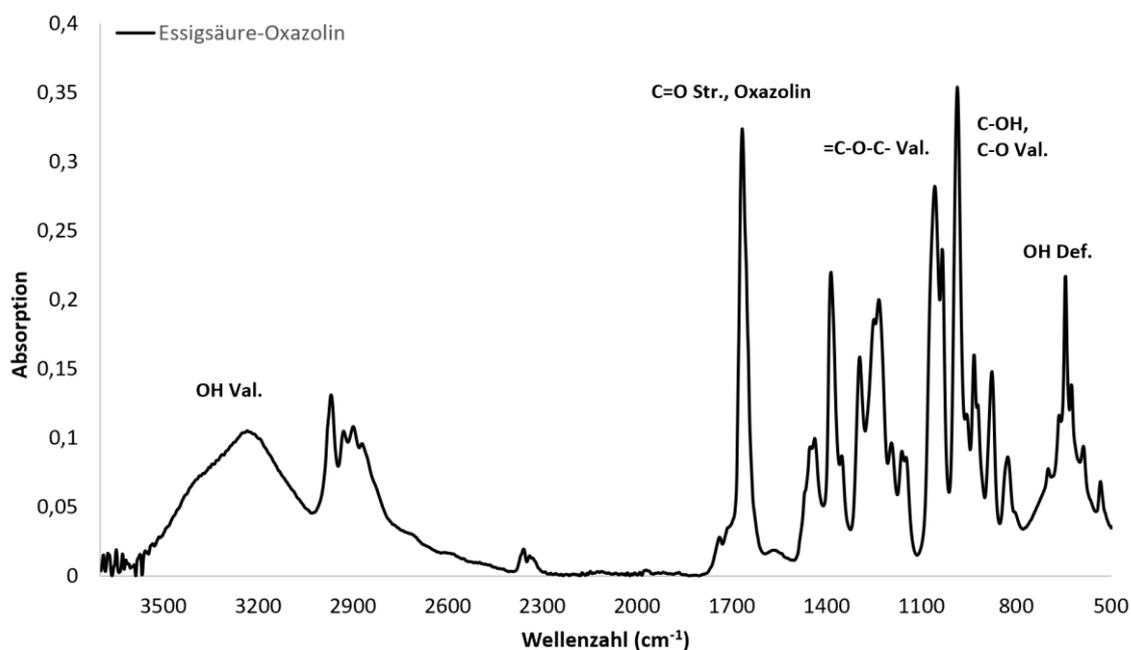
82,60 g

Zugabe von Xylol als Schleppmittel

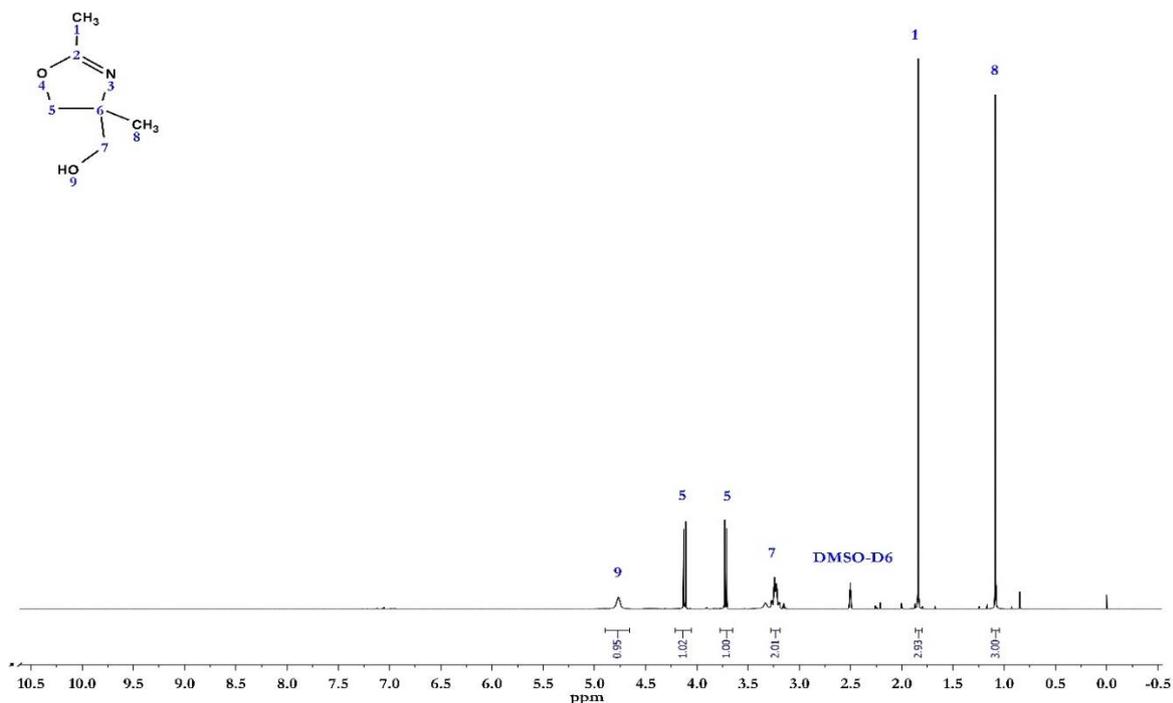
Reaktionsdurchführung:

Die Essigsäure und das 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) wurden in einen Zweihalskolben mit Wasserabscheider, welcher zuvor mit Stickstoff geflutet worden ist, eingewogen. Danach wurde das Eduktgemisch mit Xylol überschichtet, sodass der Reaktionskolben etwa zur Hälfte gefüllt war. Das Gemisch wurde langsam auf 110 °C erwärmt, sodass das AMPD geschmolzen ist und sich eine klare Phase bildete. Diese Temperatur wurde für etwa zwei Stunden gehalten, bis die Amidbildung des ersten Reaktionsschrittes nahezu abgeschlossen war. Dieses Vorgehen minimierte die abgeschiedene Menge Essigsäure, da zum Ringschluss eine Temperatur deutlich über dem Siedepunkt von Essigsäure nötig war. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde die Temperatur auf 150 °C erhöht und für 6-8 Stunden bis zum Erreichen der theoretisch abzuscheidenden Wassermenge gehalten. Das Schleppmittel Xylol wurde in Folge abdestilliert. Die Produktdestillation wurde bei ca. 130 °C und 20 mbar durchgeführt. Die Reaktionsausbeute betrug durchschnittlich rund 93 %. Die Charakterisierung des Essigsäure-Oxazolins **1** erfolgte mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie.

Charakterisierung:

Abb. 18: IR-Spektrum von 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol (Essigsäure-Oxazolin) **1**, 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3223 (OH Val.), 2968 (CH_3 Str.), 2930 (CH_2 Str.), 2869 (CH_3 Str.), 1668 (C=N Def. Oxazolin), 1438 (OH Def.), 1388 (CH_2 Wag.), 1238 (CH_2 Tw.), 1050 (=C–O–C Val.), 1020 (C–OH, C–O Val.), 987 (CH_3 Rock.), 640 (OH Def.) [175, 176, 177].

Abb. 19: ^1H -NMR von 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol (Essigsäure-Oxazolin) **1**

^1H -NMR: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,09 (3H, s, **8**); 1,84 (2H, s, **1**), 2,01 (2H, dd, $J = 10,7$ Hz, **7**); 3,72 (1H, s, **5**); 4,12 (1H, s, **5**); 4,77 (1H, t, **9**) [73, 175].

Struktur 2: (2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol
(Isobuttersäure-Oxazolin)

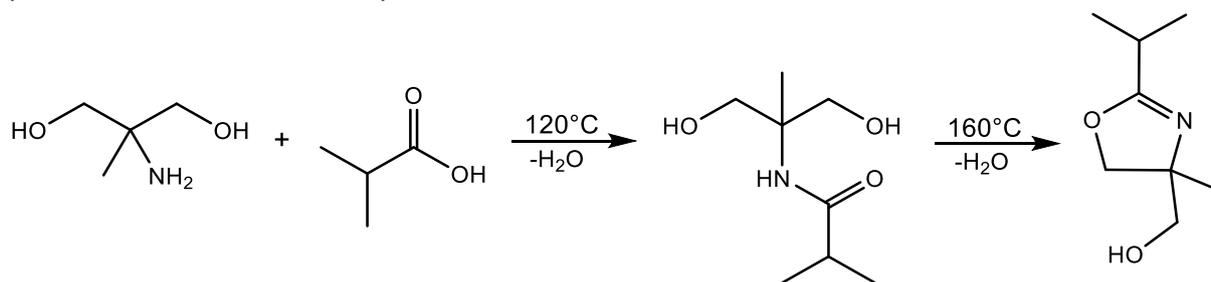
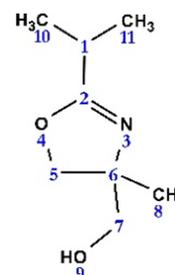


Abb. 20: (2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Isobuttersäure-Oxazolin) **2** aus AMPD und Isobuttersäure

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3260 (OH Val.), 2970 (CH_3 Str.), 2930 (CH_2 Str.), 2892 (CH_3 Str.), 1659 (C=N Def. Oxazolin), 1463 (CH_3 Str.), 1457 (OH Def.), 1385 (CH_2 Wag.), 1050 (C–OH, C–O Val.), 987, 958 (CH_3 Rock.) [175, 175, 176].

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,07 (3H, s, **8**); 1,09 (6H, d, $J = 1,2$ Hz, **10, 11**); 3,23 (2H, d, $J = 5,1$ Hz, **7**); 3,71 (1H, s, **5**); 4,12 (1H, s, **5**); 4,72 (1H, t, $J = 5,6$ Hz, **9**)



Die Ansatzberechnung inklusive Beispielansatz, Reaktionsdurchführung sowie IR- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isobuttersäure-Oxazolins **2** befinden sich im Anhang (Strukturnummer 2).

Struktur 3: (4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol
(Benzoessäure-Oxazolin)

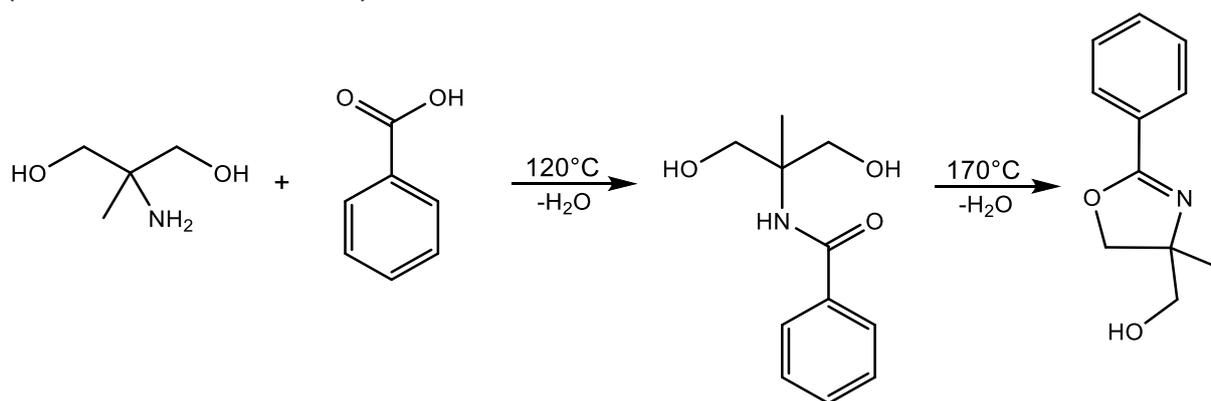
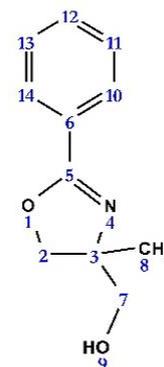


Abb. 21: (4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Benzoessäure-Oxazolin) **3** aus AMPD und Benzoessäure

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3170 (OH Val.) 3100 (=CH Str.), 2969 (CH_3 Str.), 2892 (CH_2 Str.), 2858 (CH_3 Str.), 1640 (C=N Def. Oxazolin), 1623, 1575 (C=C conj. aromat.), 1452 (OH Def.), 1357 (CH_2 Wag.), 1060 (C–OH, C–O Val.), 1034 (=C–O–C Val.), 987 (CH_3 Rock.), 696 (C–H Str. aromat.) [175, 176].

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,22 (3H, s, **8**); 3,38 (2H, qd, $J = 6,2$ Hz, **7**); 3,98 (1H, s, **2**); 4,38 (1H, s, **2**); 4,89 (1H, t, $J = 5,8$ Hz, **9**); 7,46 (2H, tt, $J = 8,3$ Hz, $J = 6,7$ Hz, **11**, **13**); 7,53 (1H, tt, $J = 1,3$ Hz, $J = 3,7$ Hz, **12**); 7,85 (2H, dt, $J = 1,6$ Hz, $J = 7,0$ Hz, **10**, **14**)



Die Ansatzberechnung inklusive Beispiellansatz, Reaktionsdurchführung sowie IR- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Benzoesäure-Oxazolins **3** befinden sich im Anhang (Strukturnummer 3).

Struktur 4: (2-Ethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Propionsäure-Oxazolin)

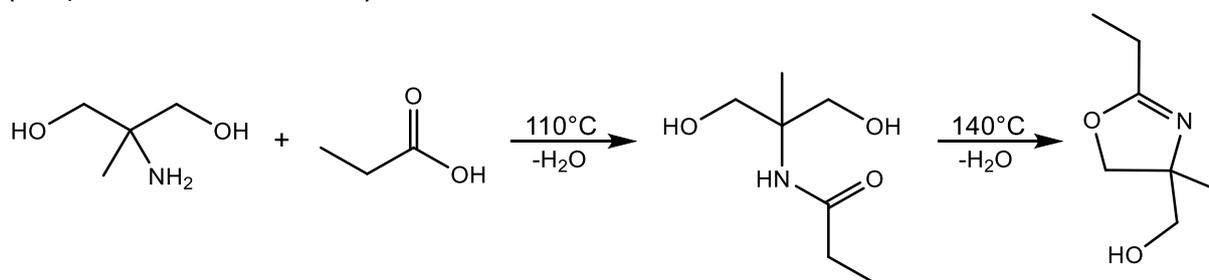
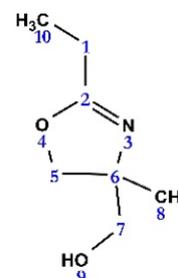


Abb. 22: (2-Ethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Propionsäure-Oxazolin) **4** aus AMPD und Propionsäure

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3220 (OH Val.), 2966 (CH_3 Str.), 2928 (CH_2 Str.), 2889 (CH_3 Str.), 1659 (C=N Def. Oxazolin), 1452 (OH Def.), 1388 (CH_2 Wag.), 1052 (C–OH, C–O Val.), 1002 (=C–O–C Val.), 959 (CH_3 Rock.), 825 (CH Biege.) [175, 176, 177].

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,05 (3H, t, $J = 8,8$ Hz, **10**); 1,10 (3H, s, **8**); 2,17 (2H, q, $J = 7,7$ Hz, **1**); 3,25 (2H, d, $J = 4,0$ Hz, **7**); 3,72 (2H, s, **5**); 4,12 (2H, s, **5**); 4,74 (1H, t, $J = 6,1$ Hz, **9**)



Die Ansatzberechnung inklusive Beispiellansatz, Reaktionsdurchführung sowie IR- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Propionsäure-Oxazolins **4** befinden sich im Anhang (Strukturnummer 4).

Struktur 5: (2-Methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Serinol-Oxazolin)

Das (2-Methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol **5** wurde analog zum Essigsäure-Oxazolin **1** durch Substitution des AMPDs durch Serinol dargestellt.

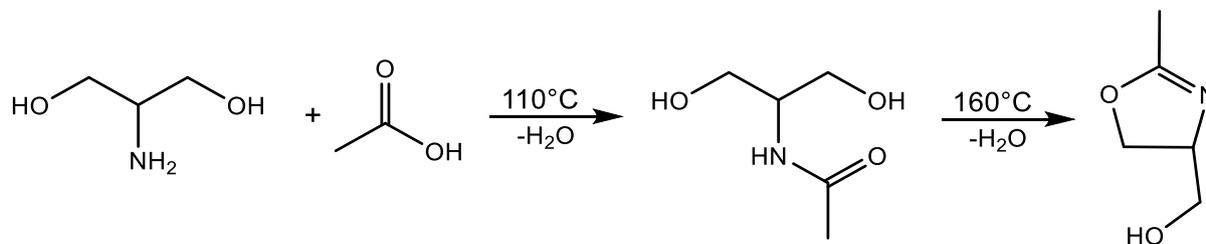


Abb. 23: (2-Methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol **5** aus Serinol und Essigsäure

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3220 (OH Val.), 2966 (CH_3 Str.), 2928 (CH_2 Str.), 2889 (CH_3 Str.), 1660 ($\text{C}=\text{O}$ Str.), 1525 Amid II ($\text{NH}-\text{COO}$ und NH Biege.), 1460 (CH_2 Def., $\text{C}-\text{N}$ Def.), 1240 Amid II ($\text{C}-\text{N}$ Def.), 1052 ($\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$ Val.) [175, 176].

Die Ansatzberechnung inklusive Beispielansatz, Reaktionsdurchführung sowie das IR-Spektrum des Serinol-Oxazolins **5** befindet sich im Anhang.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Trimerisierung von hydroxyfunktionellen 2-Oxazolinen mit Hexamethylen-diisocyanat-Trimer Desmodur® ultra N 3600:

Reaktionsschema:

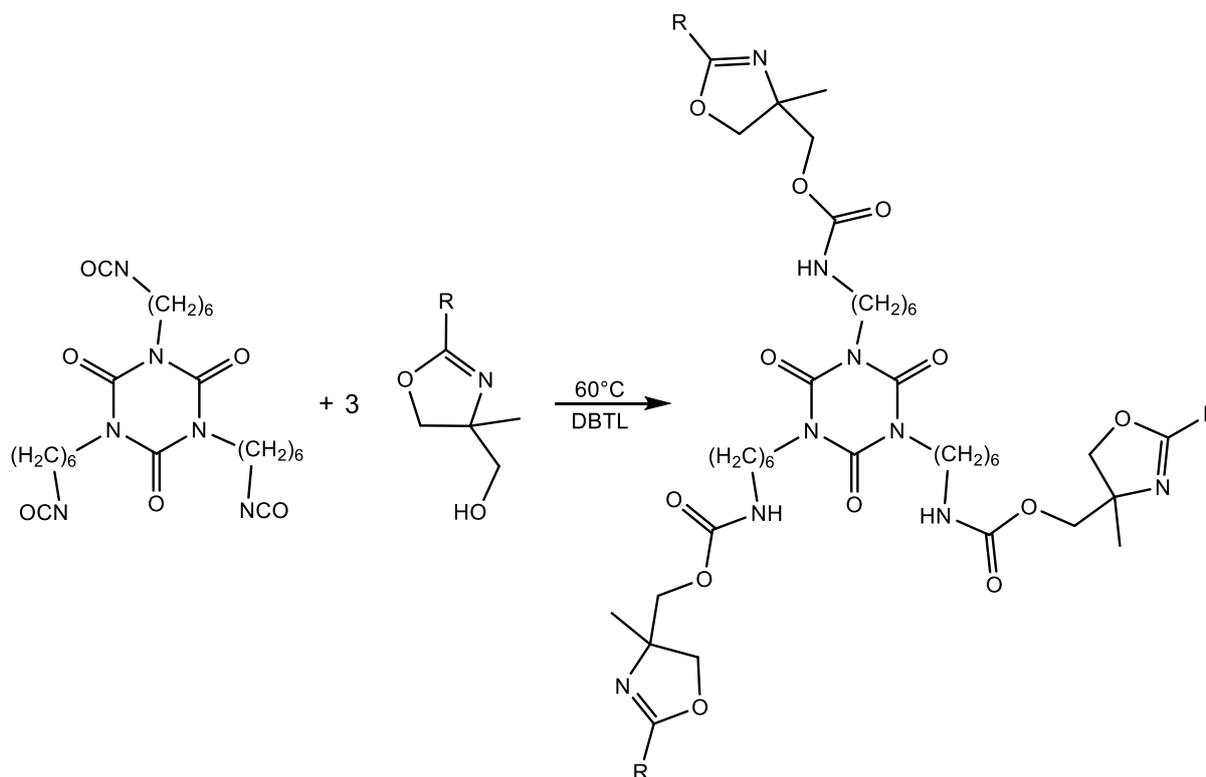


Abb. 24: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Trimerisierung von hydroxyfunktionellen 2-Oxazolinen mit HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

2-Oxazolin-Komponente: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht

Die Umsetzung zum cyclischen Oxazolin-HDI-Trimer-Addukt erfolgte äquimolar und 75 %ig in Methylethylketon (MEK) bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Tab. 7: Syntheseübersicht der Trimerisierung von hydroxyfunktionellen 2-Oxazoline mit HDI-Trimer

	Essigsäure- Oxazolin- Trimer (6)	Isobuttersäure- Oxazolin- Trimer (7)	Benzoessäure- Oxazolin- Trimer (8)	Propionsäure- Oxazolin- Trimer (9)
Einwaage Oxazolin (g)	13,83	15,43	16,24	14,20
Einwaage HDI-Trimer (g)	19,50	17,90	17,09	18,71
Einwaage MEK (g)	16,67	16,67	16,67	16,67
Einwaage DBTL-Lsg. (g)	0,33	0,33	0,33	0,33
Reaktionszeit (h)	8	10	12	10

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden das Lösemittel und das Oxazolin eingewogen und gegebenenfalls gelöst. Danach wurde das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet wird, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug 8-12 Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehen der Urethan- und Amidbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) konnte mit geringen Mengen Methanol gequenchet werden.

Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel bis zur Verwendung gelagert.

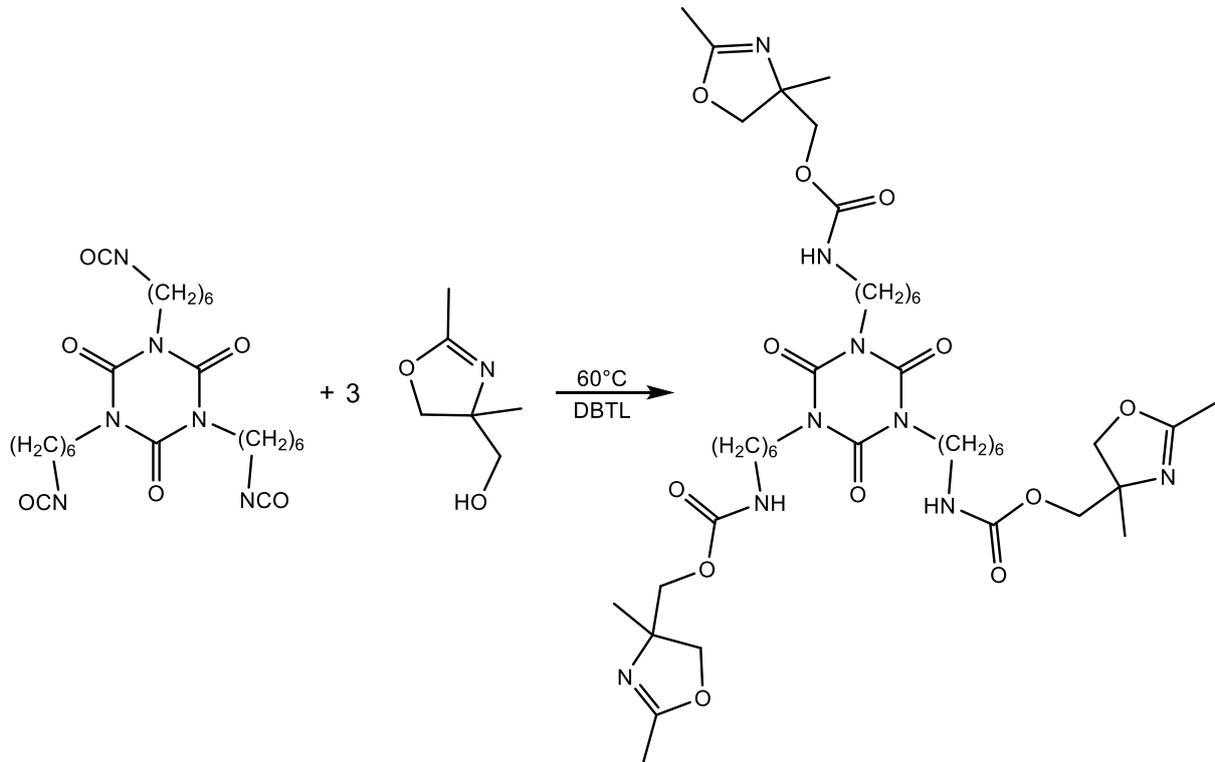
Struktur 6: Essigsäure-Oxazolin-HDI-Trimer-Addukt (Essigsäure-Oxazolin-Trimer)

Abb. 25: Trimerisierung des Essigsäure-Oxazolins **1** mit HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600 zu Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur® ultra N 3600 vorlag.

Desmodur® ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Essigsäure-Oxazolin **1**: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 129,16 g/mol OH

Somit sind 1,41 g Desmodur® ultra N 3600 und 1,00 g Essigsäure-Oxazolin **1** für die äquimolare Umsetzung zum cyclischen Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6** nötig. Die Reaktion erfolgte 75 %ig in Methylethylketon (MEK). Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

13,83 g Essigsäure-Oxazolin **1**

16,34 g Methylethylketon

19,50 g Desmodur® ultra N 3600

0,33 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

50,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden das Lösemittel und das Essigsäure-Oxazolin **1** eingewogen. Danach wurde das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Anschließend wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug etwa 8 Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehen der Urethan- und Amidbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt < 2 %) ist mit geringen Mengen Methanol gequenchet worden.

Charakterisierung:

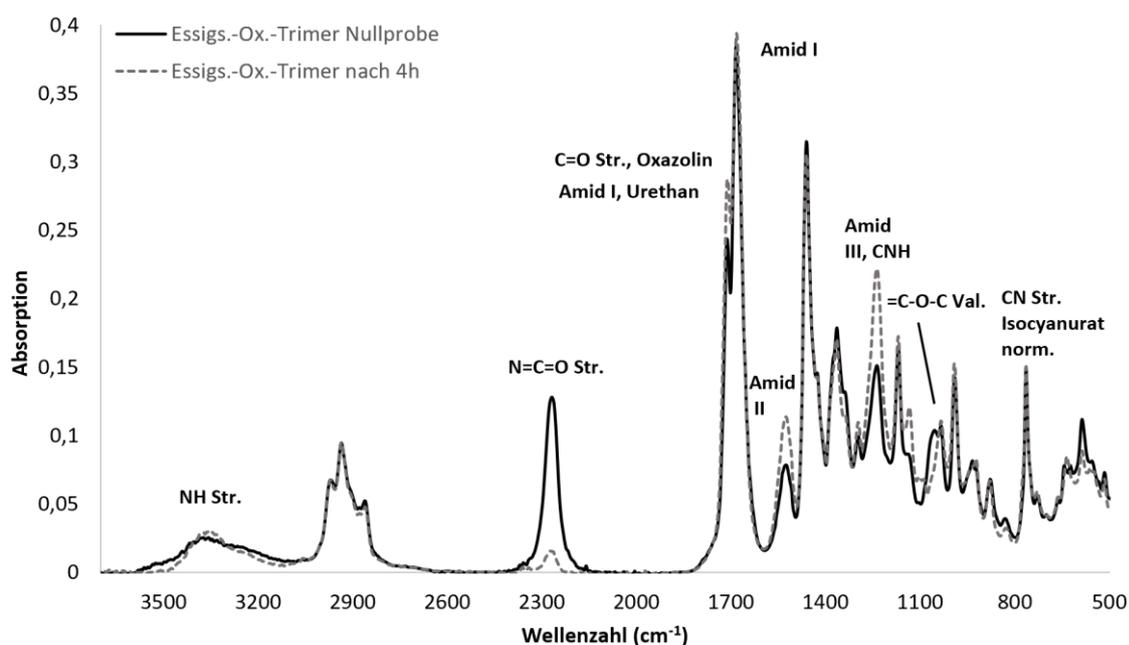


Abb. 26: IR-Spektrum von Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3352 (NH-COO und NH Str.), 2974 (CH_3 Str.), 2937 (CH_2 Str.), 2904 (CH_x Str.), 2862 (CH_3 Str.), 1712 Amid I (C=O, Urethan), 1683 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1525 (NH-COO und NH Biege.), 1462 (CH_2 Def.), 1365, 1238 (CH_2 Tw.), 1038 (=C-O-C Val.), 991 (CH_3 Rock.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.), 729 (CH_2 Rock.) [133, 175, 176].

Struktur 7: Isobuttersäure-Oxazolin-HDI-Trimer-Addukt (Isobuttersäure-Oxazolin-Trimer)

Reaktionsschema, Ansatzberechnung inklusive Beispiellansatz sowie die Reaktionsdurchführung und das IR-Spektrum von **7** sind im Anhang dargestellt.

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3372 (NH–COO und NH Str.), 2971 (CH_3 Str.), 2935 (CH_2 Str.), 2880 (CH_3 Str.), 2277 (N=C=O Str.), 1710 Amid I (C=O, Urethan), 1688 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1530 (NH–COO und NH Biege.), 1460 (CH_3 Def. asym.), 1365 (CH_2 Tw.), 1242 (C–O–C, Urethan), 1170 (=C–O–C Val.), 764 (C–N Str., Isocyanurat, norm.) [133, 175, 176].

Struktur 8: Benzoessäure-Oxazolin-HDI-Trimer-Addukt (Benzoessäure-Oxazolin-Trimer)

Reaktionsschema, Ansatzberechnung inklusive Beispiellansatz sowie die Reaktionsdurchführung und das IR-Spektrum von **8** sind im Anhang dargestellt.

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3380 (NH–COO und NH Str.), 2977 (CH_3 Str.), 2933 (CH_2 Str.), 2880 (CH_3 Str.), 2275 (N=C=O Str.), 1714 Amid I (C=O, Urethan), 1688 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1650, 1577 (C=C conj. arom.), 1530 (NH–COO und NH Biege.), 1460 (CH_3 Def. asym.), 1242 (C–O–C, Urethan), 1165 (=C–O–C Val.), 765 (C–N Str., Isocyanurat, norm.), 700 (CH arom. Wag.) [133, 175, 176].

Struktur 9: Propionsäure-Oxazolin-HDI-Trimer-Addukt (Propionsäure-Oxazolin-Trimer)

Reaktionsschema, Ansatzberechnung inklusive Beispiellansatz sowie die Reaktionsdurchführung und das IR-Spektrum von **9** sind im Anhang dargestellt.

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3370 (NH–COO und NH Str.), 2979 (CH_3 Str.), 2943 (CH_2 Str.), 2880 (CH_3 Str.), 2274 (N=C=O Str.), 1712 Amid I (C=O, Urethan), 1688 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1535 (NH–COO und NH Biege.), 1460 (CH_3 Def. asym.), 1365 (CH_2 Tw.), 1244 (C–O–C, Urethan), 1171 (=C–O–C Val.), 765 (C–N Str., Isocyanurat, norm.) [133, 175, 176].

4.1.2 Synthese der Strukturen für die Aldehyd-Amid-Vernetzung

Zur Durchführung der Vernetzungsversuche wurden polyfunktionelle Aldehyd- und Amid-Bausteine benötigt, welche im Vorfeld synthetisiert und charakterisiert worden sind. Das 4-Hydroxymethylbenzaldehyd wurde aufgrund des hohen Beschaffungspreises in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Loim und Kelbyschewa [178] selbst synthetisiert. Der Kohlensäure-di-(5-formylfurfuryl)ester (HMF-Dimer) wurde im Rahmen des „FHProfUnt“-Projektes im Biochemie-Bereich der Hochschule Niederrhein von Frau Seithümmer enzymatisch synthetisiert, wird aber aus Gründen der Vollständigkeit ebenfalls in dieser Arbeit gezeigt, da es als Vernetzungskomponente eingesetzt worden ist. Zur Trimerisierung der hydroxyfunktionellen Aldehyde wurde das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) Desmodur[®] ultra N 3600 verwendet. Die Urethanbildungsreaktion wird erst als allgemeine Reaktionsvorschrift für die Trimerisierung von Vanillin, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd (HMBA), 4-Hydroxybenzaldehyd (HBA), Methanol (MeOH) und Salicylaldehyd (SA) angegeben.

Danach folgt beispielhaft die Synthesevorschrift inklusive IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Charakterisierung des Vanillin-Trimers. Die Reaktionsschemata der Reaktionen weiterer Aldehyde und von Methanol mit dem HDI-Trimer befinden sich mit Ansatzberechnung, Reaktionsdurchführung und IR- sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Anhang (Strukturnummern 12-17). Des Weiteren werden ein Verfahren für die Umsetzung von Ammoniak mit HDI-Trimer zum NH_3 -Trimer sowie eine Modifizierung des NH_3 -Trimers mit Methoxypolyethylenglykol 350 zur Erhöhung der Solvatisierbarkeit vorgestellt und die erhaltenen Produkte spektroskopisch untersucht.

Struktur 10: 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd (HMBA)

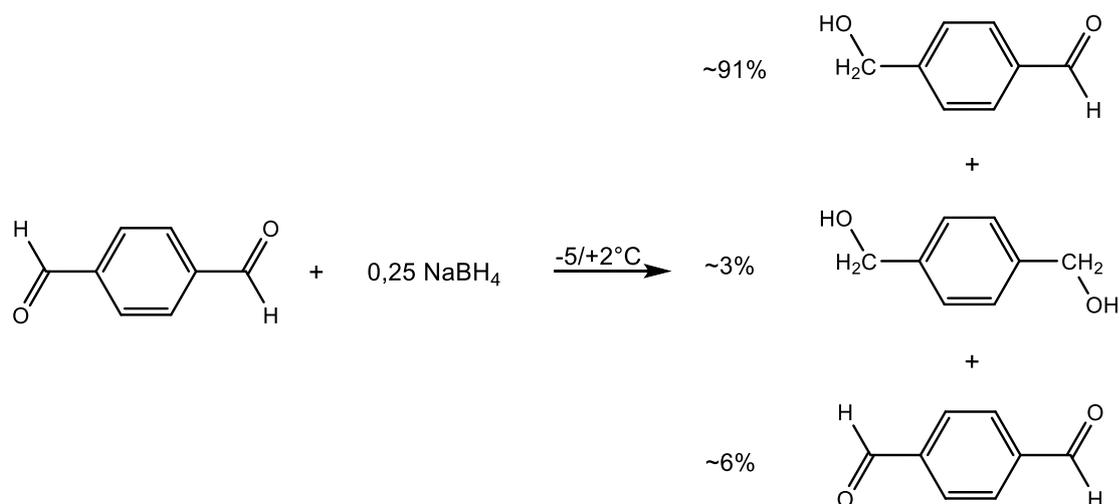


Abb. 27: Synthese von 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd (HMBA) **10** durch teilweise Reduktion von Terephthalaldehyd mit Natriumborhydrid gemäß [178]

Ansatzberechnung:

Für die teilweise Reduktion von Terephthalaldehyd zu 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd **10** wurden pro Mol Terephthalaldehyd ein Viertel Mol Natriumborhydrid benötigt.

Tab. 8: Ansatzberechnung zur Synthese von **10** aus Terephthalaldehyd und Natriumborhydrid

	Terephthalaldehyd	NaBH_4	HMBA (6)
Molekulargewicht (g/mol)	134,19	37,83	136,15
Stoffmenge (mol)	0,447	0,112	0,447
Einwaage/ theo. Auswaage (g)	60,00	4,23	60,90

Beispielansatz:

710,00 g (750 ml) Ethanol
 890,00 g (1050 ml) Tetrahydrofuran
 60,00 g Terephthalaldehyd
 4,23 g Natriumborhydrid
 1664,23 g
 Neutralisation mit ca. 50 ml Salzsäure (2 N), Aufarbeitung des Produktes

Reaktionsdurchführung:

Für die Reaktion wurde ein 5 Liter Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Destillationsbrücke, Stickstoffspülung und Thermometer verwendet. Die Reaktion fand in einer Mischung aus 40% Ethanol und 60% Tetrahydrofuran bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt, sodass zur Kühlung des Vierhalskolben zuvor eine große Menge Natriumchlorid-Eiswasser-Kältemischung (ca. 20 kg) hergestellt worden ist. Ethanol, Tetrahydrofuran und Terephthalaldehyd wurden eingewogen und unter Rühren auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert. Nach Schaffung der Stickstoff-Inertgasatmosphäre wurde das Natriumborhydrid portionsweise binnen 30 Minuten zu dem Reaktionsgemisch bei starkem Rühren hinzugegeben. Danach wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf ca. $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und diese Temperatur für sechs Stunden gehalten.

Das erhaltene Produktgemisch wurde mit zwei molarer Salzsäure bis $\text{pH} = 5$ neutralisiert (ca. 50 mL) und die Lösemittel Ethanol und Tetrahydrofuran nachfolgend mittels Kapillardestillation bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ schonend abdestilliert. Dazu wurde die Destillationsbrücke mit Eiswasser gekühlt, sodass eine höhere Temperaturdifferenz vorhanden war und die Lösemittelkondensation erhöht worden ist. Das verbleibende Produktgemisch wurde mittels Scheidetrichter zwei Mal mit deionisiertem Wasser gewaschen und die organischen Reste mit Ethylacetat extrahiert und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Daraufhin erfolgte eine Filtration und eine weitere Kapillardestillation ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 35 mbar), um das Ethylacetat zu entfernen. Das Produkt wurde in Eiswasserkälte drei Mal auskristallisiert und die Kristalle mit gekühltem Petrolether (Siedebereich: $40 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) mehrfach gewaschen. Die erhaltenen, leicht gelblichen HMBA-Kristalle wurden über Nacht bei Raumtemperatur und 20 mbar in einem Vakuumtrockenschrank gelagert. Bis zur Verwendung wurde das Produkt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiefgefroren gelagert. Die Ausbeute betrug nach Aufreinigung 65,3 %.

Die Charakterisierung des 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyds (HMBA) **10** erfolgte mittels Schmelzpunkt, Dünnschichtchromatographie sowie IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Der Schmelzpunkt des Referenzproduktes von BLDpharm betrug $T_m = 42,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, das im Rahmen der Arbeit synthetisierte Produkt wies einen Schmelzpunkt von $T_m = 43,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf.

Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Ethylacetat / n-Hexan (2:1) als Laufmittelmischung vergleichend zum Edukt und Referenzprodukt durchgeführt. Abbildung 28 wurde als Foto unter UV-Licht aufgenommen und wird in Graustufen dargestellt:

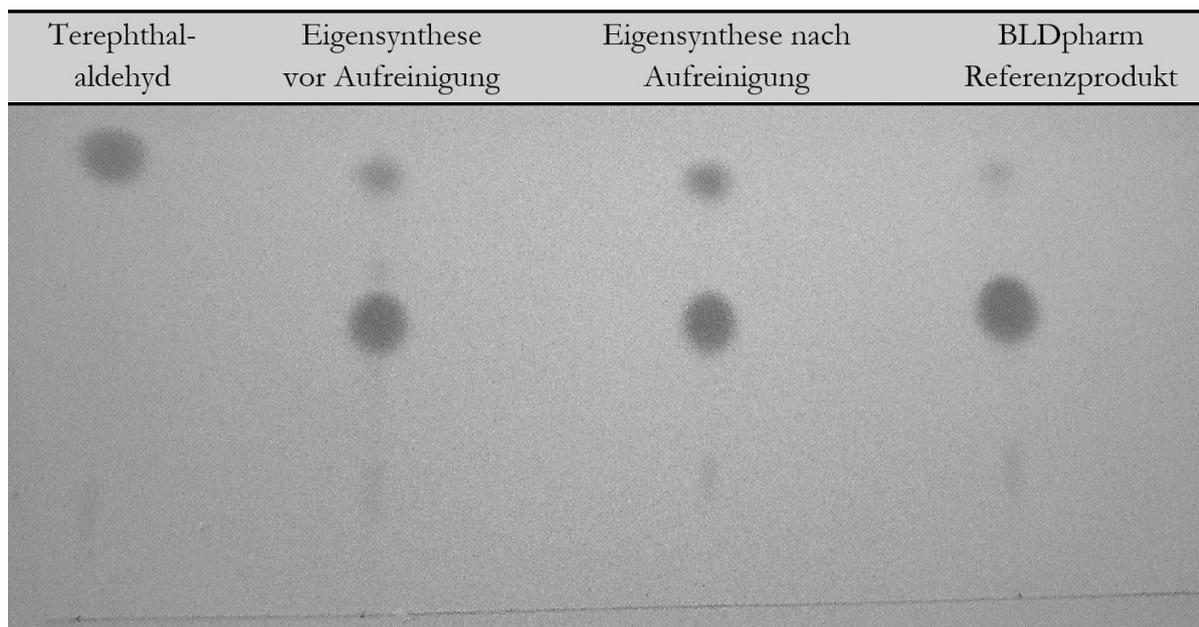


Abb. 28: DC mit Ethylacetat : n-Hexan (2:1) als Laufmittel; von links nach rechts: Terephthalaldehyd, Eigensynthese vor Aufreinigung, Eigensynthese nach Aufreinigung und BLDpharm Referenzprodukt

Es zeigt sich, dass der Edukt-Spot des gewaschenen Produktes stärker ausgeprägt ist als bei dem chromatographisch gereinigten Referenzprodukt. Da das Terephthalaldehyd als Dialdehyd sich für die Vernetzungsversuche nicht nachteilig auswirkt, wurde auf die aufwendige säulenchromatografische Aufreinigung einer großen Produktmenge verzichtet und die genaue Produktzusammensetzung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (vgl. Abb. 30) ermittelt und bei der Trimerisierungsreaktion berücksichtigt.

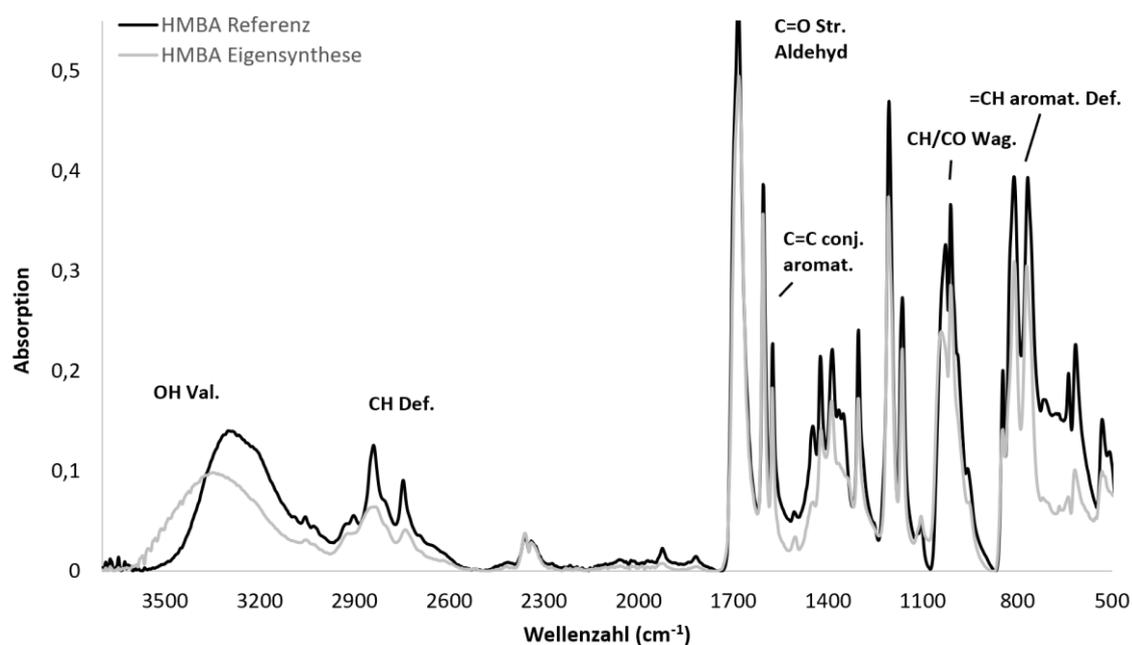


Abb. 29: IR-Spektrum von 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd (HMBA) **10** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3350 (OH Val.), 2830, 2740 (CH Str. Aldehyd), 1685 (C=O Aldehyd), 1608, 1577 (C=C conj. aromat.), 1430 (CH Def. Aldehyd), 1299 (C-O Str.), 1010 (CH/CO Wag.), 809 (=CH aromat. Def.) [176, 179].

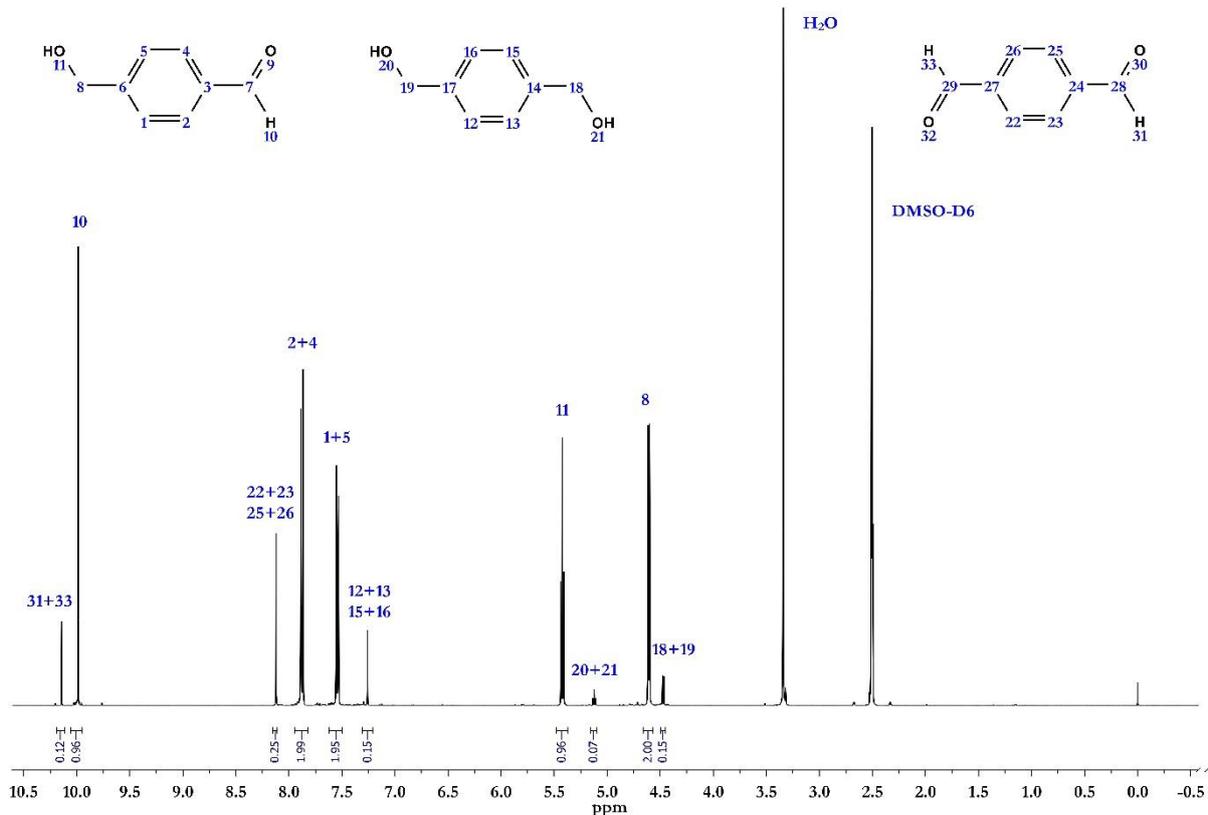


Abb. 30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Produkte der HMBA-Synthese

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO , δ in ppm): 4,61 (2H, d, $J = 5,7$ Hz, **8**); 7,54 (2H, d, $J = 7,54$ Hz, **1**, **5**); 7,88 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, **2**, **4**); 9,99 (1H, s, **10**)

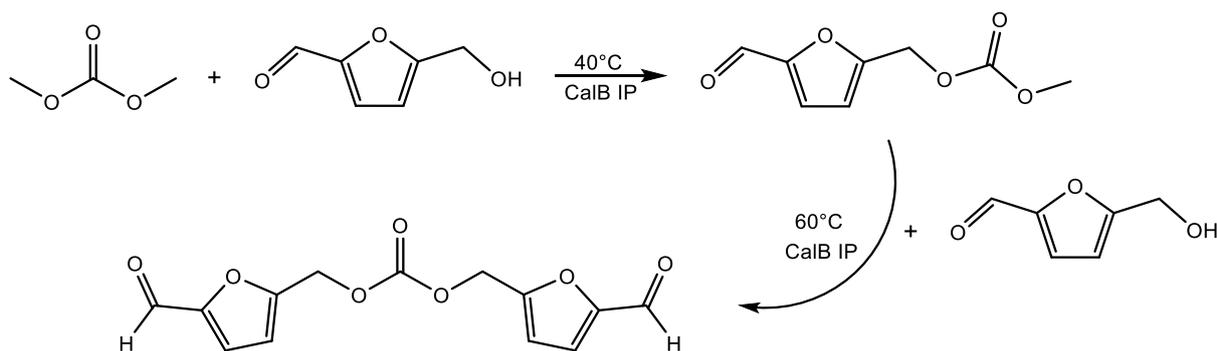
HMBA-Nebenprodukt 1,4-Benzoldimethanol:

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO , δ in ppm): 4,49 (4H, d, $J = 5,8$ Hz, **18**, **19**); 5,13 (1H, t, $J = 5,8$ Hz, **20**, **21**); 7,30 (4H, d, **12**, **13**, **15**, **16**)

HMBA-Nebenprodukt (Edukt) Terephthalaldehyd:

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO , δ in ppm): 8,12 (4H, d, **22**, **23**, **25**, **26**); 10,14 (2H, s, **31**, **33**)

Zusammensetzung gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Auswertung: 91,10 % HMBA, 5,76 % 1,4-Benzoldimethanol und 3,11 % Terephthalaldehyd.

Struktur 11: 4 Kohlenäure-di-(5-formylfurfuryl)ester (HMF-Dimer)Abb. 31: Synthese von **11** durch enzymat. Umsetzung von Kohlenäure und HMF (von J. Seithümmer)**Ansatzberechnung:**

Ansatzberechnung erfolgte über das Molekulargewicht des 5-Hydroxymethylfurfurals.

5-Hydroxymethylfurfural: Molekulargewicht = 126,1 g/mol

Dimethylcarbonat: Molekulargewicht = 90,08 g/mol

Für den ersten Reaktionsschritt waren somit 0,5 g 5-Hydroxymethylfurfural und 0,36 g Dimethylcarbonat für die äquimolare Umsetzung notwendig. Dimethylcarbonat diente gleichzeitig als Lösungsmittel und wurde daher im Überschuss zugesetzt. Die Katalyse erfolgte mit 100 % CalB Immo Plus (CalB IP). Für den zweiten Reaktionsschritt wurden dem 5-Methoxycarbonyl-Hydroxymethylfurfural-Ester im 1,5-fachen Überschuss 5-Hydroxymethylfurfural zugegeben. Die Katalyse erfolgte mit 40 % CalB Immo Plus.

Beispielansatz:**1. Stufe:**

0,50 g 5-Hydroxymethylfurfural
 32,10 g Dimethylcarbonat
 2,50 g Molekularsieb (4 Å)
 0,50 g CalB Immo Plus
 35,60 g

2. Stufe:

0,74 g 5-Methoxycarbonyl-Hydroxymethylfurfural-Ester
 1,10 g HMF (aufgeteilt in 0,74 g und 0,36 g)
 0,30 g CalB Immo Plus (aufgeteilt in 2x 0,15 g)
 2,14 g

Reaktionsdurchführung:

Für den ersten Reaktionsschritt wurden in einem 50 mL Reaktionsgefäß 5-Hydroxymethylfurfural, Molekularsieb und CalB Immo Plus bei Raumtemperatur eingewogen. Das Dimethylcarbonat wurde hinzugegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Die Probe wurde unter stetigem Schütteln (800 rpm) auf 40 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug etwa 24 Stunden. Die Produktbildung wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Das Molekularsieb und CalB Immo Plus wurden bei Raumtemperatur abfiltriert. Das Dimethylcarbonat wurde bei 130 mbar und 60 °C abdestilliert.

Für den zweiten Reaktionsschritt wurden in einem Einhalskolben 5-Methoxycarbonyl-Hydroxymethylfurfural-Ester, 5-Hydroxymethylfurfural und CalB Immo Plus bei Raumtemperatur eingewogen und das 5-Hydroxymethylfurfural unter Rühren gelöst. Von diesem Zeitpunkt an wurde ein Vakuum angelegt. Die Probe wurde bei 60 °C stetig gerührt. Nach 24 Stunden erfolgte eine erneute Zugabe von 5-Hydroxymethylfurfural und CalB Immo Plus. Es wurde erneut für 24 Stunden unter Vakuum stetig gerührt. Die Lipase wurde anschließend abfiltriert. Bei Bedarf konnte die Probe mit Chloroform verdünnt werden. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie mit Chloroform/Aceton/Essigsäure (85/15/1) als Laufmittel isoliert, getrocknet und mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

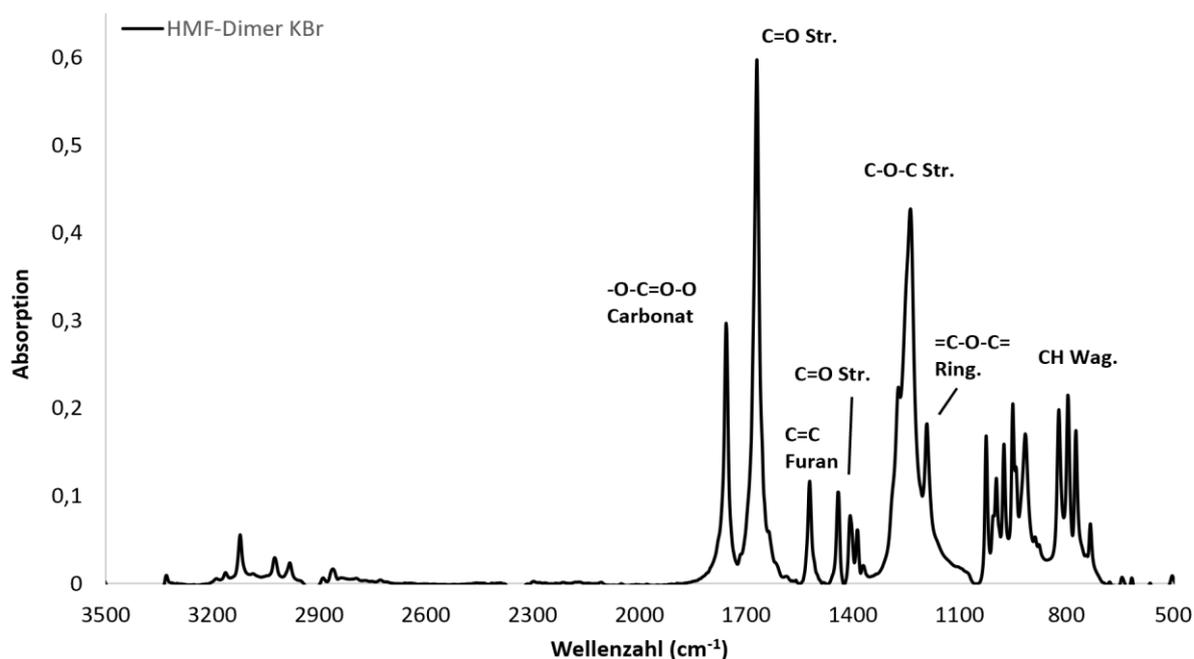


Abb. 32: IR-Spektrum von (Kohlensäure-di-(5-formylfurfuryl)ester (HMF-Dimer) **11** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in [cm^{-1}] und Typ): 2985 (CH_2 Str.), 1755 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{C}-$ carbonate), 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1520 ($\text{C}=\text{C}$ Furan), 1440 ($\text{C}=\text{O}$ Str.), 1405 (CH_2 Wag.), 1240 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Str.), 1190 ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{Ringschw.}$), 1047 ($\text{CH}/\text{C}-\text{O}$ Wag.), 796 (CH Wag.), 770 (Carbonat Biege.) [73, 176, 180].

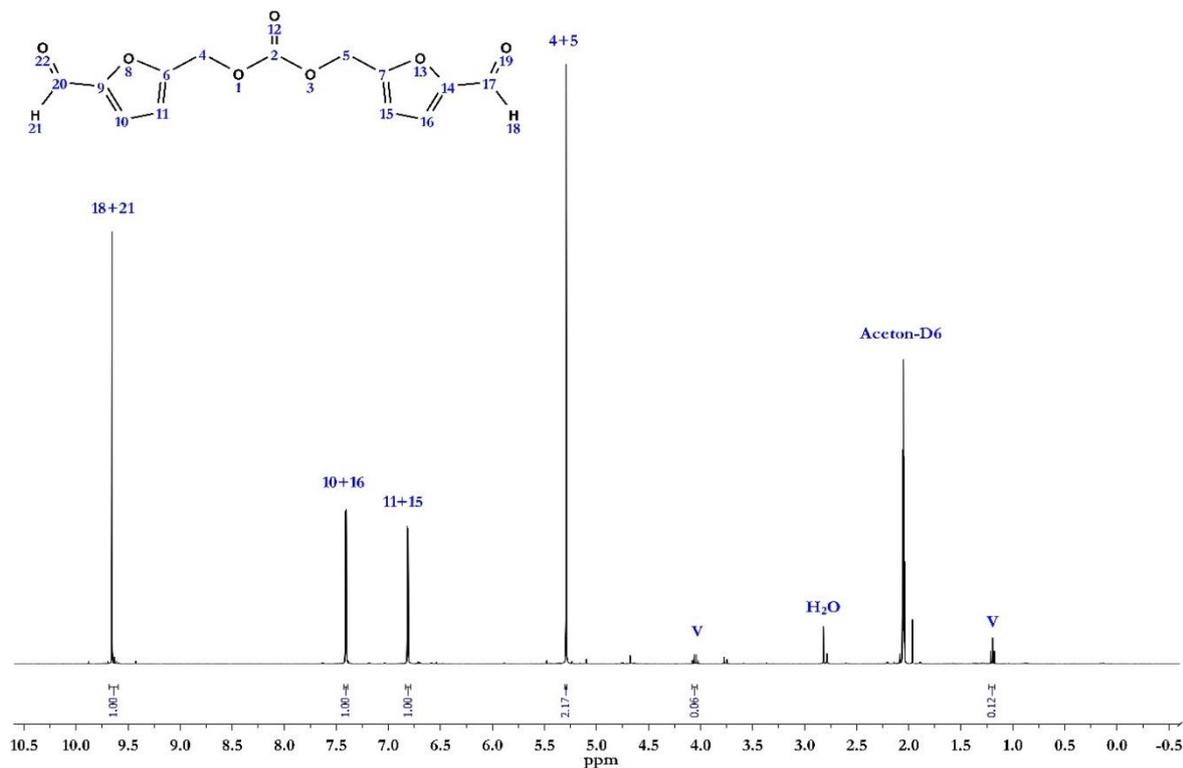


Abb. 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Kohlendäure-di-(5-formylfurfuryl)ester (HMF-Dimer) **11**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton, δ in ppm): 5,29 (4H, s, **4**, **5**); 6,81 (2H, d, $J = 3,6$ Hz, **11**, **15**); 7,41 (2H, d, $J = 3,6$ Hz, **10**, **16**); 9,66 (2H, s, **18**, **21**)

Allgemeine Synthesevorschrift für die Trimerisierung von hydroxyfunktionellen Aldehyden mit Hexamethylen-diisocyanat-Trimer Desmodur® ultra N 3600:

Reaktionsschema:

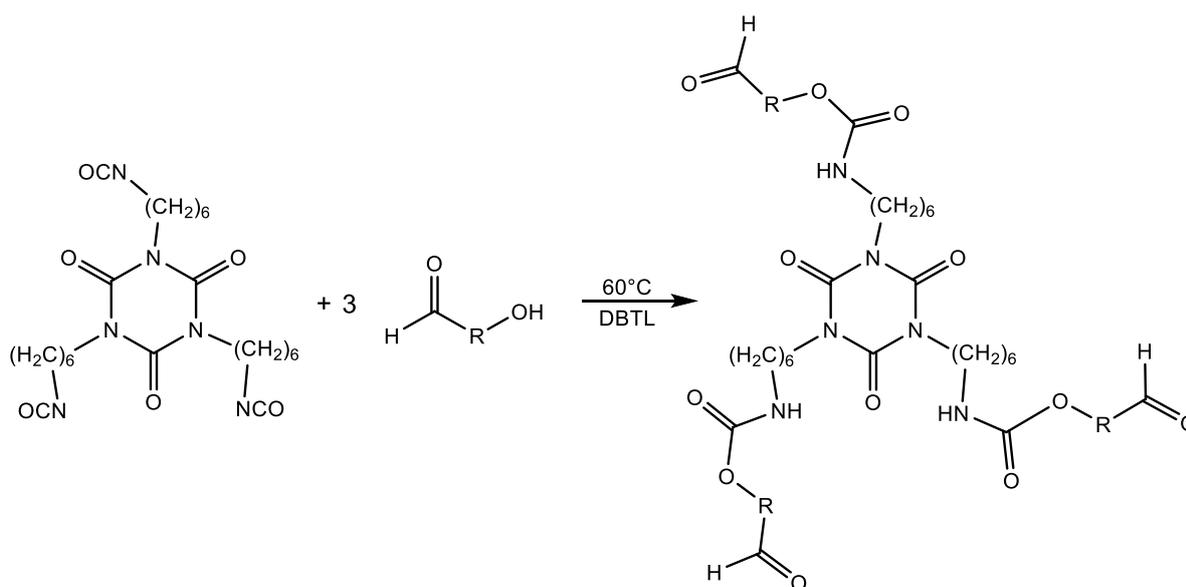


Abb. 34: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Trimerisierung von hydroxyfunktionellen Aldehyden mit HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte jeweils in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Desmodur® ultra N 3600 vorlag.

Desmodur® ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

OH-Aldehyd-Komponente (oder Methanol): OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht

Die Umsetzung zum Aldehyd-HDI-Trimer-Addukt erfolgte äquimolar und 50 %ig in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Tab. 9: Syntheseübersicht der Trimerisierung von hydroxyfunkt. Aldehyden (+ Methanol) mit HDI-Trimer

	Vanillin- Trimer (12)	HMBA- Trimer (13)	HBA- Trimer (14)	HMF- Trimer (15)	MeOH- Trimer (16)	Salicyl- Trimer (17)
Einwaage OH- Aldehyd (g)	11,31	10,69	10,00	10,16	3,73	10,00
Einwaage HDI- Trimer (g)	13,57	14,32	15,00	14,72	21,72	15,00
Einwaage DMSO (g)	24,87	24,75	24,75	24,87	24,75	24,75
Einwaage DBTL-Lsg. (g)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Reaktionszeit (h)	2-6	2-6	2-6	2-6	0,5	>15

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden das OH-funktionelle Aldehyd (bzw. Methanol) und das Lösemittel bei Raumtemperatur eingewogen und das Aldehyd gegebenenfalls unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Lösen wurde das Desmodur® ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet wurde, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Nach etwa 2-6 Stunden Reaktionszeit wurde mittels IR-Spektroskopie kontrolliert, ob die Urethanbildung abgeschlossen ist (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehung der Urethanbanden). Falls noch geringe Mengen Isocyanat nachweisbar waren (NCO-Gehalt <2 %), konnte mit Ethanol gequenchet werden. Anschließend wurde das jeweilige Produkt unter Stickstoff abgefüllt und bis

zur Verwendung kühl und lichtgeschützt gelagert. Die Produkte wurden mittels IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

Struktur 12: Vanillin-HDI-Trimer-Addukt (Vanillin-Trimer)

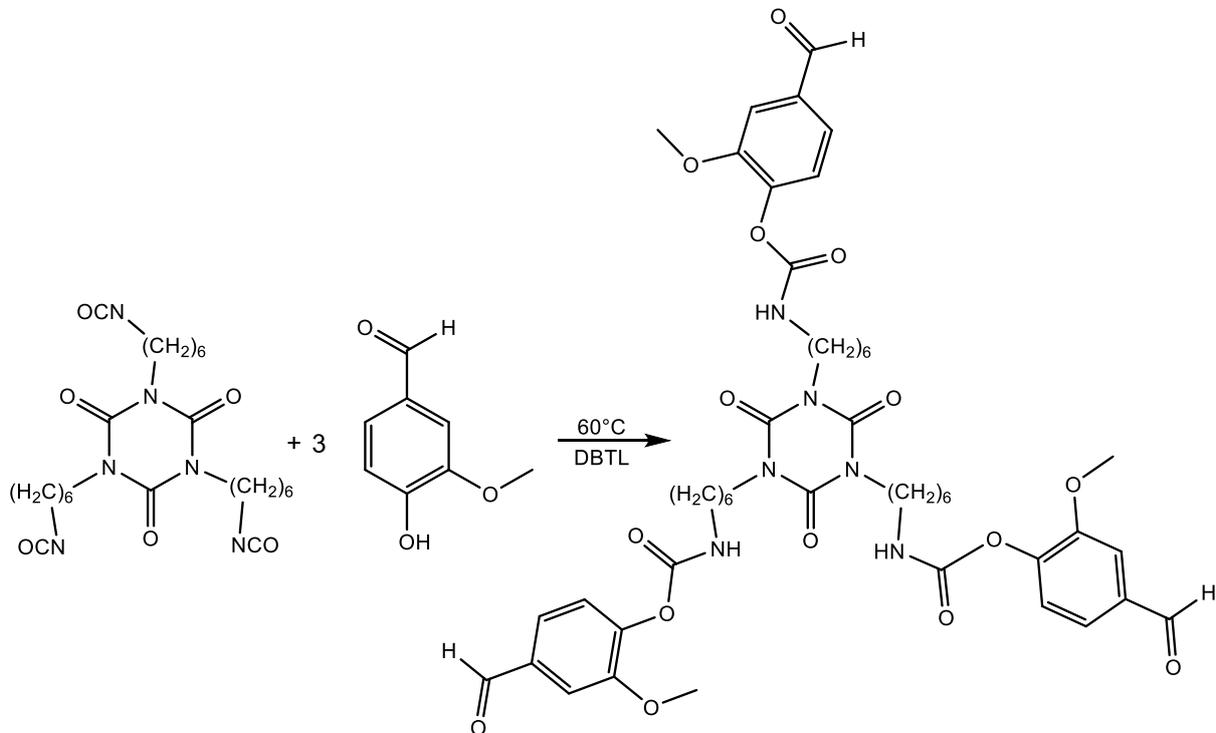


Abb. 35: Trimerisierung von Vanillin mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu Vanillin-Trimer **12**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethyldiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Vanillin: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 152,15 g/mol OH

Somit waren 1,20 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g Vanillin für die äquimolare Umsetzung zum Vanillin-Trimer **12** nötig. Die Reaktion erfolgte 50 %ig in Lösemittel. Als Lösemittel eigneten sich Ketone, Ester und Dimethylsulfoxid. Die Katalyse erfolgt mit 0,01 g einer 0,1 %igen Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

11,31 g Vanillin

24,87 g Dimethylsulfoxid wasserfrei

13,57 g Desmodur[®] ultra N 3600

0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

50,00 g

Reaktionsdurchführung:

Vanillin und das Lösemittel wurden bei Raumtemperatur in einen Zweihalskolben mit Kühler eingewogen und das Vanillin unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Lösen wurde das Desmodur® ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug je nach Lösemittel zwei bis sechs Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehung der Urethanbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) konnte mit geringen Mengen Ethanol gequenchet werden. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel gelagert. Die Charakterisierung des Vanillin-Trimers **12** fand mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie statt.

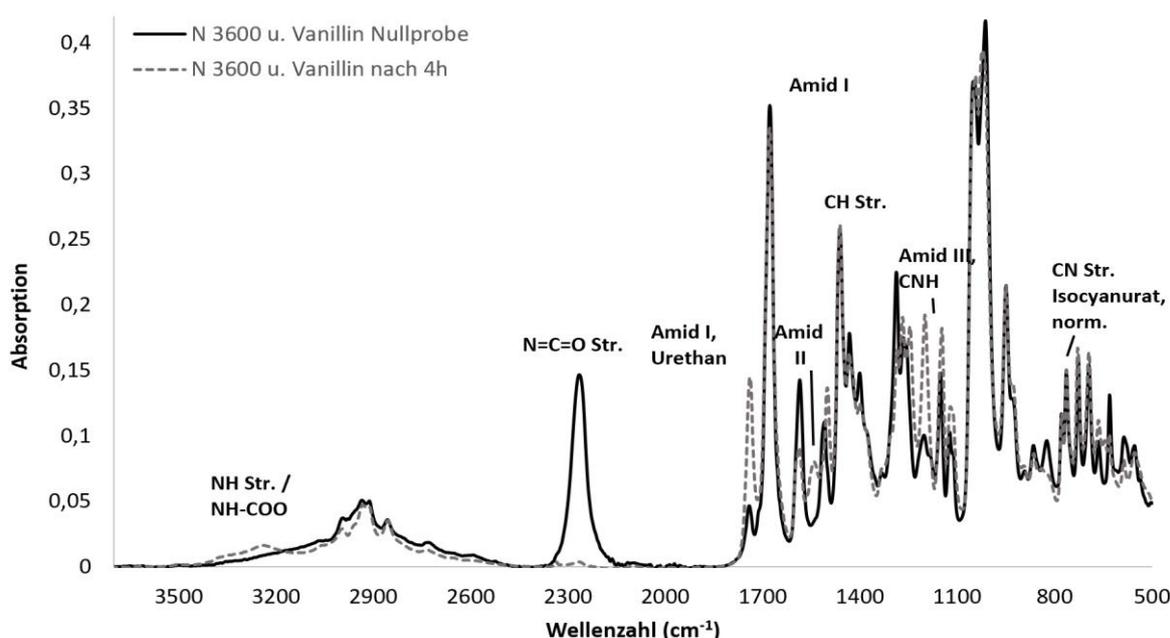
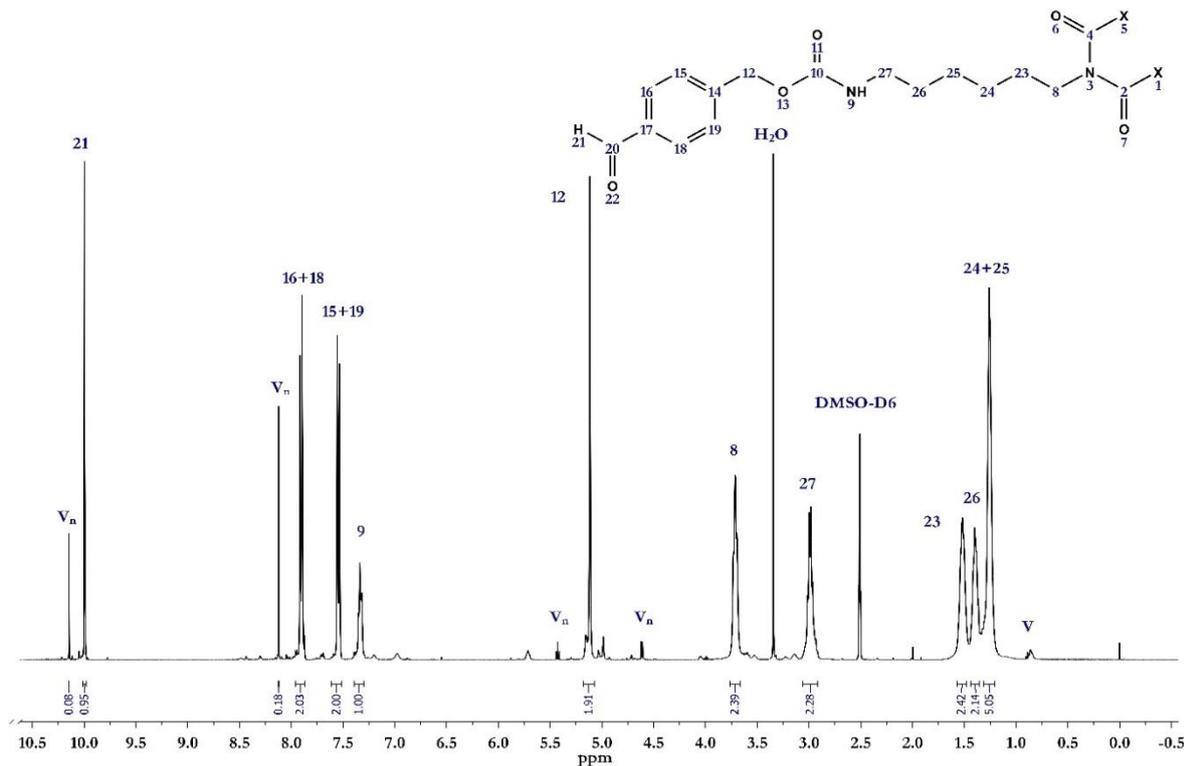


Abb. 36: IR-Spektrum von Vanillin-Trimer **12** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3240 (NH-COO und NH Str.), 2997 (CH_3 Str.), 2920 (CH_2 Str.), 2260 (N=C=O Val.), 1740 Amid I (C=O, Urethan), 1677 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1587 (C=C conj. arom.), 1540 (NH-COO und NH Biege.), 1465 (CH_2 Def.), 1260, 1200 (=C-O-C, Urethan), 1150, 1115 (C-O-C Val.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.) [176, 181].

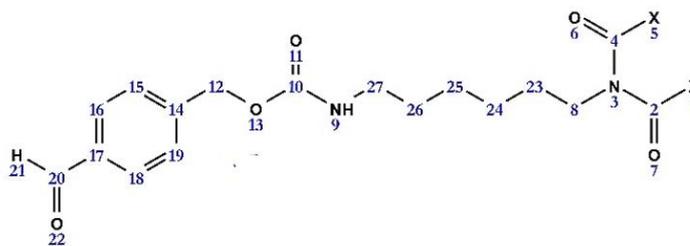
Abb. 37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Vanillin-Trimer **12**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton, δ in ppm): 1,30-1,49 (4H, m, **23**, **24**); 1,57-1,72 (4H, qi, $J = 6,9$ Hz, **22**, **25**); 3,21 (2H, q, $J = 6,7$ Hz, **26**); 3,84 (2H, t, $J = 7,0$ Hz, **8**); 3,92 (3H, s, **28**); 6,88 (1H, t, $J = 5,4$ Hz, **9**); 7,29 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, **14**); 7,52 (1H, s, **17**); 7,53 (1H, dd, 8,5 Hz, **15**); 9,96 (1H, s, **20**)

Struktur **13**: 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd-HDI-Trimer-Addukt (HMBA-Trimer)

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3325 (OH Val.), 3260 (NH-COO und NH Str.), 2940 (CH_2 Str.), 2905 (CH_x Str.), 2260 (N=C=O Val.), 1725 Amid I (C=O, Urethan), 1680 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1608 (C=C conj. aromat.), 1540 (NH-COO und NH Biege.), 1460 (CH_2 Def., C-N Def.), 1245 (=C-O-C, Urethan), 1162, 1132 (C-O-C Val.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.) [176, 181].

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,26 (4H, m, **24**, **25**); 1,38 (2H, m, **26**); 1,52 (2H, m, **23**); 2,97 (2H, q, $J = 6,5$ Hz, **27**); 3,71 (2H, t, $J = 6,8$ Hz, **8**); 5,14 (2H, s, **12**); 7,34 (1H, tt, $J = 5,7$ Hz, **9**); 7,56 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, **15**, **19**); 7,90 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, **16**, **18**); 10,0 (1H, s, **12**)

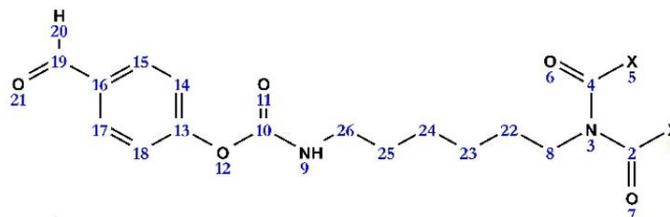


Reaktionsgleichung, Ansatzberechnung inkl. Beispielsatz, Reaktionsdurchführung sowie IR- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des HMBA-Trimers **13** befinden sich im Anhang (Strukturnummer 13).

Struktur 14: 4-Hydroxybenzaldehyd-HDI-Trimer-Addukt (HBA-Trimer)

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3300 (NH-COO und NH Str.), 2937 (CH_2 Str.), 2860 (CH_x Str.), 2260 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ Val.), 1740 Amid I ($\text{C}=\text{O}$, Urethan), 1680 Amid II ($\text{C}=\text{O}$, Urethan, Isocyanurat), 1599, 1581 ($\text{C}=\text{C}$ conj. aromat.), 1535 (NH-COO und NH Biege.), 1462 (CH_2 Def.), 1285 (OH Def.), 1205 Amid V ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$, Urethan), 1155, 1100 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Val.), 759 ($\text{C}-\text{N}$ Str., Isocyanurat, norm.) [176, 181].

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton, δ in ppm): 1,40 (4H, m, **23, 24**); 1,55-1,69 (4H, m, $J = 7,4$ Hz, **22, 25**); 3,23 (2H, q, $J = 6,0$ Hz, **26**); 3,85 (2H, t, $J = 6,0$ Hz, **8**); 6,93 (1H, t, $J = 6,0$ Hz, **9**); 7,37 (2H, d, $J = 9,7$ Hz, **14, 18**); 7,93 (2H, dd, $J = 9,2$ Hz, **15, 17**); 10,0 (1H, s, **20**)

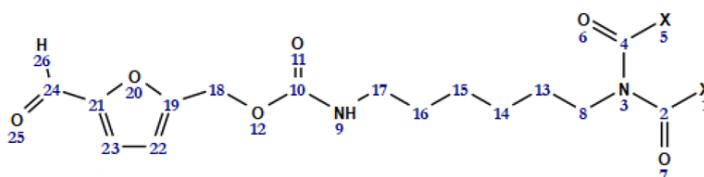


Reaktionsgleichung, Ansatzberechnung inklusive Beispielansatz, Reaktionsdurchführung sowie IR- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des HBA-Trimers **14** befinden sich im Anhang (Strukturnummer 14).

Struktur 15: 5-Hydroxymethylfurfural-HDI-Trimer-Addukt (HMF-Trimer)

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3360 (OH Val.), 3200 (NH-COO und NH Str.), 2940 (CH_2 Str.), 2280 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ Val.), 1720 Amid I ($\text{C}=\text{O}$, Urethan), 1670 Amid II ($\text{C}=\text{O}$, Urethan, Isocyanurat), 1555 (NH-COO und NH Biege.), 1463 (CH_2 Def.), 1250 ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$, Urethan), 1150, 1115 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Val.), 940 (CH aromat.), 765 ($\text{C}-\text{N}$ Str., Isocyanurat, norm.) [176].

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton, δ in ppm): 1,35 (4H, m, $J = 3,8$ Hz, **14, 15**); 1,55 (2H, m, $J = 7,0$ Hz, **16**); 1,65 (2H, m, $J = 7,6$ Hz, **13**); 3,12 (2H, q, $J = 6,1$ Hz, **17**); 3,87 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, **8**); 5,09 (2H, s, **18**); 6,43 (1H, t, **9**); 6,70 (1H, s, **22**); 7,39 (1H, s, **23**); 9,63 (1H, s, **26**)

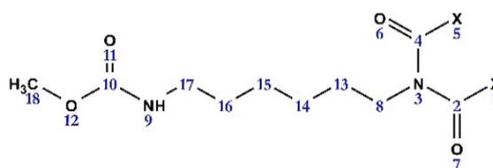


Reaktionsgleichung, Ansatzberechnung inklusive Beispielansatz, Reaktionsdurchführung sowie IR- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des HMF-Trimers **15** befinden sich im Anhang (Strukturnummer 15).

Struktur 16: Methanol-HDI-Trimer-Addukt (Methanol-Trimer)

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3340 (NH-COO und NH Str.), 2930 (CH_2 Str.), 2860 (CH_x Str.), 1727 Amid I ($\text{C}=\text{O}$, Urethan), 1685 Amid II ($\text{C}=\text{O}$, Urethan, Isocyanurat), 1520 (NH-COO und NH Biege.), 1460 (CH_2 Def., C-N Def.), 1370 ($\text{C}-\text{CH}_3$ Biege.), 1110 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Val.), 765 ($\text{C}-\text{N}$ Str., Isocyanurat, norm.) [176].

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton, δ in ppm): 1,35 (4H, m, **14**, **15**); 1,38 (2H, qi, $J = 6,9$ Hz, **16**); 1,60 (2H, qi, $J = 7,5$ Hz, **13**); 3,10 (2H, q, $J = 6,3$ Hz, **17**); 3,55 (3H, s, **18**); 3,83 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, **8**); 6,17 (1H, t, **9**)



Reaktionsgleichung, Ansatzberechnung inkl. Beispielansatz, Reaktionsdurchführung sowie IR- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methanol-Trimers **16** befinden sich im Anhang (Strukturnummer 16).

Struktur 17: 2-Hydroxybenzaldehyd-HDI-Trimer-Addukt (Salicylaldehyd-Trimer)

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3250 (NH-COO und NH Str.), 2990 (CH_3 Str.), 2935 (CH_2 Str.), 2260 (N=C=O Val.), 1730 Amid I (C=O, Urethan), 1687 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1666, 1620 (C=C conj. aromat.), 1528 (NH-COO und NH Biege.), 1455 (CH_2 Def.), 1240 (=C-O-C, Urethan), 1150, 1115 (C-O-C Val.), 880 (=CH aromat. Def.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.) [176].

Reaktionsgleichung, Ansatzberechnung inklusive Beispielansatz, Reaktionsdurchführung sowie das IR-Spektrum des Salicylaldehyd-Trimers **17** befinden sich im Anhang (Strukturnummer 17).

Struktur 18: Ammoniak-HDI-Trimer-Addukt (NH_3 -Trimer)

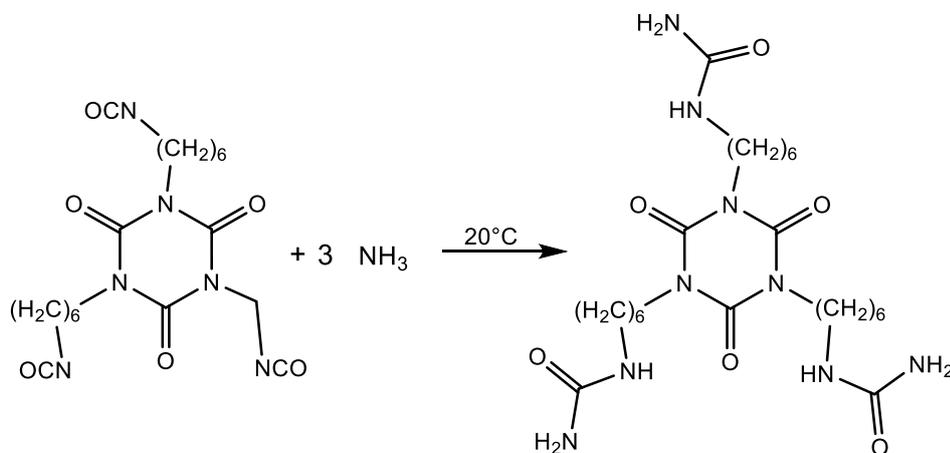


Abb. 38: Trimerisierung von Ammoniak mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu NH_3 -Trimer **18**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer nicht in reiner Form im von der Covestro verwendeten Markenprodukt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag. Der Ammoniak wurde als 2 molare Lösung in Ethanol verwendet. Dieses Gemisch wurde für die Reaktion verwendet, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass Ethanol bei Raumtemperatur nur in sehr geringen Mengen (<2 %) mit Desmodur[®] ultra N 3600 reagiert (vgl. Kapitel 4.2.1).

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Ammoniak (2 N in Ethanol) = 2 mol/L $\hat{=}$ 823,0 g/mol NH₃

Ammoniak (2 N in Ethanol) = 1 mol/L $\hat{=}$ 411,5 g/mol NH₃ $\hat{=}$ Äquivalentgewicht

Somit waren 1,00 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 2,25 g Ammoniak-in-Ethanol-Lösung (2 N) für die äquimolare Umsetzung nötig. Ein doppelter Überschuss von Ammoniak in Ethanol (2 N) war erforderlich, sodass die Umsetzung praktisch im Verhältnis 1,00 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 4,50 g Ammoniak-in-Ethanol-Lösung (2 molar) durchgeführt wurde. Damit die gewünschte Reaktion vorrangig abläuft, wurde die NH₃-in-Ethanol-Lösung im Reaktionskolben im doppelten Überschuss vorgelegt und das Desmodur[®] ultra N 3600, welches vorher 25 %ig in Aceton gelöst wurde, binnen einer Stunde bei stetiger Lösemittelzugabe konstant zudosiert. Eine Katalyse war nicht notwendig und kontraproduktiv, da diese die Umsetzung des HDI-Trimers mit Ethanol fördert. Die Reaktion wurde bei Temperaturen von etwa 20 °C durchgeführt.

Beispielansatz:

12,50 g Ammoniak-in-Ethanol-Lösung (2 molar)

2,78 g Desmodur[®] ultra N 3600 in ca. 11,10 g Aceton gelöst

34,72 g Aceton

50,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einen Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurde die Ammoniak-in-Ethanol-Lösung (2 molar) bei Raumtemperatur vorgelegt und anschließend separat das Desmodur[®] ultra N 3600 in Aceton gelöst und in eine Spritze aufgezogen. Mittels Stickstoffgas, das in die Probe eingeleitet worden ist, wurde eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Anschließend wurde das gelöste Desmodur[®] ultra N 3600 konstant binnen einer Stunde bei mäßigem Rühren (KPG-Rührer) zudosiert. Zwischenzeitlich wurde Aceton portionsweise zugegeben, um auch bei stark steigender Viskosität ausreichend Rührleistung zu gewährleisten. Das Produkt fiel als weißer Niederschlag aus. Nach der abgeschlossenen Dosierung des Isocyanates begann eine Nachreaktionszeit von 30 Minuten. Danach wurden die Ausfällungen (Produkt) abgenutscht und mehrfach mit Aceton gewaschen. Die Probe wurde zum Trocknen über Nacht in einen Vakuumtrockenschrank bei 30 °C gestellt. Die Ausbeute betrug etwa 85 %. Die Charakterisierung erfolgte mittels Schmelzpunktbestimmung (ca. 160 °C), IR- und über ¹H-NMR-Spektroskopie.

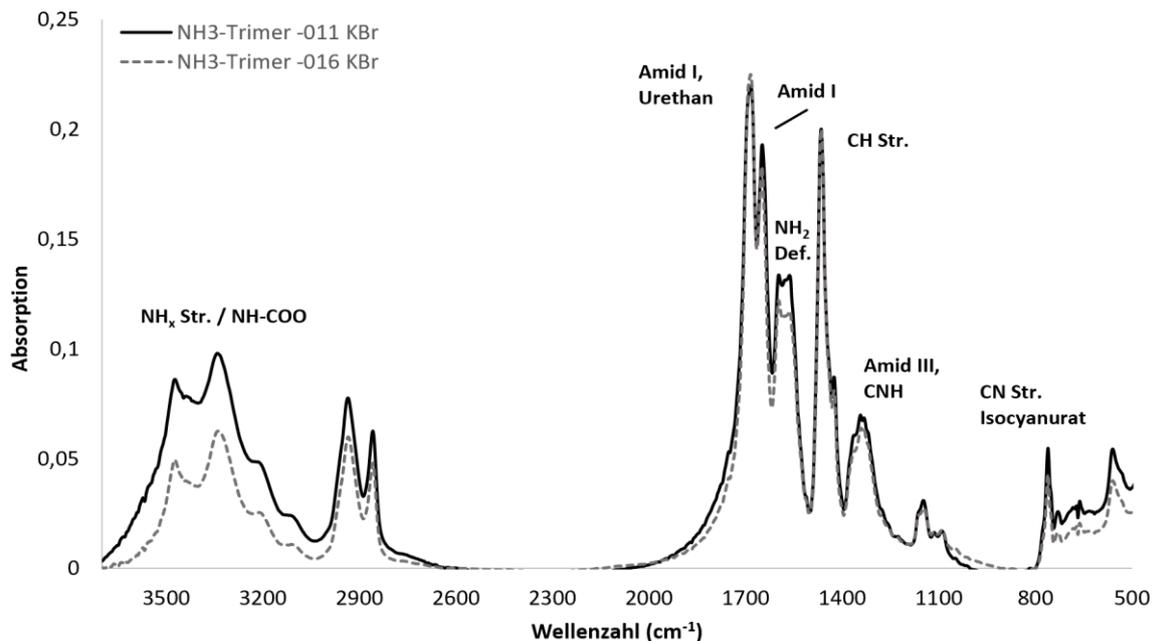


Abb. 39: IR-Spektrum von Ammoniak-Trimer **18** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3450, 3335 (NH-CO und NH Str. prim. und sek. Amid.), 2930 (CH_2 Str.), 2860 (CH_x Str.), 2260 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ Val.), 1680 Amid I (C=O, Urethan), 1677 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1560 (NH_2 Def.), 1470 (CH_2 Def., C-N Def. Amid III), 1340 (=C-O-C, Urethan), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.), 575 (C=O Wag.) [176].

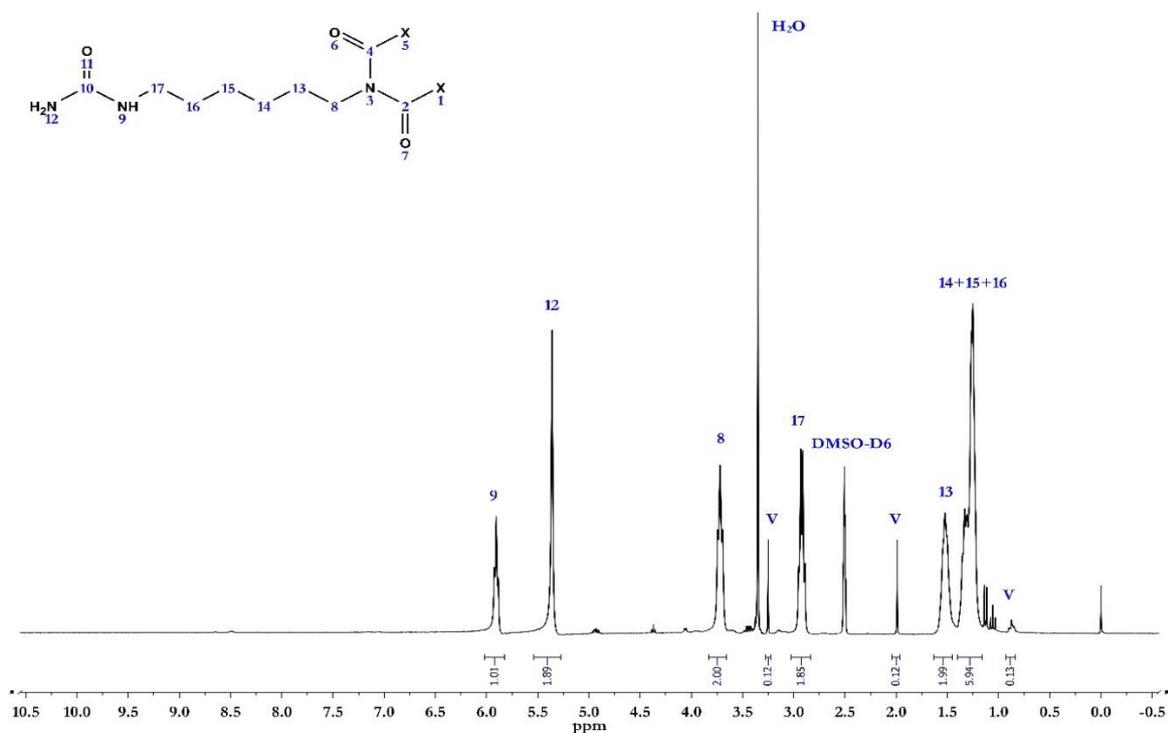
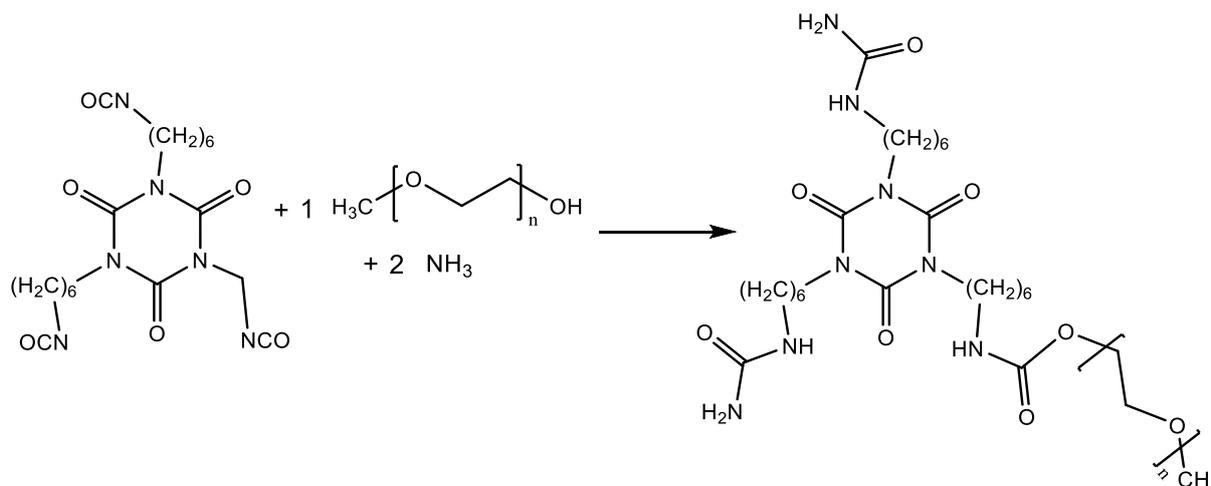


Abb. 40: ^1H -NMR-Spektrum von HDI-Ammoniak-Trimer (NH_3 -Trimer) **18**

^1H -NMR: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,20-1,40 (6H, m, **14**, **15**, **16**); 1,52 (2H, m, $J = 3,7$ Hz, **13**); 2,92 (2H, q, $J = 6,3$ Hz, **17**); 3,72 (2H, t, $J = 7,0$ Hz, **8**); 5,36 (2H, s, **12**); 5,90 (1H, t, $J = 5,5$ Hz, **9**)

Struktur 19: MPEG-350-NH₃-HDI-Trimer-Addukt (MPEG-NH₃-Trimer)Abb. 41: Trimerisierung von Ammoniak und MPEG-350 mit HDI-Trimer N 3600 zu MPEG-NH₃-Trim.19**Ansatzberechnung:**

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag. Ammoniak wurde als 2 molar Lösung in Ethanol verwendet, nachdem Vorversuche gezeigt haben, dass Ethanol bei Raumtemperatur nur in sehr geringen Mengen (<2%) mit Desmodur[®] ultra N 3600 reagiert (vgl. Kapitel 4.2.1). Das Methoxypolyethylenglykol 350 (MPEG-350) besitzt aufgrund der OH-Monofunktionalität ein mittleres Molekulargewicht von 350 g/mol.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Methoxypolyethylenglykol 350 (MPEG-350): OH-Äquivalentgewicht = 350,0 g/mol OH

Ammoniak (2 molar in Ethanol): 2 mol/L $\hat{=}$ 823,0 g/mol NH₃

Ammoniak (2 molar in Ethanol): 1 mol/L $\hat{=}$ 411,5 g/mol NH₃ $\hat{=}$ Äquivalentgewicht

Die Ansatzberechnung erfolgte so, dass 33,3 % der NCO-Gruppen mit MPEG-350 umgesetzt wurden und die verbleibenden 66,7 % NCO-Gruppen mit Ammoniak umgesetzt werden konnten.

Tab. 10: Ansatzberechnung zur Synthese von **19** aus HDI-Trimer, MPEG-350 und Ammoniak

	Desmodur [®] ultra N 3600	MPEG- 350	NH ₃ in EtOH (2 N)
Äquivalentgewicht (E _w) (g/mol _x)	182,6	350	411,5
Reaktionsverhältnis RV (mol)	1	1/3	2/3
E _w · RV	182,6	116,67	274,33
Einwaage (g)	1,57	1,00	2,35*

* Bei äquimolarer Umsetzung. Im Ansatz wird im doppelten Überschuss gearbeitet, sodass praktisch 4,70 g Ammoniak-in-Ethanol-Lösung (2 N) verwendet werden.

Somit waren 1,57 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g MPEG-350 notwendig, um 33,33 % der Isocyanatgruppen im ersten Schritt umzusetzen. Die Reaktion erfolgte 66,67 %ig in 1-Methoxy-2-propylacetat (PMA). Es war ein doppelter Überschuss von Ammoniak-in-Ethanol (2 N) nötig, sodass die Umsetzung (zweiter Syntheseschritt) praktisch im Verhältnis von 2,57 g Desmodur[®] ultra N 3600 aus der 1. Stufe mit 4,70 g Ammoniak-in-Ethanol-Lösung (2 N) durchgeführt wurde.

Damit die gewünschte Reaktion vorrangig ablief, wurde die NH₃-in-Ethanol-Lösung im Reaktionskolben im doppelten Überschuss vorgelegt und das Produkt der 1. Stufe binnen einer Stunde konstant zudosiert. Eine Katalyse mittels Dibutylzinndilaurat war nicht notwendig und kontraproduktiv, da diese die Umsetzung des HDI-Trimers mit Ethanol fördert. Die Reaktion der 1. Stufe wurde bei 85 °C durchgeführt, die Umsetzung der 1. Stufe mit Ammoniak bei etwa 20 °C.

Beispielansatz:

1. Stufe:

8,47 g Desmodur[®] ultra N 3600
5,39 g Methoxypolyethylenglykol-350 (MPEG-350)
7,14 g 1-Methoxy-2-propylacetat (PMA)
21,00 g

2. Stufe:

36,29 g Ammoniak-in-Ethanol-Lösung (2 N)
20,00 g Produkt der 1. Stufe
13,71 g Ethanol
70,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einem Zweihalskolben mit Dimrothkühler wurden für die 1. Stufe das 1-Methoxy-2-propylacetat (PMA), das Methoxypolyethylenglykol-350 (MPEG-350) und das Desmodur[®] ultra N 3600, homogenisiert und mittels IR eine Nullprobe gemessen. Mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, wurde eine Inertgasatmosphäre geschaffen und die Probe auf 85 °C erhitzt. Nach etwa 2-6 Stunden war der erste Reaktionsschritt abgeschlossen (Umsatzkontrolle mittels IR, Integration Isocyanatpeak, Referenz Isocyanuratbande). Die Probe wurde abgekühlt und in einen Tropftrichter überführt. Der Reaktionskolben der 1. Stufe wurde gründlich mit Isocyanat-Vernichterlösung gespült. Die Ammoniak-in-Ethanol-Lösung (2 N) wurde in einen Dreihalskolben samt Tropftrichter mit dem Produkt der 1. Stufe, einem KPG-Rührer und einer Stickstoffzuleitung vorgelegt. Anschließend wurde das Produkt der 1. Stufe unter mäßigem Rühren bei Raumtemperatur binnen einer Stunde konstant zugetropft. Zwischenzeitlich wurde Ethanol portionsweise zugegeben, um auch bei stark steigender Viskosität ausreichend Rührleistung zu gewähr-

leisten. Die Probe wurde im Laufe der Reaktion hochviskos bis gelartig. Nach der abgeschlossenen Dosierung des Produktes der 1. Stufe begann eine Nachreaktionszeit von 30 Minuten, ebenfalls unter Rühren und Stickstoff. Das Produkt wurde aus dem Kolben gespachtelt, der Festkörpergehalt betrug etwa 20%. Das Produkt konnte optional gewogen und auf einem Tablett verstrichen werden und im Abzug oder Vakuumtrockenschrank getrocknet werden. Durch Rückwaage konnte der verbleibende Lösemittelgehalt bestimmt werden. Für weitere Reaktionen empfiehlt es sich, möglichst kein Lösemittel zu entfernen oder das Produkt einzuengen, da die Löslichkeit bei erneuter Lösemittelzugabe herabgesetzt war. Die Charakterisierung erfolgte IR-spektroskopisch.

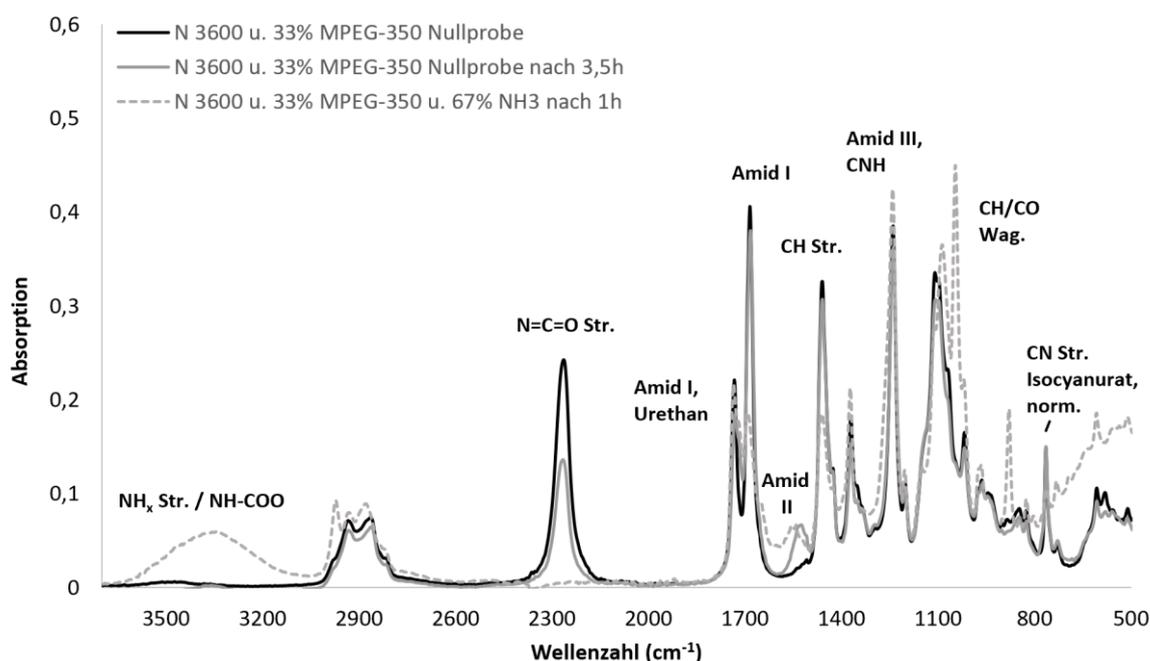


Abb. 42: IR-Spektrum von MPEG-NH₃-Trimer **19** von 3700-500 cm⁻¹

IR (Resonanz in [cm⁻¹] und Typ): 3370 (NH-COO und NH Str.), 2935 (CH₂ Str.), 2875 (CH_x Str.), 2270 (N=C=O Val.), 1730 Amid I (C=O, Urethan), 1687 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1530 (NH-COO und NH Biege.), 1462 (CH₂ Def.), 1235 Amid V (=C-O-C, Urethan), 1050 (CH/CO Wag.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.) [176].

4.1.3 Synthese der cycl. Carbonat-Strukturen

Insbesondere cyclische 6-Ring-Carbonate eignen sich aufgrund der höheren Ringspannung und daher geringeren Ringöffnungstemperatur [151] in trimerisierter Form als Vernetzungsstrukturen für Lacksysteme. Im Rahmen des FHPProfUnt-Projektes ist es gemeinsam mit dem Biochemie-Bereich der Hochschule Niederrhein gelungen enzymatisch ein cyclisches 6-Ring-Carbonat (5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxan-2-on) zu synthetisieren [180], welches im Anschluss ohne Ringöffnungspolymerisation mit dem HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 umgesetzt worden ist und durch eine thermisch initiierte Selbstpolymerisation hochvernetzte und beständige Polymer-

netzwerke ausbilden konnte. Das cycl. 6-Ring-Carbonat wurde von Frau Seithümmmer enzymatisch hergestellt und aufgereinigt. Die Synthese ist im gemeinsam veröffentlichten Paper dargestellt [180]. Aus Gründen der Vollständigkeit wird das Produkt nachfolgend mittels IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert und ebenfalls in dieser Arbeit gezeigt. Danach folgt die Reaktionsvorschrift zur Trimerisierung des cycl. Carbonates mit Desmodur[®] ultra N 3600 zum cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimer **21** inklusive Charakterisierung. Abschließend folgt die Synthesevorschrift der Trimerisierung von Glycerin-1,2-carbonat, welches als cycl. 5-Ring-Carbonat, in Form des HDI-Trimer-Addukts in Kapitel 5.73. und 5.7.4 mit dem cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimer verglichen wird.

Struktur 20: 5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxan-2-on (cycl. 6-Ring-Carbonat)

Die enzymatische Synthese wurde von Frau Seithümmmer durchgeführt und ist im gemeinsam veröffentlichten Paper dargestellt [180].

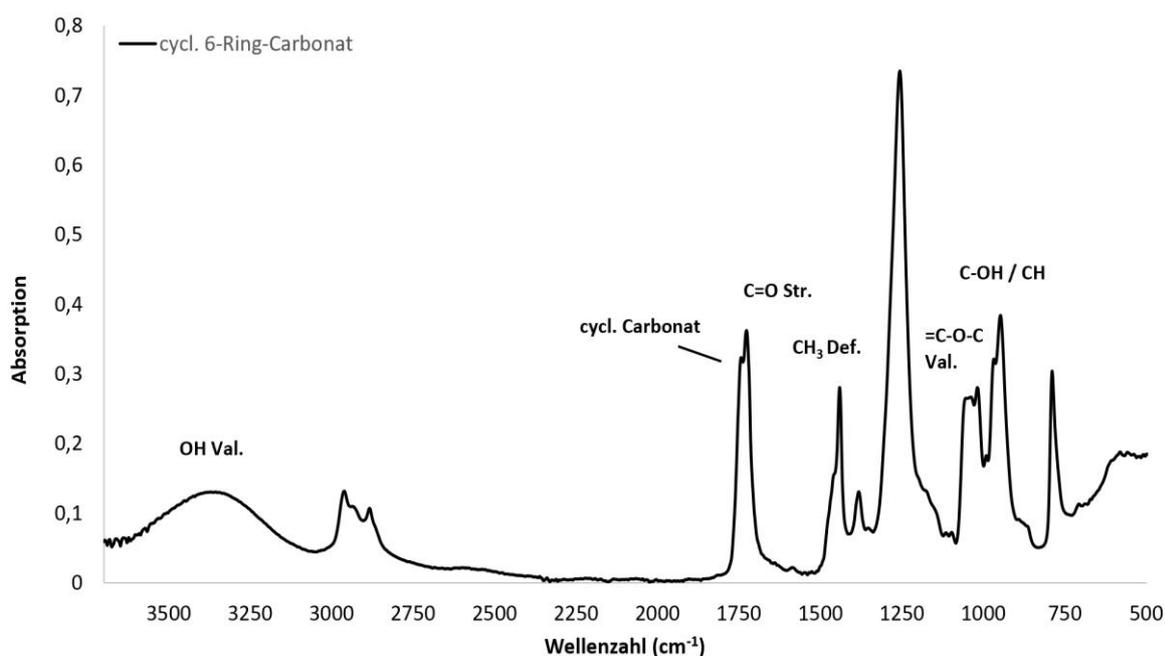


Abb. 43: IR-Spektrum des cyclischen 6-Ring-Carbonates **20** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3400 (OH Val.), 2920 (CH_2 Str.), 1755 (C=O, cycl. Carbonat), 1462 (CH_3 Def.), 1730 (C=O), 1405 (CH_2 Wag.), 1175, 1115 ($=\text{C-O-C}$ Val.), 1047 (C-OH, C-O Val.), 770 (Carbonat Biege, Rock.) [73, 176, 181].

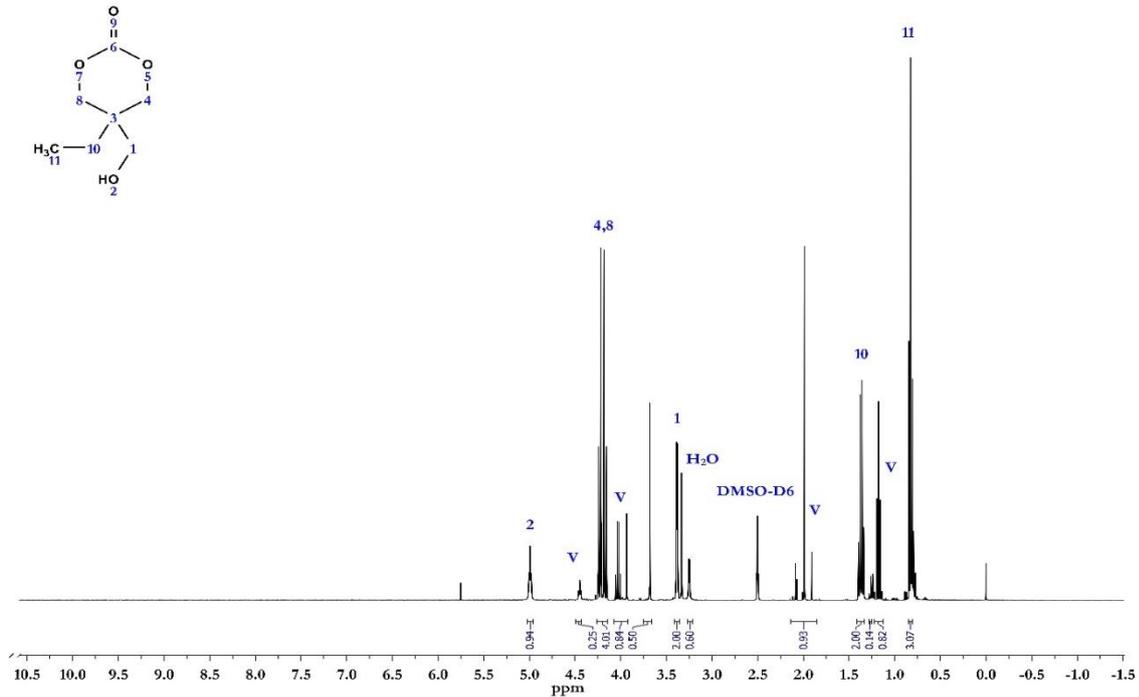


Abb. 44: ¹H-NMR-Spektrum von 5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxan-2-on (cycl. 6-Ring-Carbonat) **20**

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 0,82 (3H, t, $J = 7,5$ Hz, **11**); 1,37 (2H, q, $J = 7,6$ Hz, **10**); 3,38 (2H, d, $J = 4,7$ Hz, **1**); 4,24 (4H, s, **4, 8**); 4,99 (1H, t, $J = 5,1$ Hz, **2**)

Struktur 21: cycl. 6-Ring-Carbonat-HDI-Trimer-Addukt (6-Ring-Carbonat-Trimer)

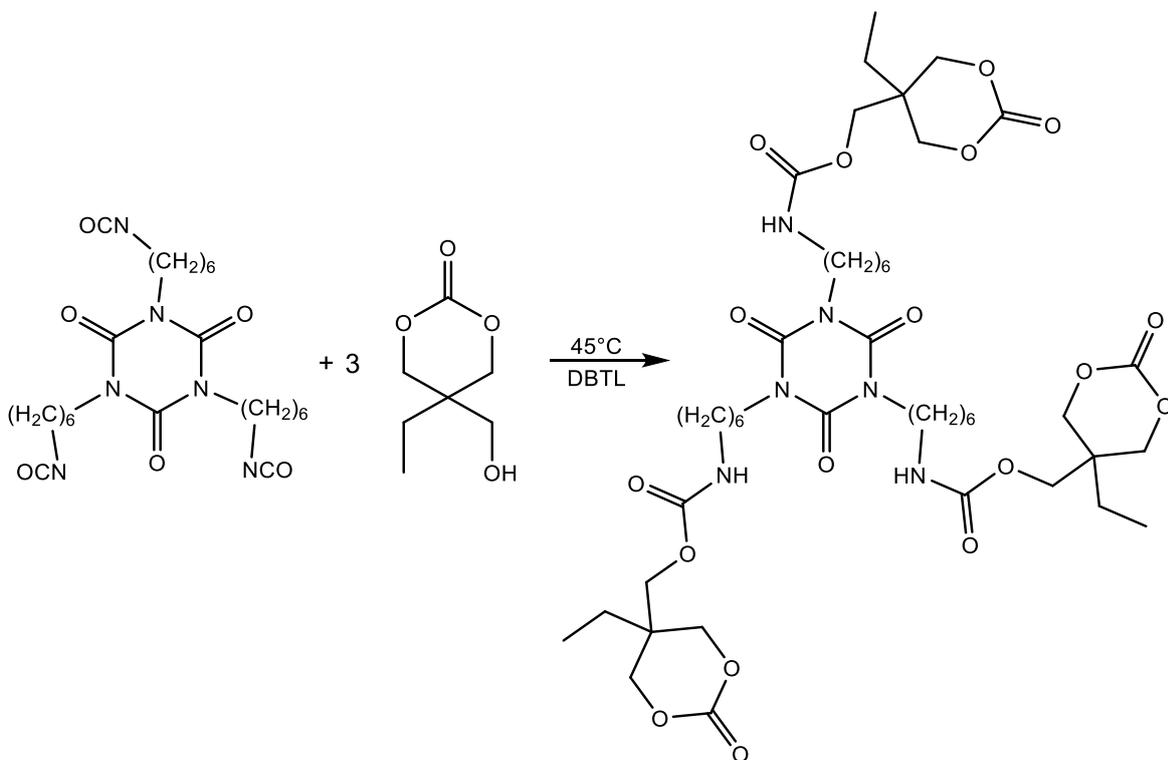


Abb. 45: Trimerisierung von cycl. 6-Ring-Carbonat **20** mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu 6-Ring-Carbonat-Trimer **21**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da sowohl das Hexamethyldiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) in dem verwendeten Desmodur[®] ultra N 3600 als auch das cyclische 6-Ring-Carbonat nicht in reiner Form vorlagen.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Mischung mit cyclischem 6-Ring-Carbonat: OH-Äquivalentgewicht = 168,42 g/mol OH

Die Berechnung des OH-Äquivalentgewichtes des Gemisches mit cyclischem 6-Ring-Carbonat erfolgte anhand der aus der Gaschromatographie erhaltenen Zusammensetzung:

Tab. 11: Syntheseübersicht der Berechnung des OH-E_w des Gemisches mit cyclischem 6-Ring-Carbonat

	Masseprozent (%)	Molekulargewicht (g/mol)	OH-Funktionalität (F)
Cycl. 6-Ring-Carbonat	80,6	160,17	1
Ethylacetat	10,7	88,1	0
TMPC*	8,7	192,21	2

* TMPC: Bei der Synthese anfallendes Nebenprodukt 2,2-Bis(hydroxymethyl)butylmethylcarbonat

$$OH E_w = \left(\frac{0,107 \cdot 0}{88,10 \text{ g/mol OH}} + \frac{0,087 \cdot 2}{192,21 \text{ g/mol OH}} + \frac{0,806 \cdot 1}{160,17 \text{ g/mol OH}} \right)^{-1} = 168,42 \text{ g/mol OH}$$

Somit waren 1,33 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g des Gemisches mit dem cyclischen 6-Ring-Carbonat **20** für die äquimolare Umsetzung zum 6-Ring-Carbonat-Trimer nötig. Die Reaktion erfolgte 50 %ig in Lösemittel. Als Lösemittel eigneten sich Ethylacetat und Dimethylsulfoxid. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

2,15 g Mischung mit cyclischem 6-Ring-Carbonat **20**

4,95 g Dimethylsulfoxid d6 wasserfrei

2,85 g Desmodur[®] ultra N 3600

0,05 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

10,00 g

Reaktionsdurchführung:

Das feste, gekühlte 6-Ring-Carbonat-Gemisch **20** und das Lösemittel wurden bei Raumtemperatur in einen Zweihalskolben mit Kühler eingewogen und das 6-Ring-Carbonat-Gemisch unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Nach vollständigem Lösen wurde das Desmodur[®] ultra N 3600

hinzugegeben und dieses ebenfalls unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet wurde, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Anschließend wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 45 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug 10-16 Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehung der Urethan- und Amidbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) konnte mit geringen Mengen Ethanol gequenchet werden. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel gelagert. Die Charakterisierung des cyclischen 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Zusätzlich wurde mittels DSC geprüft, ob das Carbonat während der thermischen Trimerisierung mit dem HDI-Trimer bei 45 °C geschlossen geblieben ist und somit zur Selbstvernetzung verwendet werden kann. Die hier angegebenen Reaktionsbedingungen wurden zuvor durch dynamische Differenzkalorimetrie ermittelt und werden in Kapitel 5.7.1 behandelt.

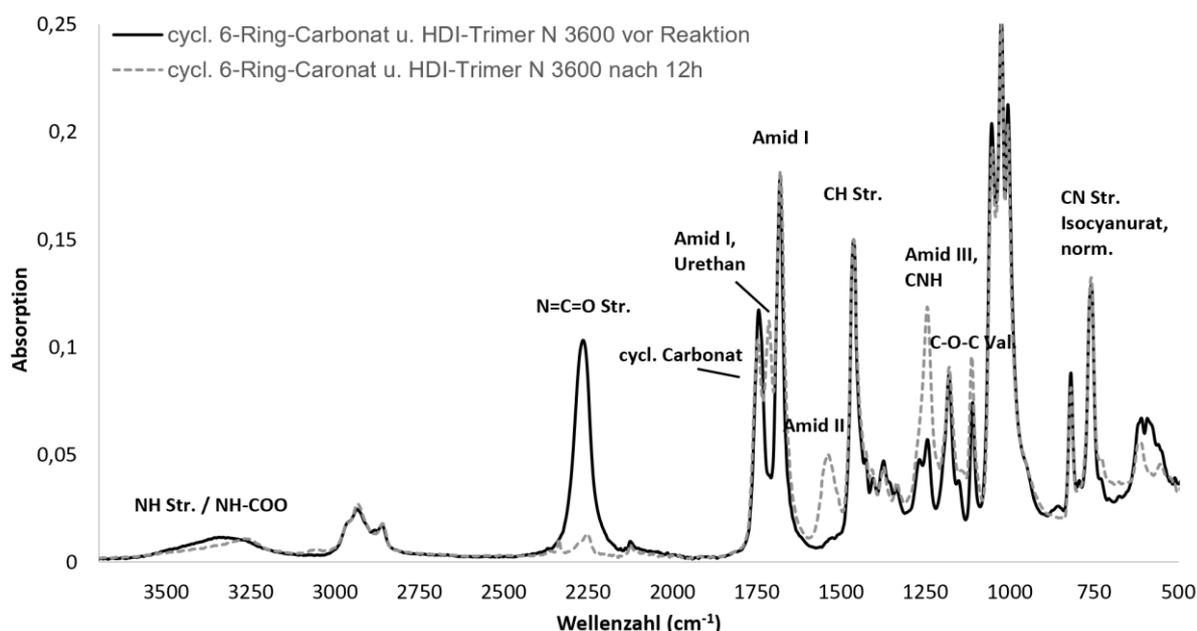


Abb. 46: IR-Spektrum des cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3350 (NH-COO und NH Str.), 2963 (CH_3 Str.), 2937 (CH_2 Str.), 2904 (CH_x Str.), 2862 (CH_3 Str.), 1748 (cycl. Carbonat), 1712 Amid I (C=O, Urethan), 1677 Amid I (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1525 Amid II (NH-COO und NH Biege.), 1462 (CH_3 . Def., norm.), 1242 (C-O-C, Urethan), 1180, 1115 (=C-O-C Val.), 765 (C-N Str., Isocyanurat), 729 (CH_2 Rock.) [73, 176, 181].

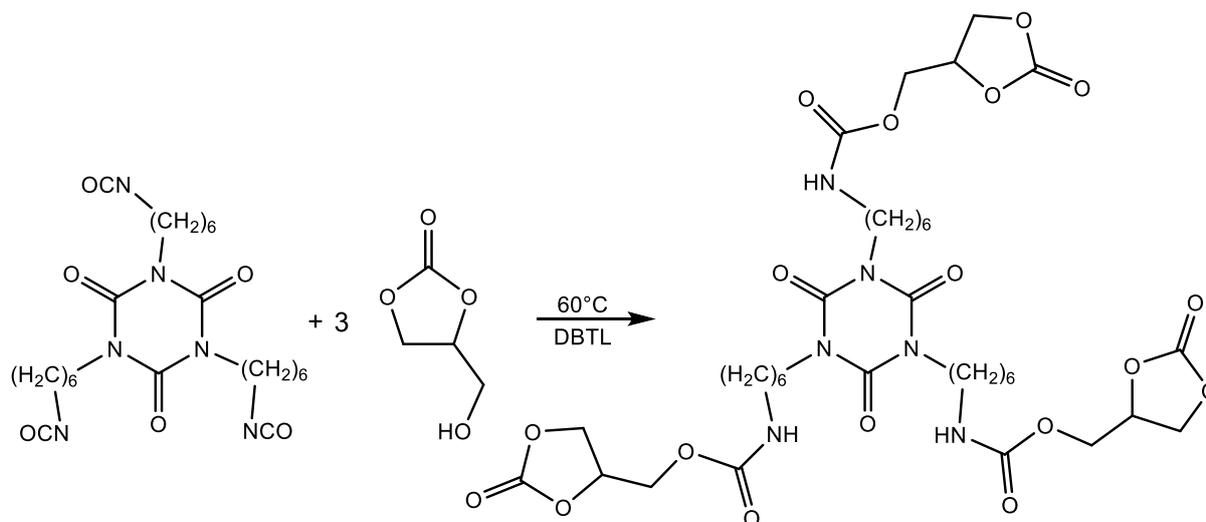
Struktur 22: cycl. 5-Ring-Carbonat-HDI-Trimer-Addukt (5-Ring-Carbonat-Trimer)

Abb. 47: Trimerisierung von Glycerin-1,2-carbonat mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu 5-Ring-Carbonat-Trimer **22**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylen-diisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Glycerin-1,2-carbonat: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 108,09 g/mol OH

Somit waren 1,69 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g Glycerin-1,2-carbonat für die äquimolare Umsetzung zum cyclischen 5-Ring-Carbonat-HDI-Trimer **22** nötig. Die Reaktion erfolgte 50 %ig in Lösemittel. Als Lösemittel eigneten sich Ketone, Ester und Dimethylsulfoxid. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

3,73 g Glycerin-1,2-carbonat
 24,75 g Ethylacetat
 21,27 g Desmodur[®] ultra N 3600
 0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)
 50,00 g

Reaktionsdurchführung:

Lösemittel und Glycerin-1,2-carbonat wurden in einen Zweihalskolben mit Kühler eingewogen. Danach wurde das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe

eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Anschließend wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug etwa 3-4 Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehen der Urethan- und Amidbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) wurde mit geringen Mengen Methanol gequenchet. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel gelagert. Die Charakterisierung des 5-Ring-Carbonat-Trimers **22** erfolgte mittels IR-Spektroskopie.

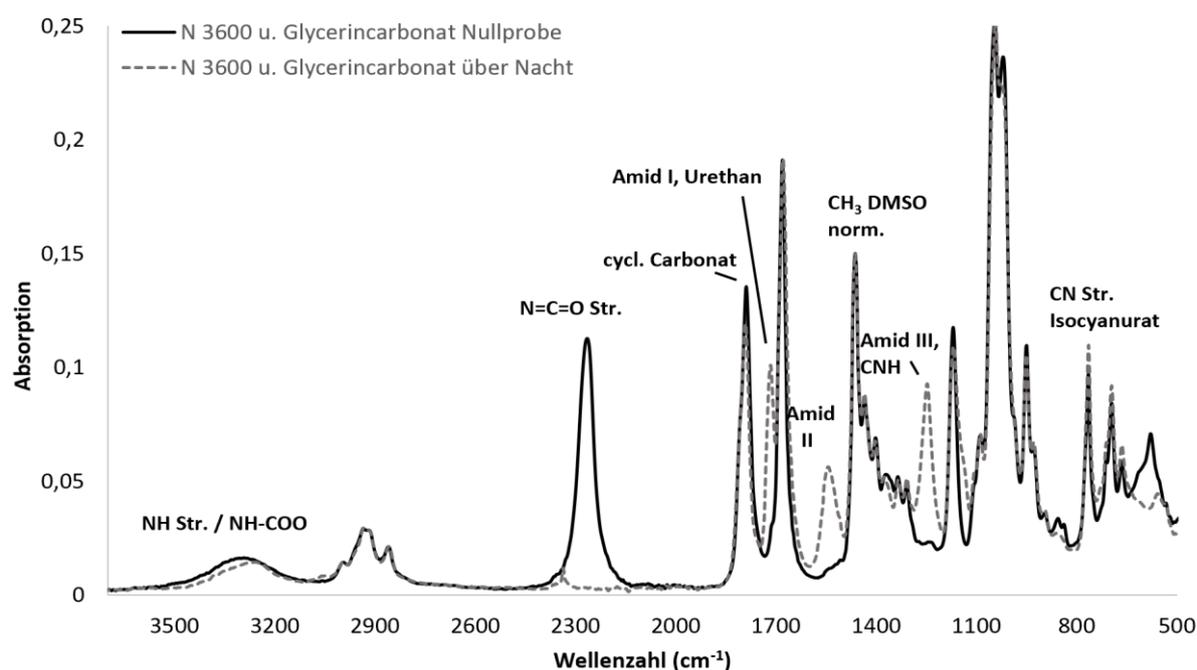


Abb. 48: IR-Spektrum des cycl. 5-Ring-Carbonat-Trimers **22** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3300 (NH-COO und NH Str.), 2963 (CH_3 Str.), 2937 (CH_2 Str.), 2904 (CH_x Str.), 2862 (CH_3 Str.), 1790 (cycl. Carbonat), 1715 Amid I (C=O, Urethan), 1677 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1540 (NH-COO und NH Biege.), 1462 (CH_2 Def.), 1242 (C-O-C, Urethan), 1160, 1087 (=C-O-C Val.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.), 729 (CH_2 Rock.) [133, 176, 181].

4.1.4 Synthese Sulfonat-modifizierter Vanillin-Trimere

Durch das günstige Temperaturprofil der Deblockierung des Vanillins vom HDI-Trimer eignet sich Vanillin, sofern es in Form des Vanillin-Trimers in die wässrige Phase dispergiert werden kann, als Blockierungsmittel für Isocyanate und ermöglicht so die Darstellung von wässrigen, toxikologisch unbedenklichen Polyurethan-Einkomponentensystemen. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass das unmodifizierte Vanillin-Trimer zu unpolar ist, um trotz Zuhilfenahme von Netz- und Dispergiermitteln, in die wässrige Phase dispergiert zu werden.

Sulfonate, also Salze oder Ester von Sulfonsäuren, eignen sich als Emulgatoren und können so helfen eine Dispersion zu stabilisieren [54, 182]. Somit sind insbesondere hydroxy-funktionelle Sulfonat-Bausteine geeignet, welche zu Teilen an das HDI-Trimer gebunden werden, nachdem der Großteil der Isocyanatgruppen zuvor mit Vanillin umgesetzt worden ist. OH-funktionelle Sulfonate sind im industriellen Maßstab nur bedingt verfügbar, sodass Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat (Na-HNDS), getrocknetes Tiron-Monohydrat (Dinatrium 4,5-Dihydroxybenzol-1,3-disulfonat Monohydrat) und Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat (Na-4-HBS) zur Modifizierung des Vanillin-Trimers eingesetzt werden konnten. Die Strukturen sowie die prozentualen HDI-Trimer Modifizierungen werden in Abbildung 49 dargestellt:

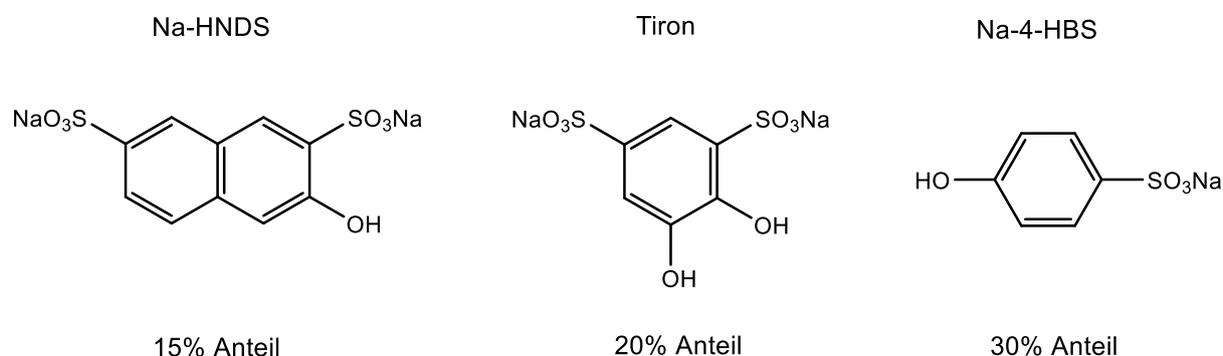


Abb. 49: Bausteine für die Modifizierung des Vanillin-Trimers mit prozentualem Trimer-Anteil

Nachfolgend wird die Synthese inklusive des in der Arbeit entwickelten Dispergierverfahrens des Vanillin-Na-4-HBS-Trimers **23** dargestellt. Die Modifizierungen mit Na-HNDS sowie Tiron waren aus unterschiedlichen Gründen nicht erfolgreich und werden im Anhang zusammen mit Reaktionsschemata, Ansatzberechnungen und Reaktionsdurchführungen gezeigt (Strukturnummern 24 und 25).

Struktur 23: Vanillin-Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat-HDI-Trimer-Addukt
(Vanillin-Na-4-HBS-Trimer)

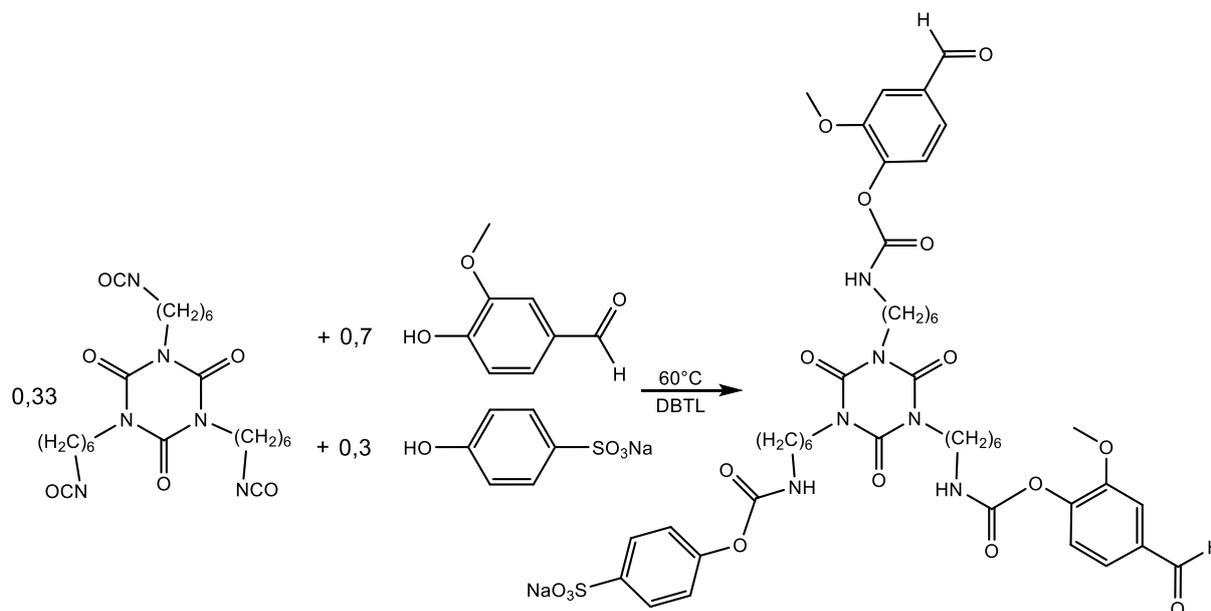


Abb. 50: Umsetzung von Vanillin und Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat mit HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600 zu Vanillin-Na-4-HBS-Trimer **23**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Desmodur® ultra N 3600 vorlag.

Desmodur® ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Vanillin: OH-Äquivalentgewicht \triangleq Molekulargewicht = 152,15 g/mol OH

Na-4-HBS: OH-Äquivalentgewicht \triangleq Molekulargewicht = 174,18 g/mol OH

Die Ansatzberechnung erfolgte in der Form, dass 70% der Isocyanatgruppen mit Vanillin umgesetzt werden und die verbleibenden 30% der NCO-Gruppen mit Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat-Trimer umgesetzt werden konnten.

Tab. 12: Ansatzberechnung zur Synthese von **23** aus HDI-Trimer, Vanillin und Na-4-HBS

	Desmodur® ultra N 3600	Vanillin	Na-4-HBS
Äquivalentgewicht (E_w) (g/mol _x)	182,6	152,15	174,18
Reaktionsverhältnis (RV)	1,0	0,7	0,3
$E_w \cdot RV$	182,60	106,51	52,25
Einwaage (g)	3,49	2,04	1,00

Somit waren 3,49 g Desmodur® ultra N 3600 (6,37 mmol) und 2,04 g Vanillin (13,41 mmol) notwendig, um 70% der Isocyanatgruppen mit Vanillin umzusetzen. Die verbleibenden 30%

NCO-Gruppen wurden im zweiten Reaktionsschritt mit 1,00 g Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat (5,74 mmol) umgesetzt. Um in der Dispersion einen Festkörper von 40% zu erhalten, wurden 3,27 g Dimethylsulfoxid (41,8 mmol) als Lösemittel für die Isocyanat-Alkohol-Reaktion verwendet.

Beispielansatz:

1. Stufe:

11,41 g Desmodur[®] ultra N 3600
14,83 g Vanillin
23,76 g Dimethylsulfoxid wasserfrei
50,00 g

2. Stufe:

50,00 g Produkt der 1. Stufe
7,27 g Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat
57,27 g

Neutralisation mit 0,25 g TEA (2,47 mmol), Zugabe von 0,7 g Natriumhexadecylsulfat (2,03 mmol) und Disperbyk-181

3. Stufe:

58,22 g Produkt der 2. Stufe
263,08 g Deionisiertes Wasser
321,30 g

Reaktionsdurchführung:

Die Synthese und Dispergierung des Vanillin-Na-4-HBS-Trimers **23** ist ein dreistufiges Verfahren. Zunächst wurden 70 % der Isocyanatgruppen des HDI-Trimers Desmodur[®] ultra N 3600 an Vanillin gebunden. In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurde Vanillin in getrocknetem Dimethylsulfoxid gelöst. Dann wurde das HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben. Unter Rühren wurde mit einer Nadel Stickstoffgas in die Probe eingeleitet. Die Probe wurde auf 60 °C erhitzt und 800 ppm Dibutylzinndilaurat (DBTL) zur Katalyse zugegeben. Der Umsatz wurde durch IR-Spektroskopie kontrolliert. Nach einer Reaktionszeit von 2-3 Stunden war das Vanillin an das HDI-Trimer gebunden und die verbleibenden 30 % Isocyanatgruppen wurden mit Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat umgesetzt. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde die Temperatur auf 40 °C gesenkt und das Natrium 4-Hydroxybenzolsulfonat unter Stickstoffatmosphäre unter kräftigem Rühren mit einem KPG-Rührer portionsweise zugegeben. Der zweite Reaktionsschritt war nach 5-7 Stunden abgeschlossen. Die Reaktion wurde durch IR-Spektroskopie durch Entstehung der Urethan- und Amidbanden bei gleichzeitiger Abnahme der Isocyanatbande bestätigt. Die Probe war hochviskos und leicht gelblich. Die Sulfonatgruppen

wurden anschließend unter starkem Rühren mit Triethylamin auf $\text{pH} = 7,2$ neutralisiert. Vor dem Dispergieren des Vanillin-Na-4-HBS-Trimers **23** in die wässrige Phase wurde das Tensid Natriumhexadecylsulfat in der Probe fein dispergiert. Außerdem wurde eine Lösung eines Alkylolammoniumsalzes eines polyfunktionellen Polymers (Disperbyk-181) in einer Dosierung von 0,2 % (bezogen auf den Feststoffgehalt) zugegeben, um als Benetzungsmittel zu wirken. Schließlich wurde das deionisierte Wasser innerhalb einer Stunde konstant zudosiert und mit einem Dissolver bei 5000 U/min. mit der Probe dispergiert, um den Feststoffgehalt der Dispersion auf 40 % einzustellen. Bis zur Verwendung wurde die fertige Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte vor der Dispergierung in die wässrige Phase mittels IR-Spektroskopie.

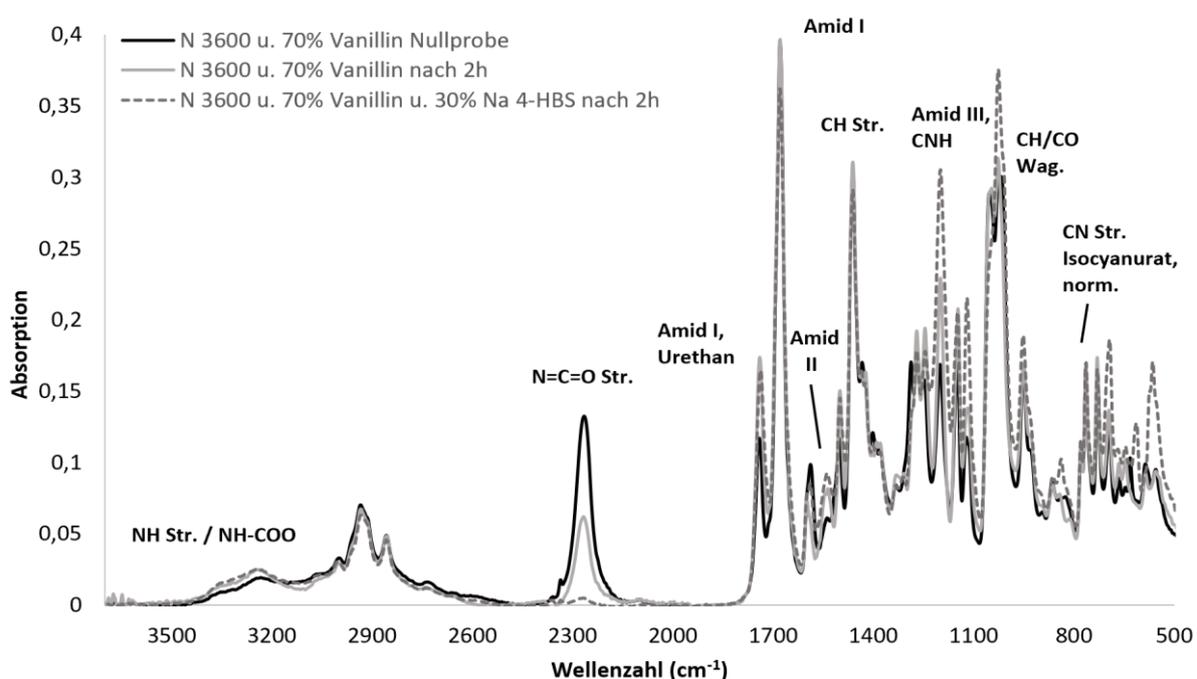


Abb. 51: IR-Spektrum des Vanillin-Na-4-HBS-Trimers **23** vor Dispergierung von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3250 (NH-COO und NH Str.), 2937 (CH_2 Str.), 2860 (CH_3 Str.), 2260 (N=C=O Val.), 1733 Amid I (C=O, Urethan), 1680 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1577 (C=C conj. aromat.), 1535 (NH-COO und NH Biege.), 1436 (CH_3 Str.), 1285 (OH Def.), 1198 Amid V (=C-O-C, Urethan), 1155, 1118 (C-O-C Val.), 762 (C-N Str., Isocyanurat, norm.), 729 (CH_2 Rock.), 696 (NH Def.) [176, 181].

Struktur 24: Vanillin-Tiron-HDI-Trimer-Addukt (Vanillin-Tiron-Trimer)

Struktur 25: Vanillin-Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat-HDI-Trimer-Addukt (Vanillin-Na-HNDS-Trimer)

Diese Synthesen waren nicht erfolgreich. Strukturen, Ansatzberechnungen, Reaktionsdurchführungen und weitere Informationen zu den Synthesen befinden sich im Anhang (Strukturnummern 24 und 25).

4.1.5 Synthese Biginelli-Produkt

Die Biginelli-Reaktion als Mehrkomponenten-Cyclokondensation bildet die Grundlage der im Rahmen der Arbeit behandelten Vernetzung von Aldehyden mit Amiden und der Entdeckung von aromatischen Hydroxy-Aldehyden als Blockierungsmittel für Isocyanate. Vor der Durchführung von Vernetzungsversuchen mit trifunktionellen Aldehyden und Amiden wurde die klassische Biginelli-Reaktion nachgestellt und das Produkt charakterisiert [111, 112].

Struktur 26: Ethyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylat (Biginelli-Produkt)

Reaktionsschema:

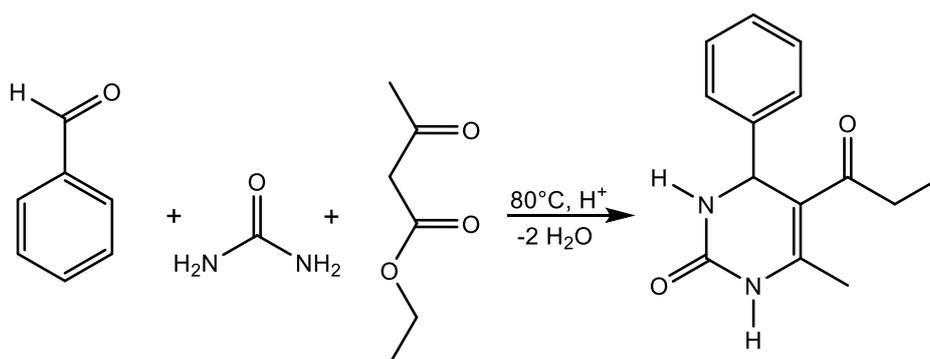


Abb. 52: Synthese des Biginelli Produktes **26** aus Benzaldehyd, Urea und Acetessigsäureester [111]

Ansatzberechnung:

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an das von S. R. Roy et al. beschriebene Verfahren mit der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-methylsulfat [bmim][MeSO₄] als Katalysator [183]. Für die Umsetzungen wurden Acetessigester, Benzaldehyd und Urea äquimolar eingesetzt und mit 1 mol% 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-methylsulfat ([bmim][MeSO₄]) katalysiert.

Tab. 13: Ansatzberechnung zur Synthese von **26** aus Acetessigester, Benzaldehyd und Urea

	Acetessigester	Benzaldehyd	Urea	[bmim][MeSO ₄]
Molekulargewicht (g/mol)	130,14	106,12	60,06	250,32
Stoffmenge (mmol)	50,0	50,0	50,0	0,5
Einwaage (g)	6,51	5,31	3,00	0,126

Beispielansatz:

8,72 g Acetessigester

7,10 g Benzaldehyd

4,01 g Urea

0,17 g 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-methylsulfat [bmim][MeSO₄]

20,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Dimrothkühler und Stickstoffeinleitungsrohr wurden Acetessigester, Benzaldehyd und Urea eingewogen und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für etwa eine Stunde gehalten. Nach Abschluss der Reaktion wurden 10 mL deionisiertes Wasser zum Produktgemisch gegeben, die wässrige Phase im Scheidetrichter abgetrennt und das Produkt auskristallisiert. Bei Bedarf kann die ionische Flüssigkeit, die in der wässrigen Phase enthalten ist, durch Abdestillation des Wassers wieder aufgearbeitet werden. Das Produkt wurde in Acetessigester umkristallisiert, mehrfach mit Wasser gewaschen und bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank bei 40 mbar über Nacht getrocknet. Die Ausbeute nach Aufarbeitung betrug 83 %. Die Charakterisierung des Biginelli-Produktes **26** erfolgte mittels Schmelzpunktbestimmung, IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie.

Schmelzpunkt Sigma Aldrich Referenzprodukt: 208 °C, Schmelzpunkt Eigensynthese: 207 °C

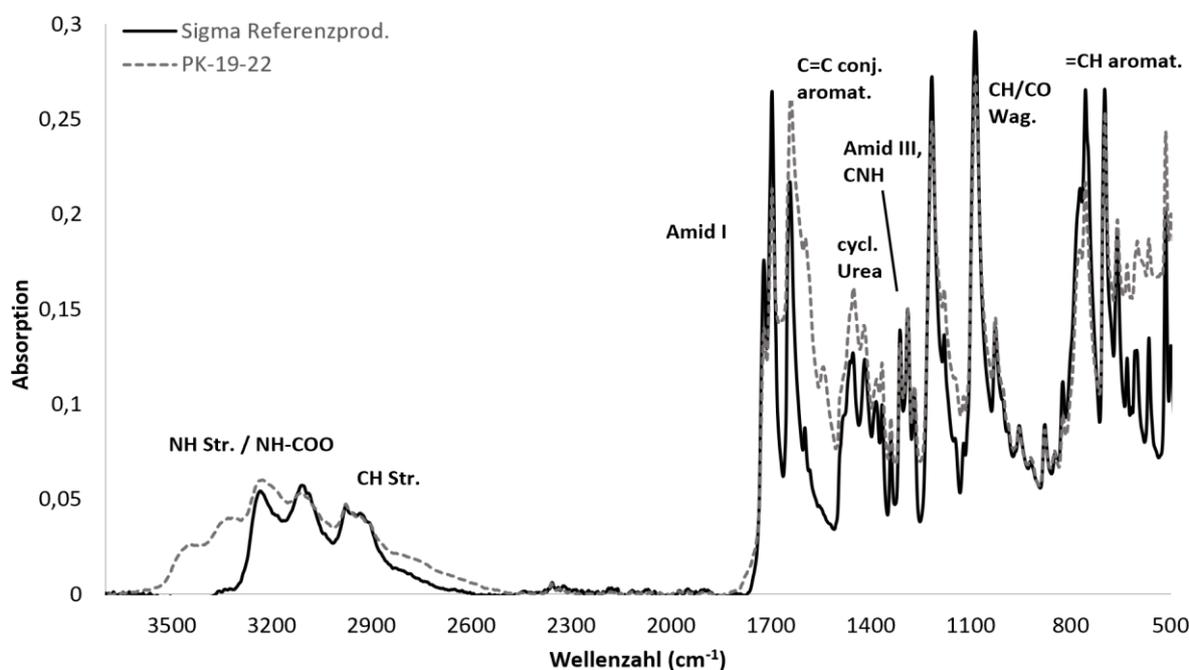


Abb. 53: IR-Spektrum des Biginelli-Produktes **26** von 3700-500 cm⁻¹

IR (Resonanz in [cm⁻¹] und Typ): 3230 (NH–CO und NH Str.), 2980 (CH₃ Str.), 2930 (CH₂ Str.), 1720 Amid I (C=O), 1640, 1597 (C=C conj. aromat.), 1450 (cycl. Urea.), 1310 (N–C–N asym. Str.), 875, 755 (CH aromat. Twist., Wag.), 696 (NH Def.), 515 (C=C Skelettschw.) [176, 183]

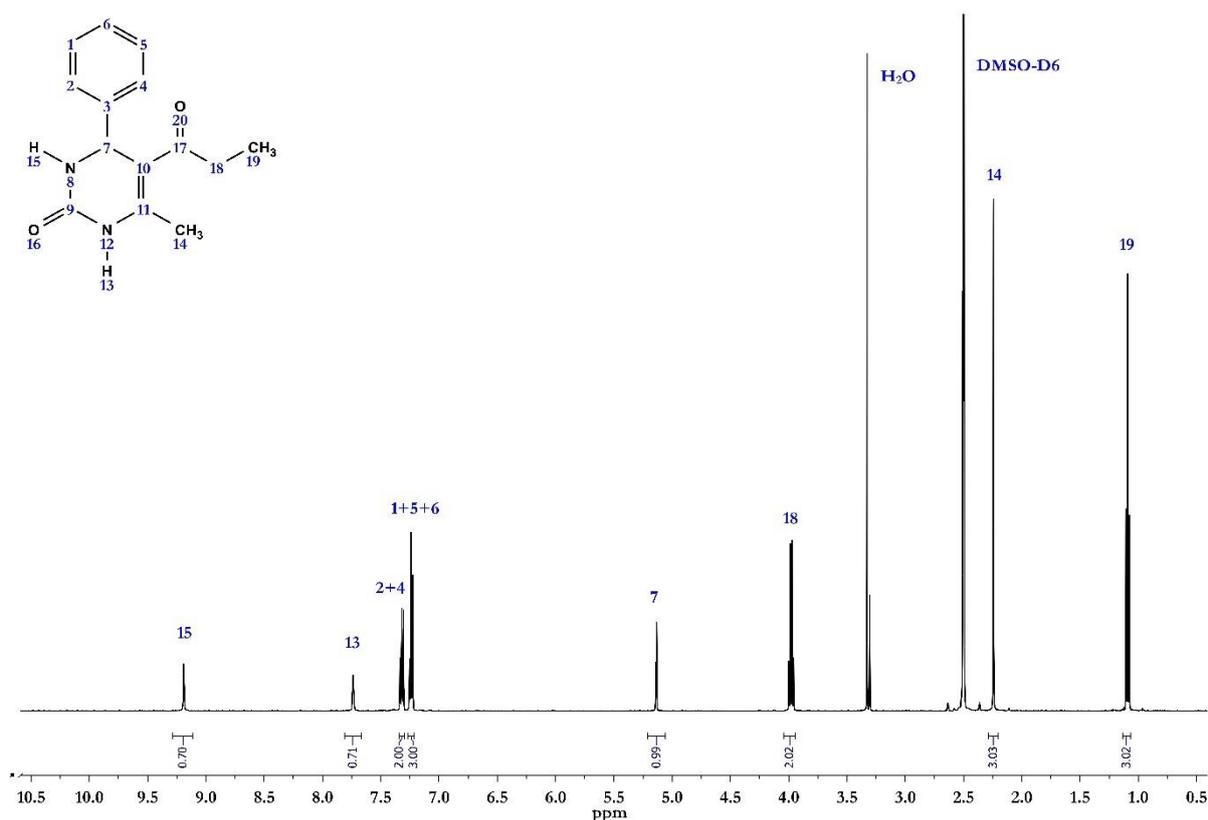


Abb. 54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ethyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylat (Biginelli-Produkt) **26**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,09 (3H, t, $J = 7,1$ Hz; **19**); 2,24 (3H, s, **14**); 3,98 (2H, q, $J = 7,1$ Hz, **18**); 5,14 (1H, d, $J = 3,3$ Hz, **7**); 7,25 (1H, tt, $J = 8,0$ Hz, **6**); 7,35 (2H, tt, $J = 8,0$ Hz, **1**, **5**); 7,75 (1H, s, **13**); 9,21 (1H, d, **15**)

4.2 Vorversuche und Eduktreinigung

4.2.1 Vorversuch zur zeitabhängigen NCO-OH-Reaktion

Zur Darstellung des Ammoniak-Trimers **18** und des mit MPEG 350 modifizierten Ammoniak-Trimers **19** ist die Verwendung von Ammoniak nötig. Synthesebedingt ist die Einleitung von gasförmigem Ammoniak in den Reaktionskolben nur bedingt sinnvoll, sodass eine alternative Option gefunden werden sollte. Kommerziell sind ammoniakalische Alkohol-Lösungen erhältlich, in welchen Ammoniak beispielsweise ein oder zwei molar (1 N oder 2 N) gelöst ist. Problematisch ist jedoch, dass in Verbindung mit Isocyanaten eine Konkurrenzreaktion von Ammoniak und Alkoholen vorliegt, wenngleich die Reaktionsgeschwindigkeit von NH_3 mit NCO-Gruppen höher ist als die von primären OH- mit NCO-Gruppen [184, 185]. In einem Vorversuch sollte daher geprüft werden, wie sich zeitabhängig der NCO-OH-Umsatz bei gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von **18** und **19** entwickelt. Dazu wurde das HDI-Trimer N 3600, gelöst in Aceton, bei Raumtemperatur äquimolar mit wasserfreiem Ethanol gemischt, auf den ATR-Kristall

aufgetragen und in definierten Zeitabständen nach Isocyanurat-Normierung der Isocyanatumsatz bestimmt. Dazu wurde eine kleine, abgeschlossene Vorrichtung verwendet, um Verdunstungseffekte zu minimieren. Folgende Abbildung zeigt die zeitliche Isocyanatumsatz und damit die Abnahme der NCO-Bande bei 2260 cm^{-1} und die Entstehung der Amid- und Urethanbanden:

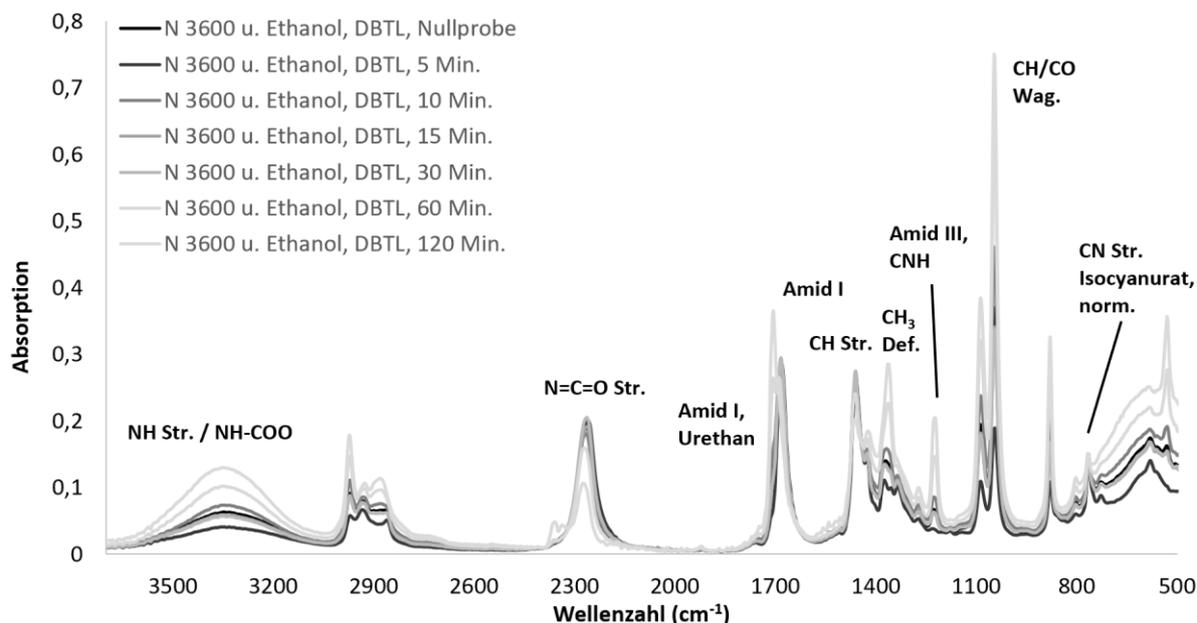


Abb. 55: IR-Spektren der zeitabhängigen NCO-OH-Umsetzung von $3700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$

Der Versuch zeigt innerhalb der ersten halben Stunde nach Reaktionsbeginn lediglich einen Reaktionsumsatz von unter 5%, nach einer Stunde etwa 15% und nach 120 Minuten einen Umsatz von etwa 50% des Ethanols. In Anbetracht, dass die NCO-OH-Reaktion lediglich eine Konkurrenzreaktion zur Umsetzung von Ammoniak mit dem HDI-Trimer darstellt, konnte geschlossen werden, dass bei Raumtemperatur keine signifikanten unerwünschten Produkte gebildet wurden. Die NMR-Daten des NH_3 -Trimers **18** belegen eine Produktreinheit von $>99\%$, welche für die Vernetzungsversuche ausreichend ist.

4.2.2 Eduktreinigung von HMBA, Vanillin und HMF

Die Aufreinigung des 4-(Hydroxymethyl)benzaldehydes **10** wird im Kapitel 4.2.2 im Rahmen der Synthesevorschrift für das HMBA **10** beschrieben.

Das für die Trimerisierung verwendete Vanillin von *Sigma Aldrich* ($>99\%$) wurde vor Gebrauch zwei Mal aus Wasser umkristallisiert und im Anschluss mittels Kapillardestillation bei 15 mbar und 40 °C für 24 Stunden gründlich getrocknet. Anschließend erfolgte die Charakterisierung mittels IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Spektren inklusive Auswertung sind im Anhang unter der Strukturnummer **27** dargestellt. Interessant ist die chemische Verschiebung des Signals der OH-Gruppe in Abhängigkeit der Lösemittelwahl: Bei dem standardmäßig verwendeten DMSO-d_6

ist das Signal bei $\delta = 9,77$ ppm zu finden, während die chemische Verschiebung bei Verwendung von Chloroform-D einen Wert von $\delta = 6,33$ ppm aufweist.

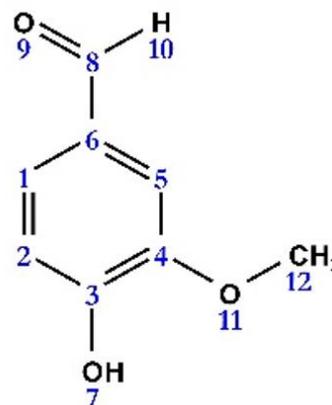
IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3160 (OH Val.), 2980 (CH_3 Str.), 2856 (CH_2 Str.), 1740 ($\text{C}=\text{O}$ Str. Aldehyd), 1585, 1508 ($\text{C}=\text{C}$ conj. arom.), 1425 ($\text{O}-\text{CH}_3$), 1155, 1125 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Val.), 1018 (CO/CH Wag.), 856, 810 (CH arom. Wag.) [176, 181].

Lösemittel DMSO- d_6 :

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 3,84 (3H, s, **12**); 6,96 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, **5**); 7,39 (1H, s, **2**), 7,42 (1H, dd, $J = 8,0$ Hz, **1**); 9,77 (1H, s, **7**); 10,25 (1H, s, **10**)

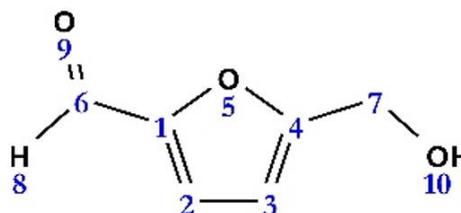
Lösemittel Chloroform- d :

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 3,97 (3H, s, **12**); 6,33 (1H, s, **7**); 7,05 (1H, dd, $J = 8,5$ Hz, **2**); 7,42 (1H, s, **5**); 7,43 (1H, d, $J = 4,5$ Hz, **1**); 9,85 (1H, s, **10**)



5-Hydroxymethylfurfural stellt ein Naturprodukt dar, welches Schwankungen der Nebenprodukte, des Schmelzpunktes und der Farbe aufweist. Das von *Carbolution* stammende 5-Hydroxymethylfurfural, welches als Edukt für das HMF-Dimer **11** sowie HMF-Trimer **15** dient, ist mit einer Reinheit von 98 % spezifiziert und wird in Anlehnung an das Patent von Tim T. Ståhlberg et al. durch Kristallisation aufgereinigt [186]. Dazu wurde ein Teil HMF in vier Teilen 2-Methoxy-2-methylpropan (MTBE) gelöst und mithilfe einer Eis-Flüssigstickstoff-Mischung auf -30 °C abgekühlt und für mehrere Stunden gehalten. Auskristallisierte HMF-Kristalle wurden nach Abdekantieren des Lösemittels abgenommen, zwei Mal in n-Pentan gewaschen und abgenutscht. Daraufhin wurden die nun gleichfarbig gelbstichigen Kristalle bei 0 °C bei 50 mbar (mit Kapillare) getrocknet und mittels IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert. Die Ausbeute betrug etwa 65%. IR- und NMR-Spektren inklusive Auswertung befinden sich im Anhang unter Strukturnr. **28**. IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3335 (OH Val.), 2930 (CH_2 Str.), 1660 ($\text{C}=\text{O}$ Str.), 1518 ($\text{C}=\text{C}$ Furan Ringschw.), 1395 (CH Rock.), 1185 ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{Ring}$), 1018 (CO/CH Wag.), 810 (CH Wag.) [176, 187].

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 4,51 (2H, d, $J = 5,9$ Hz, **7**); 5,56 (1H, t, $J = 4,2$ Hz, **10**); 6,61 (2H, d, $J = 3,5$ Hz, **3**); 7,50 (2H, d, $J = 4,2$ Hz, **2**); 9,60 (1H, s, **8**)



4.3 Charakterisierung des HDI-Trimers, Bindemittel- und Härterauswahl

4.3.1 Charakterisierung des HDI-Trimers

Das zur Synthese von Vernetzungsbausteinen verwendete Hexamethylendiisocyanat-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 von *Covestro* ist ein lösemittelfreies HDI-Trimerisat und weist einen HDI-Monomergehalt von $\leq 0,25\%$ auf. Für die Anwendung ist vor allem das Isocyanat-Äquivalentgewicht ($NCO-E_w$) von Bedeutung, welches das Vorhandensein von monomerem HDI oder höheren Umsetzungen als Trimerisate berücksichtigt. Spezifikationsbedingt weist das N 3600 einen Isocyanatgehalt von $23 \pm 0,5\%$ auf. Dies entspricht einem NCO-Äquivalentgewicht von $NCO-E_w = 178,7 - 186,7$ g/mol NCO. Die theoretische Funktionalität des HDI-Trimers beträgt $F_{NCO} = 3$, das theoretische Molekulargewicht ohne Nebenprodukte $M = 504,59$ g/mol, welches einem idealisierten Isocyanat-Äquivalentgewicht von $NCO-E_w = 168,20$ g/mol NCO entspricht. Da das theoretische NCO-Äquivalentgewicht kleiner als das spezifiziertere $NCO-E_w$ ist, ergibt sich für N 3600 praktisch eine Verringerung der mittleren Funktionalität von $F_{NCO} = 3$ um $0,18 - 0,30$, sodass die NCO-Funktionalität von N 3600 spezifikationsbedingt $F_{NCO} = 2,70 - 2,82$ beträgt.

Im Rahmen der Arbeit wurde das $NCO-E_w$ für die „äquimolare“, oder besser äquifunktionelle, Umsetzung des HDI-Trimers N 3600 mit OH-funktionellen Bausteinen durch Reaktion mit einer bekannten Menge Butanols ($OH-E_w = 74,12$ g/mol OH) bestimmt. Die Ansatzberechnung zur Ermittlung des NCO-Äquivalentgewichts erfolgte, indem vom mittleren spezifizierten $NCO-E_w$ von $182,7$ g/mol NCO theoretisch genau 50% der NCO-Gruppen mit Butanol umgesetzt werden. Beide zuvor im Kühlschrank gelagerten Komponenten wurden dann bei 8 °C im Verhältnis von $1,23$ g N 3600 zu $1,0$ g Butanol in erhöhtem Maßstab (min. $\times 10$) eingewogen, homogenisiert und eine IR-Nullprobe gemessen. Nach 24 Stunden Reaktionszeit bei 40 °C wurde eine weitere Probe mittels IR gemessen und der NCO-Umsatz durch Integration bestimmt. Bei exakt 50% NCO-Umsatz entspricht das angenommene mittlere $NCO-E_w$ von $182,7$ g/mol NCO dem gemessenen NCO-Äquivalentgewicht. Wicht der mittels IR ermittelte Umsatz vom theoretischen Umsatz ab, konnte dementsprechend das NCO-Äquivalentgewicht des eingesetzten N 3600 genau errechnet werden. Der Mittelwert von fünf Einzelbestimmungen betrug $NCO-E_w$ von $182,6$ g/mol NCO, was einem NCO-Gehalt von $23,00\%$ entspricht. Beide Werte sind demnach mittig in den von *Covestro* ausgegebenen Spezifikationen. Die Funktionalität des eingesetzten N 3600 betrug somit $F_{NCO} = 2,76$. Die Dichte des N 3600 betrug bei 20 °C gemäß DIN EN ISO 2811 $\rho = 1,16$ g/ml, die Viskosität bei 23 °C 1250 mPa·s. Eine weitere spektroskopische Untersuchung des HDI-Trimers N 3600 fand mittels NMR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie statt:

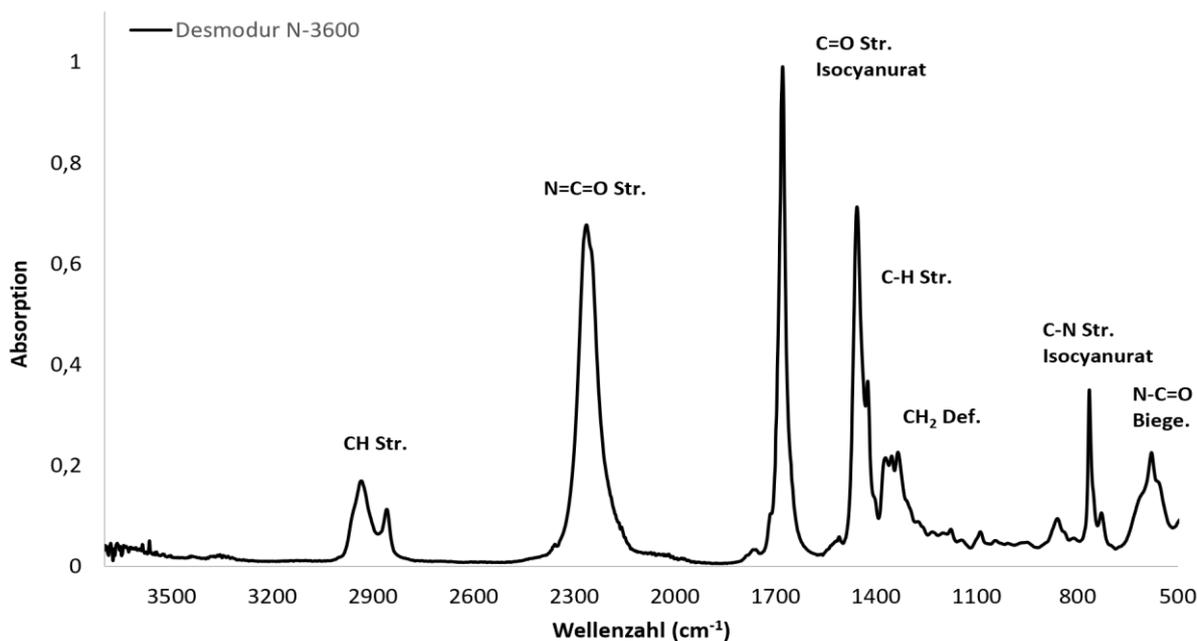


Abb. 56: IR-Spektrum von Desmodur[®] ultra N 3600 von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in [cm^{-1}] und Typ): 2925 (CH_2 Str.), 2854 (CH_x Str.), 2265 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ Val.), 1678 ($\text{C}=\text{O}$ Str.), 1608 ($\text{C}=\text{C}$ conj. arom.), 1460 (CH_2 Def., $\text{C}-\text{N}$ Str.), 765 ($\text{C}-\text{N}$ Str., Isocyanurat, norm.), 575 ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$ Biege.) [159, 176].

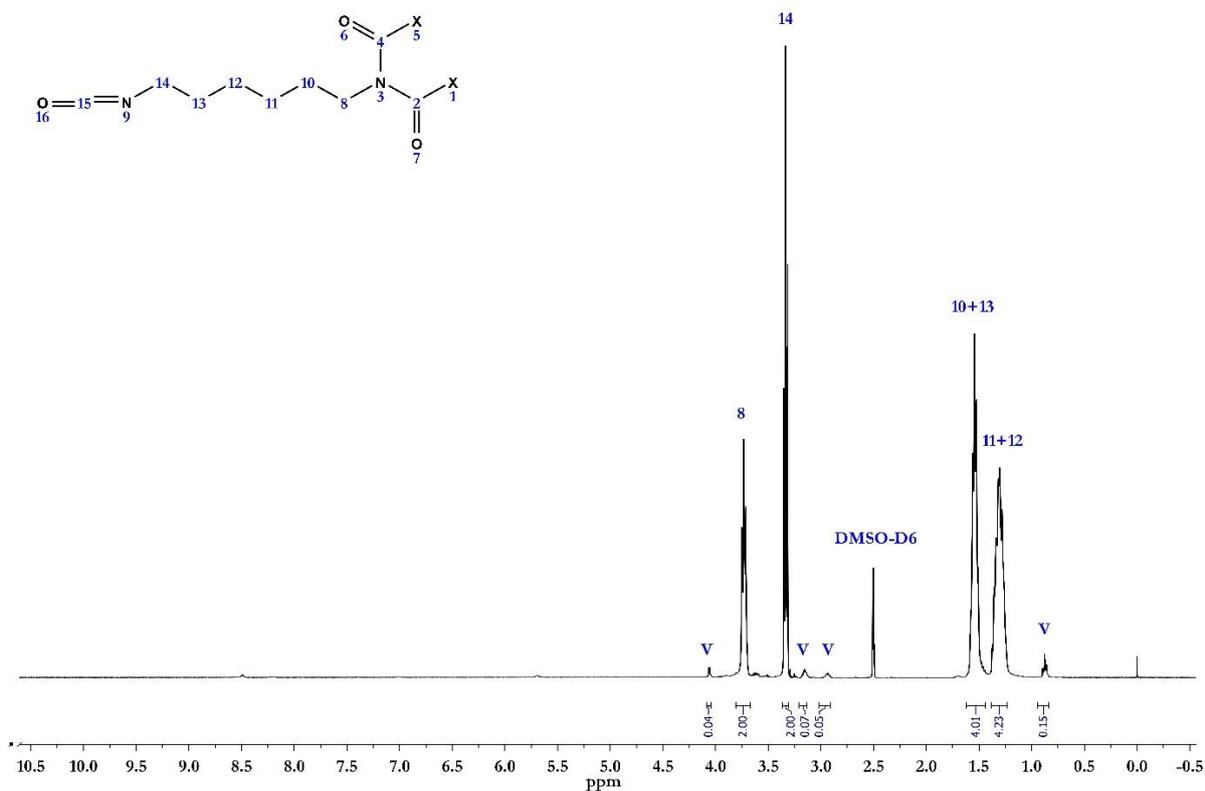


Abb. 57: ^1H -NMR-Spektrum von Desmodur[®] ultra N 3600, Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer)

^1H -NMR: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,33 (4H, m, **11**, **12**); 1,51 (4H, m, **10**, **13**); 3,33 (2H, t, $J = 7,0$ Hz, **14**); 3,73 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, **8**)

Zur Verifizierung der geringfügigen Abweichungen der Protonenverhältnisse, insbesondere bei geringen chemischen Verschiebungen, wurde das Methanol-Trimer **16** synthetisiert und die Auswirkungen der Verunreinigungen auf das entstehende Urethan betrachtet. Dabei konnten keine Effekte festgestellt werden, sodass die Verunreinigung als Aliphaten identifiziert werden konnten, die die NCO-OH-Reaktion nicht beeinflussen.

Das Desmodur[®] ultra N 3600 wurde nach Verwendung mit Stickstoff als Inertgas überschichtet und dauerhaft kühl, dunkel und unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gelagert.

4.3.2 Bindemittelauswahl Vanillin-Na-HBS-Trimer

Für die Einkomponenten-Vernetzungsversuche des in Wasser dispergierten Vanillin-Na-HBS-Trimers sind in Kooperation mit dem Projektpartner *Covestro* drei verschiedene hydroxyfunktionelle Bindemitteldispersionen ausgewählt worden, um die Deblockierung des Vanillin-Na-HBS-Trimers **23** und die folgende Vernetzung mit dem jeweiligen Bindemittel zu untersuchen. Die Art der wässrigen Dispersionen und deren Eigenschaften sind in nachfolgender Tabelle dargestellt:

Tab. 14: Übersicht der ausgewählten Bindemittel für die Umsetzung mit Vanillin-Na-HBS-Trimer **23**

Name	Vernetzungskomponente	Festkörper (%)	OH / NCO-E _w (g/mol _x)*
Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion 23	Blockierte und modifizierte Isocyanat-Dispersion	38	1285,50
Bayhydrol [®] A 2470	OH-funkt. Polyacrylat-Dispersion	45	1285,56
Bayhydrol [®] A 2227/1	OH-funkt. Polyester-Polyacrylat-Dispersion	42	968,66
Bayhydrol [®] U 2757	OH-funkt. Polycarbonat-Ester-Polyurethan-Dispersion	52	1065,16

* Die angegebenen OH- bzw. NCO-Äquivalentgewichte berücksichtigen den Lösemittelgehalt

Für die Vernetzungsversuche wurden **23** und die jeweiligen Bindemittel im NCO-OH-äquivalenten Verhältnis (**23** zu Bayhydrol[®] A 2470: 1,00 g / 1,00 g; **23** zu Bayhydrol[®] A 2227/1: 1,33 g / 1,00 g; **23** zu Bayhydrol[®] U 2757: 1,21 g / 1,00 g) gemischt und appliziert.

Das Bayhydrol[®] A 2470 und das Bayhydrol[®] A 2227/1 weisen mit 3,9 % bzw. 3,8 % einen höheren OH-Gehalt als das Bayhydrol[®] U 2757 mit 1,9 % OH-Anteilen auf, sodass die beiden erst genannten Bindemittel bei äquimolarer Verwendung des gleichen Härters höher vernetzte Lackfilme ausbilden.

4.3.3 Bindemittel- und Härterauswahl für Versuche mit enzymat. Polyester

Für den in Zusammenarbeit mit dem Biochemie-Bereich der Hochschule Niederrhein enzymatisch dargestellten aromatisch-aliphatischen Polyester wurden in dieser Arbeit Lackrezepturen erarbeitet, um den Polyester vergleichend in verschiedenen Härtersystemen zu vernetzen und die Eigenschaften zu bewerten. Zuvor wurden lacktechnisch relevante Eigenschaften, wie z.B. die OH-Funktionalität oder das Zahlenmittel M_n des Polyesters (vgl. Kapitel 4.3.3 und 5.6.1) untersucht.

Das Desmophen[®] VP LS 2328 wurde als kurzkettiger Polyester ausgewählt und weist, wie der enzymatische Polyester, eine lineare Struktur auf. Das Desmophen[®] 800 hingegen ist, obwohl es ebenfalls einen kurzkettigen Polyester darstellt, hoch verzweigt und weist daher eine deutlich höhere OH-Funktionalität als die eines linearen Polyesters mit $F_{OH} = 2$ auf. Somit sind im Vergleich zu Desmophen[®] VP LS 2328 bei äquimolarem Einsatz höhere Netzwerkdichten zu erwarten. Die Eigenschaften der eingesetzten Polyester sind in Tabelle 15 dargestellt:

Tab. 15: Übersicht der Eigenschaften des enzymatischen und der ausgewählten Vergleichspolyester

Polyester (100 %ig)	Struktur	COOH-E_w (g/mol COOH)	OH-E_w (g/mol OH)
Desmophen [®] 800	hoch verzweigt	>11220	198
Desmophen [®] VP LS 2328	Linear	>11220	214
Enzymatischer Polyester	Linear	1700	334

Um einen möglichst umfangreichen Anwendungsbereich des enzymatischen Polyesters angeben zu können, wurden drei verschiedene Arten der Vernetzung und entsprechende Härter zur Vernetzung ausgewählt. Maprenal[®] MF 800 / 55iB stellt einen kommerziell häufig verwendeten Melaminhärter dar, Desmodur[®] ultra N 3600 wurde als Isocyanat-Vernetzer und IpoX[®] CL 12 als Epoxidharz eingesetzt. Alle ausgewählten Härterkomponenten weisen eine ähnliche Zahl von funktionellen Gruppen je Molekül ($F \approx 3$) auf, die zur Vernetzung zur Verfügung stehen. Relevante Eigenschaften der ausgewählten Härterkomponenten sind nachfolgend dargestellt:

Tab. 16: Übersicht der Eigenschaften der ausgewählten Härterkomponenten

Härter	Festkörper (%)	Struktur	Viskosität (mPa·s)	E_w (g/mol_s)
Maprenal [®] MF 800 / 55iB	55	Isobutyliertes Melamin- Formaldehyd-Harz	220-360	400*
Desmodur [®] ultra N 3600	100	HDI-Trimer	1250	182,6
IpoX [®] CL 12	100	Glycerin- Polyglycidylether	160-200	140-150

* Das angegebene Äquivalentgewicht berücksichtigt den Lösemittelgehalt von 55 % Isobutylketon (iB)

4.4 Versuchschronologie und Rezepturen für Vernetzungen

Im nachfolgenden Kapitel werden in Kürze themenabhängig und chronologisch Versuche und deren Ziele vorgestellt, welche im Ergebnisteil vorgestellt und diskutiert werden. Insbesondere bei Vernetzungsversuchen werden die jeweilig verwendeten Lackrezepturen sowie weitere Kenndaten, wie beispielsweise Vernetzungsverhältnisse oder Katalyseinformationen, angegeben.

4.4.1 Oxazolin-Vernetzungen

Die Klasse der fünfgliedrigen 2-Oxazoline wurde für die weiteren Untersuchungen ausgewählt, da diese auf verschiedenen in der Literatur beschriebenen Syntheserouten aus kommerziell in großen Mengen zugänglichen Edukten dargestellt werden können. Damit bei Ringöffnung und anschließender kationischer Polymerisation vernetzte Polymere ausgebildet werden können, ist es nötig die Oxazolin-Funktionalität eines Moleküls auf $F_{\text{Ox}} > 2$ zu erhöhen. Hydroxy-funktionelle 2-Oxazoline können mit einem Hexamethylendiisocyanat-Trimer ohne Ringöffnung des 2-Oxazolins umgesetzt werden, um eine Oxazolin-Funktionalität von $F_{\text{Ox}} \approx 3$ zu erhalten, sodass dieser Baustein durch Selbstvernetzung polymere Netzwerke ausbilden kann. Nach der Auswahl der Syntheseroute der OH-Oxazoline über Aminoalkohole und Carbonsäuren wurde das 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol (Essigsäure-Oxazolin) **1** synthetisiert und mit HDI-Trimer trimerisiert. Die kationische Polymerisation des Essigsäure-Oxazolin-Trimers **6** wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Mithilfe von rheometrischen DMTA-Messungen wurden zum einen Polymerisations-Onset-Temperaturen in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators, und zum anderen Glasübergangstemperaturen der vernetzten Lackfilme ermittelt. Des Weiteren wurden mechanische und chemische Prüfungen der entstandenen Beschichtungen durchgeführt. Da die ermittelte Vernetzungstemperatur sehr hoch ist, wurde durch Modifikation der 4-Position des Oxazolins versucht diese zu senken. Die Substituenten der 4-Position wirken sich auf die Nucleophilie des Stickstoffs und damit indirekt auf die Initiierungstemperatur der Ringöffnung aus, beeinflussen aber auch die Oxazolin-Bildungsreaktion [188]. Im Anschluss wurde auch die 2-Position der Oxazoline durch die Verwendung verschiedener Carbonsäuren modifiziert und die Auswirkungen auf die Vernetzung sowie die Polymernetzwerke untersucht. Aufgrund der Trimer-Struktur der als Vernetzter eingesetzten Oxazolin-HDI-Trimer-Addukte ist anzunehmen, dass die Kettenfortpflanzung aus sterischen Gründen stark eingeschränkt ist und eine Zugabe von Oxazolin-Monomer zu höher vernetzten und beständigeren Beschichtungen führt. Die **Oxazolin-Monomer-Versuche** zeigen den Einfluss der Monomerzugabe auf die Beschichtungseigenschaften und wurden im Versuch **Variation der Monomermenge** untersucht und bestätigt.

Oxazolin-Monomer-Versuche:

Für die anwendungstechnischen Vernetzungsversuche der Oxazolin-Trimer-Varianten wurden jeweils 2,00 g des Oxazolin-Trimers (50 %ig in MEK) abgenommen, 0,50 g DMSO und 0,20 g einer 10 %igen-Zinn(IV)chlorid-Lösung als Katalysator hinzugegeben und bei der Monomer-Variante zusätzlich 1,00 g ($\hat{=}$ +100 %) des entsprechenden Oxazolin-Monomers (+Mono.) eingewogen. Anschließend wurden die Mischungen auf gereinigte Aluminiumbleche mit 120 μm Nassschichtdicke rakelappliziert und nach 15-minütigem Ablüften für 15 Minuten bei 180 °C im Ofen eingebrannt.

Versuch: Variation der Monomermenge

Aufgrund der Ergebnisse der Oxazolin-Monomer-Versuche, die den signifikant positiven Einfluss der 100 %-Oxazolin-Monomerzugabe hinsichtlich der polymeren Netzwerkeigenschaften darlegen, wurde der Einfluss der Monomerzugabe am Beispiel des Benzoesäure-Oxazolin-Trimers **8** genauer untersucht: Dazu wurde Benzoesäure-Oxazolin-Monomer **3** in fünf verschiedenen Konzentrationen (0 – 100 %) dem Trimer-Baustein vor der Vernetzung hinzugefügt und nach dem Einbrennen die anwendungstechnischen Eigenschaften inklusive des Sol- bzw. Gel-Anteils ausgewertet. Die Katalysatorkonzentration (SnCl_4) wurde für jede Probe auf 1 % des Gesamtfestkörpers eingestellt, sodass die Ergebnisse nicht durch Katalyseeffekte beeinflusst werden. Alle Proben wurden nach Applikation für 15 Minuten abgelüftet und dann für weitere 15 Minuten bei 180 °C im Ofen vernetzt.

4.4.2 Biginelli-Vernetzung

Mithilfe der Biginelli-Reaktion können theoretisch polymeranaloge Strukturen ausgebildet werden, wenn mindestens zwei der drei eingesetzten Komponenten polyfunktionell vorliegen. Bevor die polymeranaloge Biginelli-Reaktion untersucht worden ist, wurde die Reaktion durch die Umsetzung von Benzaldehyd, Urea und Acetessigester zum Ethyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylat **26** nachgestellt und das Produkt spektroskopisch untersucht (vgl. Kapitel 4.1.5). Dazu wurde ein für die polymeranaloge Umsetzung geeigneter Katalysator ausgewählt, da dieser nach der Reaktion nicht entfernt werden kann. Im Anschluss wurden polymeranaloge Aldehyde, wie beispielsweise das Vanillin-Trimer **12** oder das HMF-Trimer **15** sowie ein trimerisiertes Urea-Addukt in Form des Ammoniak-Trimers **18** synthetisiert und im Rahmen der **Biginelli-Vernetzungsversuche** äquimolar gemischt und bei 140 °C eingebrannt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Kombination mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen der Proben ausgewertet.

Biginelli-Vernetzungsversuche:

Für die Biginelli-Vernetzungsversuche wurden die Edukte der Mehrkomponentenreaktion äquimolar eingesetzt und mit 1 mol% [bmim][MeSO₄] katalysiert. Alle Proben wurden rakelappliziert, 15 Minuten abgelüftet und 15 Minuten bei 140 °C eingebrannt. Die Probe 1 beinhaltete die Edukte der klassischen Biginelli-Reaktion und sollten daher keinen vernetzten Lackfilm ausbilden. Auch die Proben 2 und 3 enthielten jeweils nur eine höher funktionelle Komponente, sodass lediglich eine Molekülvergrößerung, aber keine Vernetzung zu erwarten gewesen ist. Da bei Probe 5 der Acetessigester als Vernetzungskomponente nicht eingesetzt worden ist, war nur bei Probe 4 eine Vernetzung nach Biginelli möglich.

Tab. 17: Erwartungen der Biginelli-Vernetzungsversuche nach dem Einbrennen

Proben-nummer	Eingesetzte Edukte (+ 1 mol% [bmim][MeSO ₄] 140 °C, 15 Min.)	Erwartung
1	Urea, Benzaldehyd, Acetessigester	nicht vernetzt
2	NH ₃ -Trimer 18 , Benzaldehyd, Acetessigester	Molekülvergrößerung, nicht vernetzt
3	Urea, Vanillin-Trimer 12 , Acetessigester	Molekülvergrößerung, nicht vernetzt
4	NH ₃ -Trimer 18 , Vanillin-Trimer 12 , Acetessigester	vernetzt
5	NH ₃ -Trimer 18 , Vanillin-Trimer 12	nicht vernetzt

4.4.3 Deblockierung von Hydroxybenzaldehyden und Sulfonat-Modifikation

Ausgehend von den Ergebnissen der Biginelli-Vernetzungsversuche wurde die Deblockierung von Hydroxybenzaldehyden, insbesondere vom Vanillin-Trimer **12** erst IR-spektroskopisch und im Folgenden auch gravimetrisch untersucht. Im Rahmen der **IR-Deblockierungsversuche** wurden die HDI-Trimer-Hydroxy(methyl)benzaldehyd-Addukte jeweils 50 %ig in DMSO auf Bleche rakelappliziert, bei verschiedenen Temperaturen (100 - 180 °C) im Ofen für 30 Minuten eingebrannt und nach Abkühlung unverzüglich mittels ATR-Spektroskopie gemessen. Um weiterhin Lösemittel- und Schichtdickeneffekte bei der Deblockierung und Evaporation des Blockierungsagens zu berücksichtigen, wurden zusätzlich gravimetrische Versuche unter realen Bedingungen durchgeführt. Durch Verknüpfung der Versuchsergebnisse konnten Struktur-Wirkungs-Beziehungen in Bezug auf die Deblockierung von Hydroxybenzaldehyden und (Hydroxymethyl)benzaldehyden validiert werden. Für das Vanillin-Trimer **12** wurden DSC-Messungen durchgeführt, um Enthalpieänderungen zu messen und Masseverlust der Proben zu erfassen. Mithilfe von temperaturabhängigen rheometrischen Oszillationsmessungen konnten schlussendlich initiale Deblockierungstemperaturen bestimmt werden und Aussagen über die

Vernetzungsprodukte getroffen werden. Unter Zuhilfenahme und Verknüpfung aller Ergebnisse konnte der Deblockierungsmechanismus des Vanillins aufgeklärt werden.

Aufgrund des günstigen Deblockierungsprofils des Vanillins sollte die Möglichkeit geprüft werden eine wässrige Dispersion zu formulieren, die das mit Vanillin blockierte Isocyanat und ein OH-funktionelles Bindemittel enthält und somit ein 1K-Urethanharzsystem auf Wasserbasis darstellt. Dies ist mit gängigen Blockierungsmitteln nicht möglich, da die Deblockierungstemperaturen so hoch sind, dass Wasser als Lösemittel bereits evaporiert ist und die Netzwirkbildungsreaktion damit stark erschwert wird und keine optisch ansprechenden und beständigen Beschichtungen entstehen können [181]. Das unmodifizierte Vanillin-Trimer **12** ist allerdings für eine Dispergierung ungeeignet, sodass das Trimer mit Sulfonaten teilweise modifiziert worden ist und ein Verfahren zur Dispergierung dieses Bausteins entwickelt wurde. Schlussendlich wurde das wässrige Vanillin-Na-HBS-Trimer **23** mit verschiedenen Bindemitteln mittels DMTA vernetzt und die Deblockierung des Bausteins IR-spektroskopisch untersucht.

4.4.4 Vernetzung von Aldehyden mit Amiden

Auf Grundlage der Biginelli-Vernetzungsversuche und der Ergebnisse der Deblockierungsversuche wurde die Reaktion von polyfunktionellen Aldehyden mit insbesondere primären Amiden näher untersucht. Ziel war es dabei Urea-Formaldehyd-Harze ohne das reaktive, aber auch toxikologisch bedenkliche, Formaldehyd nachzuahmen. Dazu wurden nicht deblockierende, höher funktionelle, Aldehyde wie z.B. das HMBA-, das HMF-Trimer oder HMF-Dimer (**13**, **15**, **11**) mit Urea und Urea-Derivaten in verschiedenen Vernetzungsverhältnissen miteinander umgesetzt. Um gleichbleibende Reaktionsverhältnisse zu wahren, wurde aufgrund des angenommenen Reaktionsmechanismus aus Kapitel 2.4 eine Aldehyd-Gruppe und eine primäre Amid-Gruppe jeweils als difunktionell gewertet. Die sich ergebenden Funktionalitäten und Äquivalentgewichte sind im Anhang in der Anhang Tabelle 8 dargestellt. Zur Katalyse wurden 0,5 % Essigsäure auf die festen Bestandteile der Formulierung dosiert und die Proben, die mittels DMSO auf einen 50 %igen Festkörper eingestellt wurden, bei 140 °C im Ofen für 30 Minuten vernetzt. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Darstellung eines trimeren Urea-Derivates, dem Ammoniak-Trimer **18**, entwickelt und dieser als primärer Amid-Vernetzungsbaustein eingesetzt. Aufgrund der nur sehr eingeschränkten Löslichkeit des NH₃-Trimers **18** wurde das Molekül mit Methoxypolyethylenglycolketten, welche die Solvatisierbarkeit deutlich erhöhen, zum MPEG-NH₃-Trimer **19** modifiziert. Aliphatische oder aromatische Dialdehyde eignen sich, um mechanische Eigenschaften der entstehenden Beschichtungen einzustellen [2, 54]. Neben der Untersuchung der Netzwerkeigenschaften durch DMA- und DMTA-Messungen sowie anwendungstechnischen

Prüfungen der vernetzten Filme, lag ein besonderer Fokus auf der Aufklärung des Vernetzungsmechanismus der Reaktion von Aldehyden mit Amiden. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Vernetzungsedukte und -produkte erwies sich nur als bedingt geeignet, da nur geringfügige spektrale Veränderungen sichtbar wurden, die keine Verifizierung der Vernetzungsreaktion zuließen. Aus diesem Grund wurde mithilfe der Raman-Rheometer-Kopplung eine Methode entwickelt, spektroskopische Änderungen während der Vernetzung sichtbar zu machen und in Kombination mit DMA- und DMTA-Messdaten validere Aussagen zur Vernetzungsreaktion treffen zu können.

4.4.5 Enzymatisch synthetisierter aliphatisch-aromatischer Polyester

Der von den Projektpartnern synthetisierte lineare Polyester mit aliphatischen und aromatischen Anteilen weist einen stark erhöhten OH-Gehalt auf, welcher zum einen die Bildung von hochvernetzten Polymernetzwerken ermöglicht und zum anderen durch die Kombinationen von aliphatischen und aromatischen Strukturen ein einzigartiges Eigenschaftsprofil der Beschichtungen innehaben sollte [189]. Nach Erhalt des Polyesters wurde die OH-Zahl nach DIN EN ISO 4629-2:2016 bestimmt und in ein OH-Äquivalentgewicht umgerechnet (vgl. Kapitel 2.2, analog zu Gl. 13). Die für die Vernetzung und Interpretation von anwendungstechnischen Daten wichtige OH-Funktionalität des Polyesters wurde durch zwei voneinander unabhängige Verfahren bestimmt. Auf Grundlage dessen konnten, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, zwei Vergleichspolyester sowie drei Härterkomponenten ausgewählt werden und nach Vorversuchen Lackrezepturen zur vergleichenden Prüfung der Eigenschaften der Polyester erstellt werden. Die Tabelle mit den jeweiligen Formulierungen der **Polyester-Vernetzungsversuche** befindet sich im Anhang (Anhang Tabelle 9). Neben ausführlichen anwendungstechnischen Prüfungen erfolgte eine IR-spektroskopische Untersuchung der Beschichtungen mit Fokus auf die Eigenschaften des enzymatischen Polyesters.

4.4.6 Cyclisches 6-Ring-Carbonat

Nachdem den Projektpartnern des Biochemie-Bereiches der Hochschule Niederrhein die Synthese des cycl. 6-Ring-Carbonates (5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxan-2-on) **20** ohne signifikante Mengen von Trimethylolpropan im Produkt gelang, konnten im Folgenden Reaktionsparameter für die Umsetzung mit dem HDI-Trimer evaluiert werden. Aufgrund der erhöhten Ringspannung und der daraus folgend geringeren initialen Ringöffnungstemperatur [151] war es nötig Reaktionstemperaturen und die Auswirkungen einer DABCO-Katalyse zu untersuchen. Bei zu hohen Temperaturen oder zu hohen Katalysatormengen bestand das Risiko einer Ringöffnung mit

anschließender Selbstpolymerisation des cycl. 6-Ring-Carbonates **20** bereits während der Umsetzung zum Carbonat-Vernetzer-Baustein **21**. Mittels DSC-Messungen von DABCO-katalysierten und unkatalysierten Proben konnten für die Trimerisierung, welche mittels IR-Spektroskopie verifiziert worden ist, geeignete Reaktionsparameter ermittelt werden. Im Zuge der Selbstvernetzung des Trimers **21** wurden mithilfe weiterer DSC-Messungen Reaktionsenthalpien bestimmt und die Ringöffnung mittels IR-Spektroskopie und DMTA-Messungen verifiziert. Weiterhin erfolgten umfassende anwendungstechnische Prüfungen inklusive Sol-Gel-Analysen der vernetzten Polycarbonat-Polyurethan-Beschichtungen. Um die Vorteile der niedrigeren Ringöffnungstemperatur des 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** in Relation zu einem trimerisierten cycl. 5-Ring-Carbonat zu setzen, wurde das strukturell ähnliche Glycerin-1,2-carbonat mit N 3600 zu **22** umgesetzt. Schlussendlich konnte die Selbstvernetzung des cycl. 5-Ring-Carbonat-Trimers **22** durch IR- und DMTA-Messungen, sowie anwendungstechnische Prüfungen einschließlich der Sol-Gel-Analyse vergleichend zum 6-Ring-Carbonat-Trimer **21**, untersucht werden.

5. Ergebnisse

5.1 Oxazolin-Vernetzungen

Das Essigsäure-Oxazolin (2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol) **1** wurde als erstes hydroxyfunktionelles 2-Oxazolin aus AMPD und Essigsäure synthetisiert und anschließend mithilfe des N 3600 zum Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6** trimerisiert. Dieses Molekül weist nun drei Oxazolin-Funktionalitäten auf, sodass bei kationischer Ringöffnungspolymerisation eine Selbstvernetzung erfolgen kann und damit das Entstehen einer Beschichtung möglich ist. Die Polymerisation und das vernetzte Polymer werden nachfolgend durch verschiedene Messverfahren untersucht.

5.1.1 DMTA-Messungen und Katalysatorversuche

Zur Ermittlung von Einbrenntemperaturen und geeigneten Katalysatoren wurde das in Kapitel 3.3.3 beschriebene Verfahren der temperaturabhängigen rheometrischen Oszillationsmessungen angewendet und bei erfolgreicher Vernetzung im zweiten Heizlauf die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt. Die DMTA-Messung von **6** ohne Katalysatoreinsatz zeigte keine Zunahme der Speicher- bzw. Verlustmoduln über den gesamten Temperaturbereich, sodass die Vernetzung nicht erfolgreich war und eine Katalyse zwingend erforderlich machte [61, 190]:

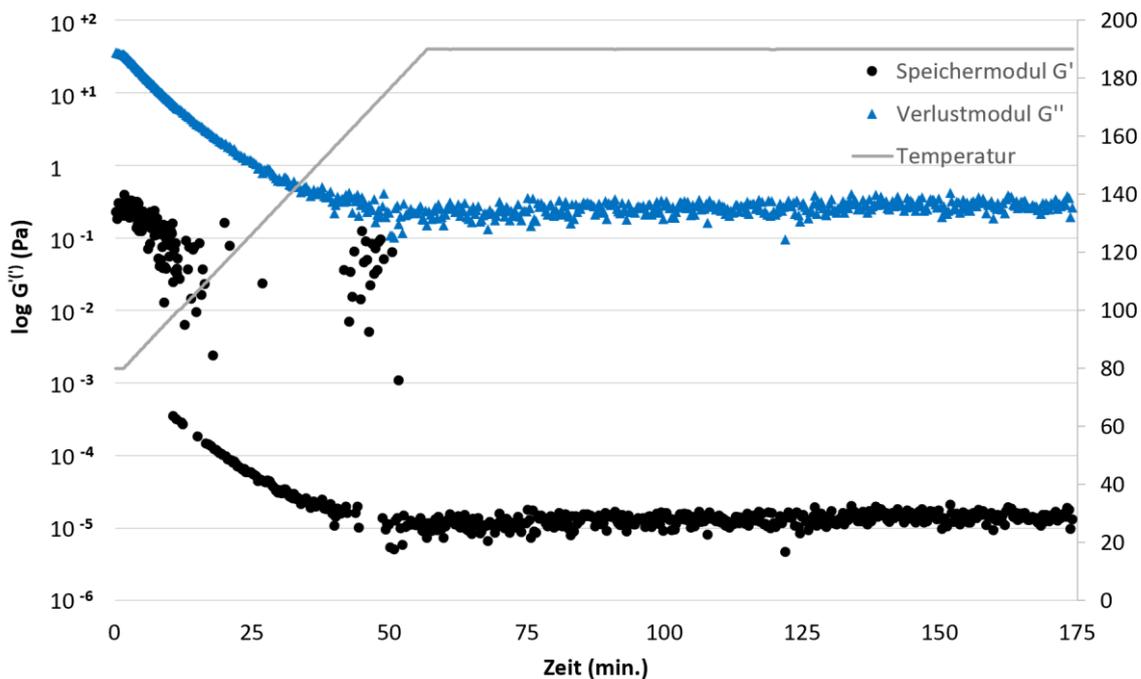


Abb. 58: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., ohne Katalysator
 Die anfängliche Abnahme von Speicher- und Verlustmodul ist auf die Viskositätsabnahme der Probe während der Temperaturerhöhung auf 190 °C zurückzuführen. Für die Katalysatorversuche wurden verschiedene protische sowie Lewis-Säuren eingesetzt und durch die DMTA-Messungen die Eignung des jeweiligen Katalysators herausgearbeitet. Beispielhaft sind die Diagramme der mit 0,5 % Essigsäure katalysierten Proben nachfolgend dargestellt:

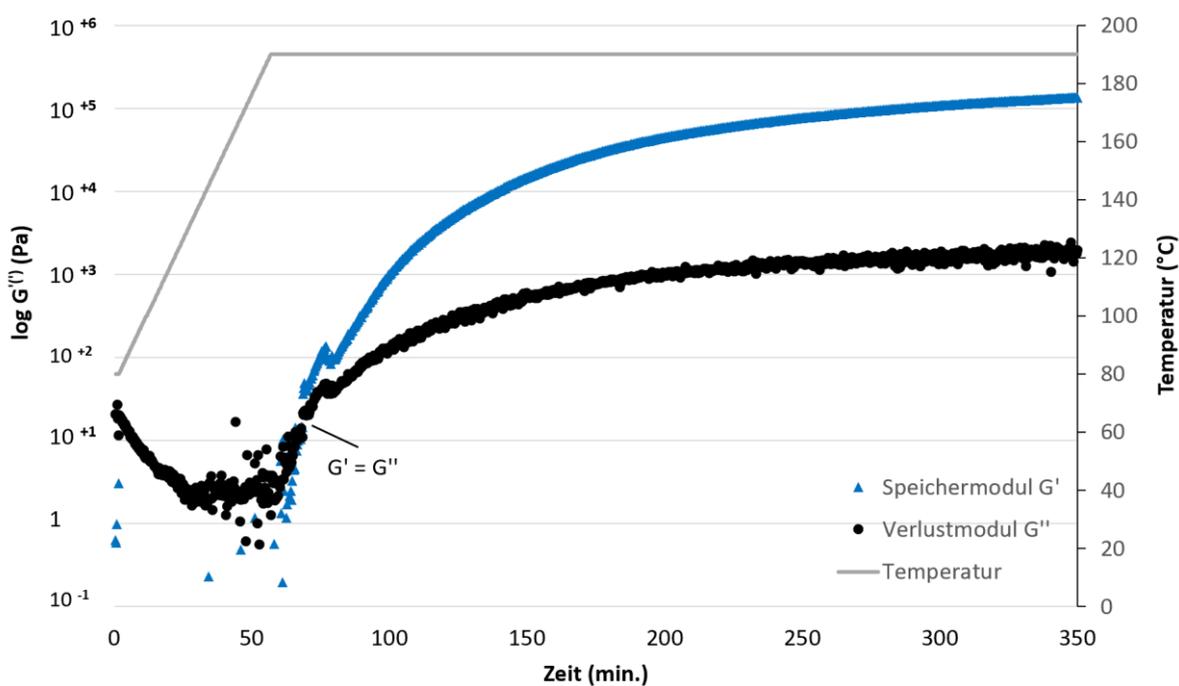


Abb. 59: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % HAC

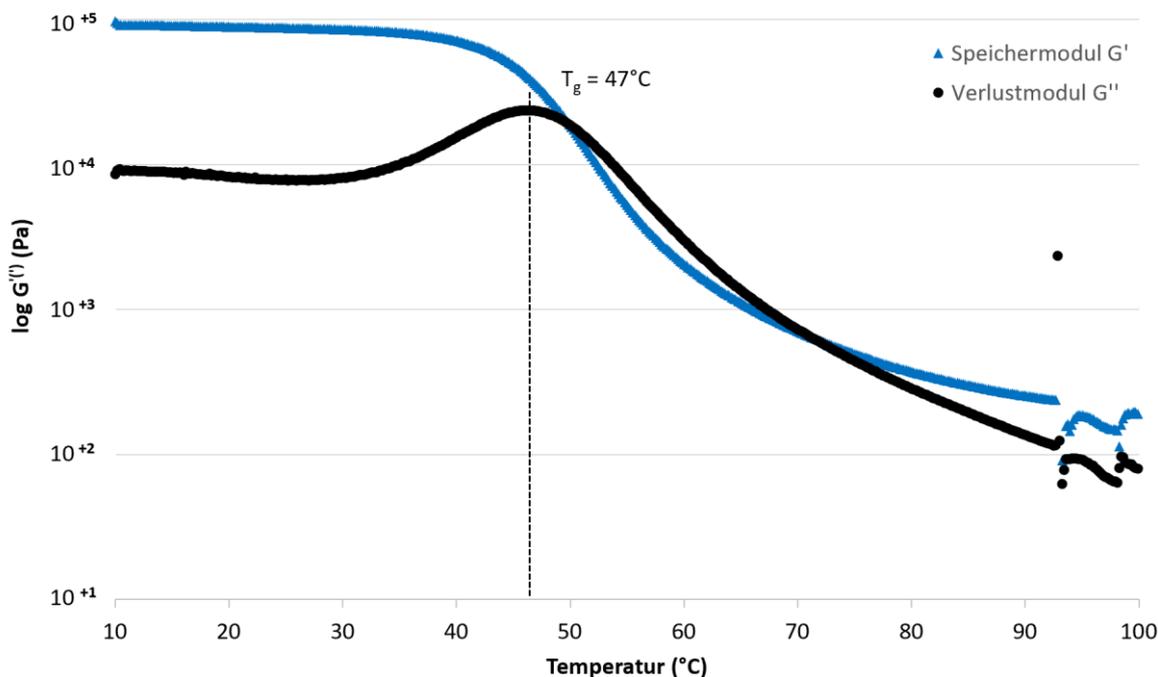


Abb. 60: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 2. Heizlauf, 100 °C, 1 °C/min., 0,5 % HAc

Im Gegensatz zur unkatysierten Probe ist bei der mit Essigsäure katalysierten Probe kurz nach Erreichen der 190 °C der Gelpunkt ($G' = G''$), gefolgt von starker Zunahme von Speicher- und Verlustmodul, zu beobachten. Die Tatsache, dass die Werte beider Moduln nicht wieder abnehmen, lässt den Schluss einer Netzwerkbildung zu [61, 63]. Dies wurde durch den zweiten Heizlauf mit messbarer Glasübergangstemperatur von $T_g = 47$ °C bestätigt. Die gauß-ähnliche Form der Kurve deutet zudem auf ein homogenes Polymernetzwerk hin. Die Ergebnisse der weiteren untersuchten Katalysatoren werden nachfolgend in Tabelle 18 dargestellt:

Tab. 18: DMTA-Katalysatorversuche der Vernetzung des Essigsäure-Oxazolin-Trimers 6

Art des Katalysators (0,5 %)	pK _s -Wert*	Gelpunkt ($G' = G''$) (°C nach min.)	T _g (°C)	Vernetzung?
Ohne	/	n.m.	n.m.	nein
Zinn(IV)chlorid	-0,60/-7,00	190 nach 5	40	ja, homogen
Cadmiumacetat	10,00/4,76	170 nach 0	40	ja, inhomogen
Schwefelsäure (konz.)	-3,00	190 nach 143	50	ja, inhomogen
Bernsteinsäure	4,16	190 nach 110	n.m.	vermutlich teilweise
Phosphorsäure (konz.)	2,16	n.m.	n.m.	nein
Zitronensäure	3,13	n.m.	n.m.	nein
Essigsäure (konz.)	4,76	190 nach 5	47	ja, homogen
Ameisensäure	3,75	n.m.	n.m.	nein
Zink(II)chlorid	9,00/-7,00	190 nach 60	43	ja, schwach

* pK_{s1}-Werte bzw. pK_s-Wert des Ions bzw. bei Hydrolyse entstehenden Komplexes und der bei Hydrolyse entstehenden Säure [191, 192, 193, 194, 195, 196]

Den Messungen zugehörige Diagramme befinden sich im Anhang (Anhang Abbildungen 39-50). Obwohl Phosphorsäure einen geringen pK_{s1} -Wert aufweist und damit eine starke Säure darstellt, wird die kationische Ringöffnungspolymerisation nicht katalysiert. Dies ist mutmaßlich auf den hohen Wassergehalt zurückzuführen, welcher nach der Ringöffnung zum sofortigen Kettenabbruch führt.

Bernsteinsäure kann theoretisch als Dicarbonsäure in die wachsende Kette eingebaut werden. Das sich bildende Anion kann sich allerdings an das Carbeniumion anlagern und ebenfalls die weitere Propagation der Kette unterbinden [105]. Weiterhin bildet Bernsteinsäure bei hohen Temperaturen unter Wasserabspaltung Anhydride, welche – genauso wie Wasser - als Abbruchreagenzien wirken [106].

Auch die Zitronensäure ist bei hohen Temperaturen in der Lage mit sich selbst zu reagieren, sodass das Proton nicht mehr für die Aktivierung des Oxazolins zur Verfügung steht [197].

Essigsäure katalysiert die Reaktion trotz mittlerer Säurestärke und des Einsatzes über dem Siedepunkt sehr gut, sodass schlussgefolgert werden kann, dass bereits Spuren von wasserfreier Essigsäure die kationische Ringöffnungspolymerisation des Essigsäure-Oxazolin-Trimers **6** hinreichend katalysieren.

Zudem wurde deutlich, dass insbesondere Metallsalze zur Katalyse geeignet sind und Zinn(IV)chlorid die Polymerisation am besten katalysiert. Die Brønsted-Säuren Zinn(IV)chlorid, Cadmiumacetat und Zink(II)chlorid katalysieren die Ringöffnungsreaktion, indem die Carbonylgruppe protoniert wird. Der Oxazolin-Ring wird somit instabiler und die für die Ringöffnung benötigte thermische Aktivierungsenergie nimmt ab. Des Weiteren verbleiben die Schwermetallsalze auch bei höheren Temperaturen, evaporieren deutlich langsamer als beispielweise Essigsäure und können so die Reaktion effektiv katalysieren. Zudem sind Nebenreaktionen, die zu Kettenterminierungen führen, nicht zu erwarten. Nachteilig ist allerdings, dass die Schwermetallsalze in der Beschichtung verbleiben und Oxidationsprodukte die Beschichtungen sichtbar dunkel verfärben. Für weitere Untersuchungen wurden die Proben daher mit Essigsäure oder Zinn(IV)chlorid katalysiert.

5.1.2 IR-spektroskopische Beurteilung und Substitutionsversuche

Zur IR-spektroskopischen Beurteilung der Vernetzung wurden HAC-katalysierte Proben des Essigsäure-Oxazolin-Trimers **6** vor und nach dem Einbrennen bei 180 °C gemessen:

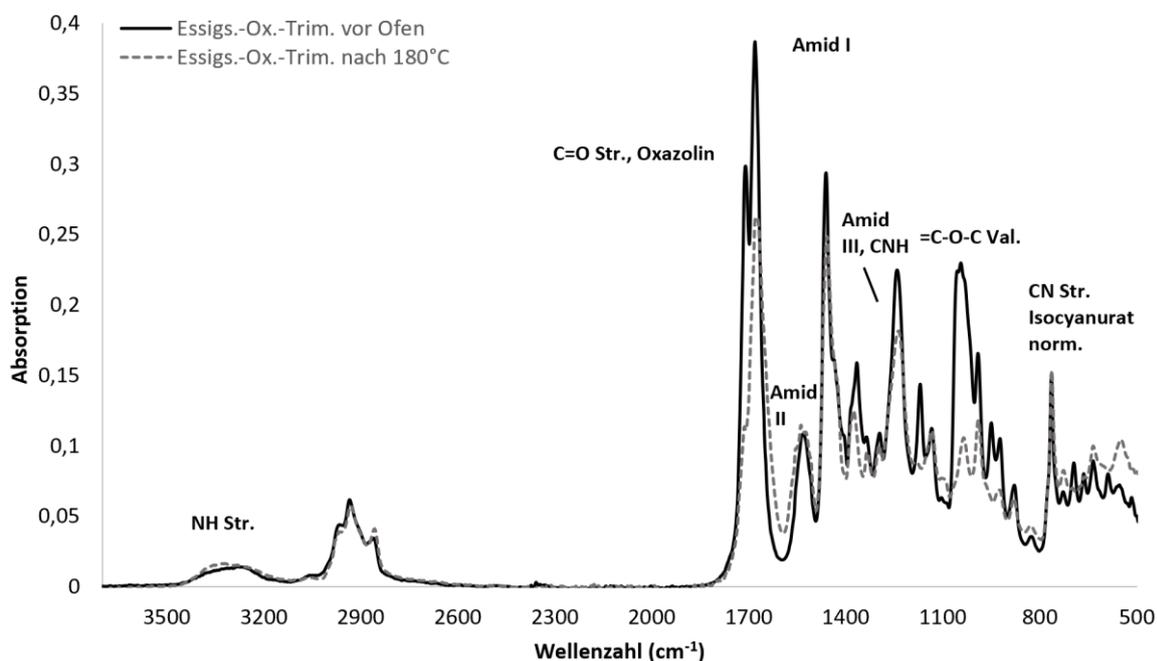


Abb. 61: IR-Spektrum von **6** vor und nach Einbrennen bei 180 °C, +0,5 % HAC, 3700-500 cm^{-1}

Bei der kationischen Polymerisation und damit der Vernetzungsreaktion entstehen unter Ringöffnung der fünfgliedrigen Heterocyclen N,N-disubstituierte Amide, welche jedoch weitestgehend IR inaktiv sind [176]. Jede Polymerkette weist bedingt durch den Polymerisationsmechanismus an jedem Kettenstart und -ende ein sekundäres Amid auf (vgl. Abb. 4), dessen N-H-Streckschwingung bei etwa 3350 cm^{-1} absorbiert und zudem eine Amid II-Bande aufweist. Aufgrund des Urethan-Backbones des Essigsäure-Oxazolin-Trimers **6** sind bereits N-H-Streckschwingungen sowie Amidbanden vorhanden, sodass die neuen, durch Polymerisation hervorgerufenen, Signale lediglich in einer Peakverbreiterung bei 3350 cm^{-1} und 1545 cm^{-1} resultieren. Die C=N-Deformationsschwingung des cyclischen 2-Oxazolins, die während der Ringöffnung gespalten wird, befindet sich bei 1668 cm^{-1} [176, 198] und wird teilweise durch die C=O-Streckschwingung des Lösemittels MEK, sowie der Amid I Bande und der C=O-Streckschwingung des Essigsäure-Oxazolin-Trimers **6** überlagert. Sie ist daher nur bedingt zur Auswertung geeignet, wengleich die Intensitätsabnahme der Bande signifikant ist. Die =C-O-C-Valenzschwingung des cyclischen Oxazolins bei 1050 cm^{-1} eignet sich sehr gut zur IR-spektroskopischen Verifizierung der Ringöffnung, da diese stark absorbierende Gruppe im polymerisierten Produkt nicht mehr vorhanden ist. Abbildung 61 zeigt die deutliche Verringerung

der Bande bei 1050 cm^{-1} nach dem Einbrennen, sodass die erfolgreiche Polymerisation des Essigsäure-Oxazolin-Trimers **6** bestätigt werden konnte.

Die für die Polymerisation benötigte Reaktionstemperatur von 180 °C ist – mit Ausnahme in Nischenbereichen – für den kommerziellen Einsatz deutlich zu hoch und konnte auch in weiteren Versuchen nicht weiter gesenkt werden, sodass die Substituenten des 2-Oxazolins an den Positionen 2 und 4 verändert wurden, um die Anlagerung des Protons an den Stickstoff oder den zur Ringöffnung führenden nucleophilen Angriff zu fördern. Beim Einsatz von Serinol statt AMPD zum Serinol-Oxazolin **5** konnte lediglich das Amid-Zwischenprodukt IR-spektroskopisch anhand der nachfolgenden Banden nachgewiesen werden: 1660 (C=O Str.) , $1525\text{ Amid II (NH-COO und NH Biege.)}$, $1240\text{ Amid II (C-N Def.)}$ [176, 199]. Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang (Anhang Strukturnummer 5). Die Tatsache, dass 45 % der theoretisch entstehenden H_2O -Menge abgeschieden werden konnten, bestätigt ebenfalls die Amidbildung und den fehlenden Ringschluss zum Oxazolin. Ein stabiles 2-Oxazolin konnte nicht dargestellt werden. Die Versuche der Substitution der 2-Position waren erfolgreich, werden in Kapitel 4.1.1 und 4.4.1 beschrieben, und führen neben dem Essigsäure-Oxazolin **1** zu dem Isobuttersäure-Oxazolin **2**, dem Benzoesäure-Oxazolin **3** und dem Propionsäure-Oxazolin **4** sowie den jeweils mit N 3600 trimerisierten Vernetzer-Molekülen **6 - 9**.

5.1.3 Oxazolin-Monomer-Versuche

Um die Effekte der unterschiedlichen Substituenten sowie die Zugabe von Oxazolin-Monomeren (**1 - 4**) auf die Beschichtungen herauszuarbeiten, wurden die in Kapitel 5.1.3 beschriebenen **Oxazolin-Monomer-Versuche** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt:

Tab. 19: Übersicht der anwendungstechnischen Eigenschaften der Oxazolin-Lackfilme

Molekül + Mono.	Optisch	PD (\bar{x})	GT (\bar{x})	Chemikalienbeständigkeit			
				H ₂ O	DMSO	MEK	EtOH
6	Hart, vernetzt, LSM-Defekte	68	5	2	6	6	5
6 + 1	Hart, vernetzt, leichte Krater	126	0	1	2	3	2
7	Weich, unvernetzt, klebrig	6	n.m.	1	6	6	6
7 + 2	Hart, vernetzt, leichte Krater	150	0	2	4	2	2
8	Hart, vernetzt, gelblich, Krater	140	1	1	4	2	2
8 + 3	Sehr hart, vernetzt, spröde	157	5	1	3	2	2
9	Weich, unvernetzt, klebrig	5	n.m.	4	6	6	6
9 + 4	Hart, vernetzt, feine Krater	140	0	1	3	2	2

Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere die mit Propion- oder Isobuttersäure modifizierten Oxazolin-Trimere ohne Monomerzugabe nicht vernetzt waren und somit sehr geringe PD-Werte

aufweisen. Das Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6** ohne Monomerzugabe wies eine mittlere Filmhärte und einen sehr spröden, chemikalienunbeständigen und schlecht haftenden Film ($GT = 5$) auf. Erst durch die Monomerzugabe vernetzten das Isobuttersäure- und das Propionsäure-Oxazolin-Trimer (**7**, **9**) und bildeten beständige Filme aus. Bei dem mit Benzaldehyd modifizierten Oxazolin-Trimer **8** hingegen war bereits das reine Trimer hoch vernetzt und bildete durch die aromatischen Bestandteile im Film eine besonders harte Beschichtung aus. Die Zugabe des Monomers **8** führte zu noch höher vernetzten, aber auch sehr spröden und nicht haftenden Beschichtungen ($GT = 5$). Die Zuhilfenahme der IR-Spektren der **Oxazolin-Monomer-Versuche** stützen und erklären die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen. Die gesamten Spektren sind im Anhang dargestellt (Anhang Abbildung 51-58). Nachfolgend sind die für das Oxazolin spezifischen $=C-O-C$ -Valenzschwingungen der normierten Oxazolin-Trimere ohne und mit Monomerzugabe dargestellt:

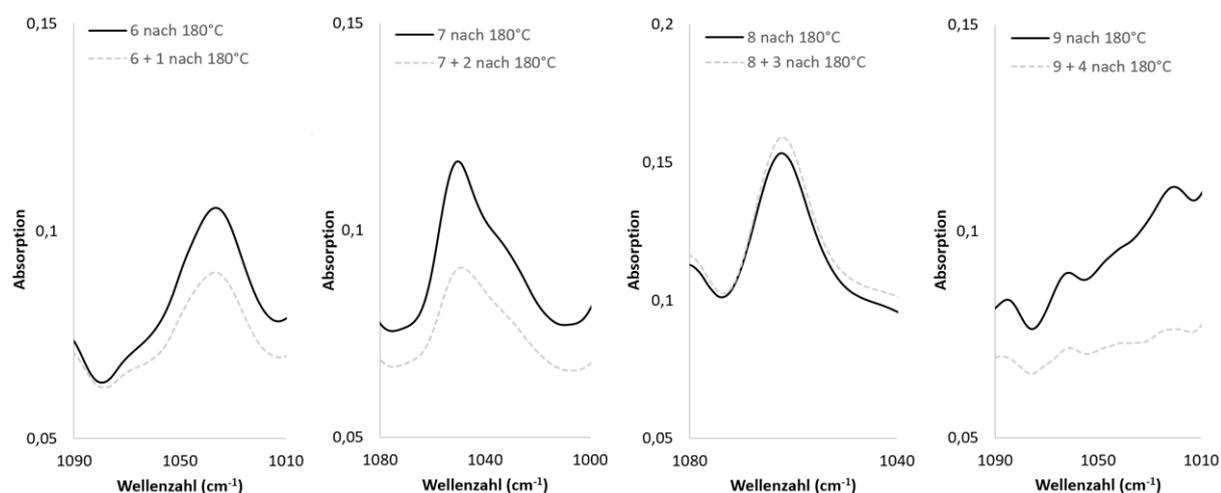


Abb. 62: $=C-O-C$ -Valenzschwingungen der eingebrannten Oxazolin-Trimere mit und ohne Monomerzugabe

Es zeigt sich, dass vor allem bei den durch aliphatische Carbonsäuren modifizierten Oxazolin-Trimern (**6**, **7**, **9**) die $=C-O-C$ -Bandenintensität nach Monomerzugabe geringer ist als bei den jeweiligen Proben ohne Monomer. Dies deutet auf eine nahezu vollständige Ringöffnung und anschließende Polymerisation der Proben mit Monomerzugabe hin, sodass diese Beschichtungen höher vernetzt und damit beständiger sind. Es ist zu vermuten, dass die Propagationswahrscheinlichkeit der Kette durch sterische Effekte stärker abnimmt, je höher die 2-Position alkyliert ist. Dies erklärt, dass die Isobuttersäure- und Propionsäure-Oxazolin-Trimere (**7**, **9**) ohne Monomerzugabe nicht vernetzten, während das Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6** mit einer einzelnen Methylgruppe an 2-Position teilweise vernetzte. Das aromatisch modifizierte Oxazolin-Trimer **8** bildet auch IR-spektroskopisch eine Ausnahme, da die Bandenintensitäten der

=C-O-C-Schwingung bei 1060 cm^{-1} beider Proben sehr ähnlich sind. Dies korreliert in hohem Maße mit den PD-Werten (PD = 140 bzw. 157) der anwendungstechnischen Untersuchungen. Aus den Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Zugabe von Oxazolin Monomeren sich auf die Netzwerkeigenschaften positiv auswirkt, obwohl die Oxazolin-Monomere Hydroxygruppen aufweisen, die als Abbruchreagenzien wirken können [105, 106].

5.1.4 Versuche zur Variation der Monomermenge

Um die Auswirkungen der Monomerzugabe auf Filmhärte und Gel-Anteile des Benzoesäure-Oxazolin-Trimers **8** zu verdeutlichen, wurde der Versuch „**Variation der Monomermenge**“, welcher in Kapitel 5.1.3 beschrieben ist, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 63 dargestellt:

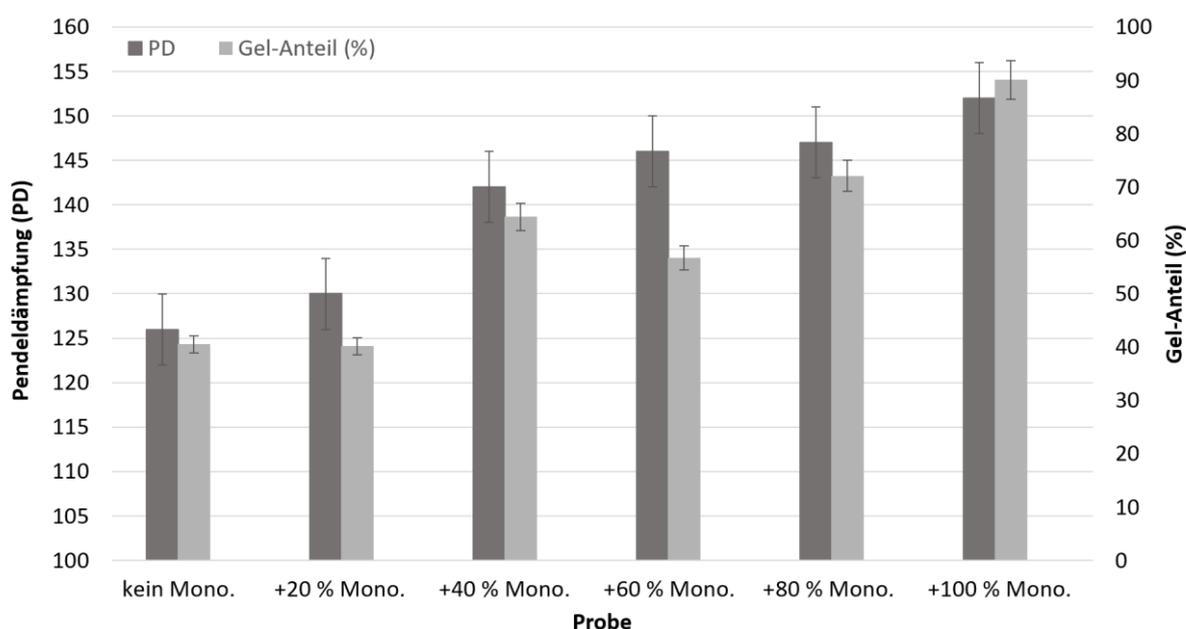


Abb. 63: PD-Werte und Gel-Anteile von **8** in Abhängigkeit der prozentualen Monomerzugabe

Auch dieser Versuch verdeutlichte den positiven Effekt der Monomerzugabe auf die Filmhärte und insbesondere den Gel-Anteil, also den vernetzten Anteil, der Beschichtung. Wie erwartet, bewirkte das Benzoesäure-Oxazolin **3** die Erhöhung der Beschichtungshärte und die Steigerung des vernetzten polymeren Anteils. Das Monomer **3** weist mit $M_3 = 191,23\text{ g/mol}$ eine fast sechs Mal geringere molekulare Masse als das entsprechende Trimer **8** ($M_8 \approx 1121\text{ g/mol}$) auf, sodass es während der Vernetzung noch beweglich genug ist, um reaktive Oxazolin-Enden von Trimeren, welche bereits immobil sind, zu erreichen und miteinander zu verbinden. Somit kann die Netzwerkdichte, die mit dem Gel-Anteil korreliert wird, durch Monomerzugabe erhöht werden.

Abbildung 64 verdeutlicht schematisch, wie die in blau dargestellten Oxazolin-Monomere freie Oxazolin-Gruppen der Trimere verbinden und somit die Netzwerkdichte ν erhöhen:

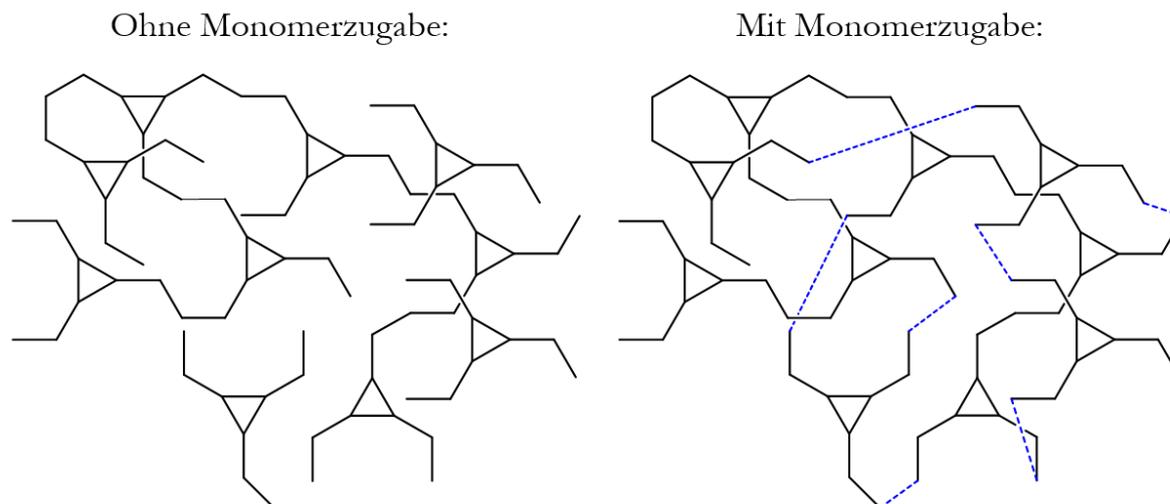


Abb. 64: Schematisches Oxazolin-Trimer-Polymernetzwerk ohne (li.) und mit Monomerzugabe (re.)

Die Monomerzugabe führte weiterhin zu geringfügig höheren Chemikalienbeständigkeiten, wie der Tabelle 10 im Anhang zu entnehmen ist. Schlussendlich konnte diese Arbeit zeigen, dass sich toxikologisch unbedenkliche 2-Oxazoline [42, 43], welche an das HDI-Trimer gebunden werden, bei entsprechender Katalyse als selbstvernetzende Lacksysteme eignen und eingesetzt werden können. Weiterhin können anwendungstechnische Eigenschaften wie Härte oder Chemikalienbeständigkeiten durch Monomerzugabe beeinflusst und eingestellt werden. Auch eine Kombination von aliphatischen 2-Oxazolinsegmenten innerhalb der Kette mit T_g -senkenden, aliphatischen 2-Oxazolinsegmenten sind denkbar, sodass individuelle Lackeigenschaften eingestellt werden können. Als nachteilig zu bewerten ist die hohe Einbrenntemperatur von 180 °C, welche durch Molekülmodifikationen nicht gesenkt werden konnte. Geringe Mengen Schwermetallsalze der Katalysatoren und Oxidationsprozesse von Nebenprodukten resultierten in gelblichen Verfärbungen der Beschichtungen. Des Weiteren stehen nur wenige geeignete Lösemittel zur Verfügung, welche die kationische Polymerisation nicht inhibieren und auch bei hohen Einbrenntemperaturen nicht sofort evaporieren. Somit eignen sich funktionalisierte 2-Oxazoline für Einsatzbereiche, in denen hoch beständige, aber wenig dekorative Beschichtungen gefordert werden.

5.2 Biginelli-Vernetzung

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, eignet sich die Biginelli-Reaktion gegebenenfalls als Vernetzungsreaktion, sofern mindestens zwei der drei Edukte polyfunktionell vorliegen. Im ersten Schritt wurde die Biginelli-Reaktion von Benzaldehyd, Urea und Acetessigester mit dem recyclebaren Katalysator [bmim][MeSO₄] nachgestellt und das Produkt Ethyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylat **26** IR- und NMR-spektroskopisch verifiziert. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.1.4 beschrieben.

Anschließend wurden polyfunktionelle Aldehyd-Bausteine, wie das Vanillin-Trimer **12** oder das HMF-Trimer **15**, synthetisiert und charakterisiert. Diese Bausteine sollten ermöglichen, dass die Biginelli-Reaktion an jeder Aldehyd-Funktionalität ablaufen kann und somit ein Polymernetzwerk entsteht. Des Weiteren wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem ein trifunktionelles Urea-Addukt aus einer ammoniakalischen Alkohol-Lösung und HDI-Trimer – das Ammoniak-Trimer **18** – dargestellt werden kann, welches als zweite polyfunktionelle Komponente für die Biginelli-Vernetzungsreaktion eingesetzt werden sollte.

Um die Eignung der Biginelli-Reaktion als Vernetzungsreaktion zu prüfen, wurde mit den in Kapitel 4.4.2 beschriebenen **Biginelli-Vernetzungsversuchen** ein Versuchsaufbau gewählt, der durch Kombination von ein- und polyfunktionellen Vernetzungsbausteinen eine Biginelli-artige Vernetzung zulässt oder lediglich zu einer Molekülvergrößerung führen kann. Tabelle 20 stellt die untersuchten Proben inklusive Erwartung und Ergebnis dar:

Tab. 20: Erwartungen und Ergebnisse der Biginelli-Vernetzungsversuche nach dem Einbrennen

Proben-nummer	Eingesetzte Edukte (+1 mol% [bmim][MeSO ₄] 140 °C, 15 Min.)	Erwartung	Ergebnis
1	Urea, Benzaldehyd, Acetessigester	nicht vernetzt	nicht vernetzt
2	NH ₃ -Trimer 18 , Benzaldehyd, Acetessigester	Molekülvergrößerung, nicht vernetzt	nicht vernetzt
3	Urea, Vanillin-Trimer 12 , Acetessigester	Molekülvergrößerung, nicht vernetzt	vernetzt
4	NH ₃ -Trimer 18 , Vanillin-Trimer 12 , Acetessigester	vernetzt	vernetzt
5	NH ₃ -Trimer 18 , Vanillin-Trimer 12	nicht vernetzt	vernetzt

Die Probe 1 kristallisierte erwartungsgemäß auf dem Blech aus und konnte wieder vollständig in MEK gelöst werden, sodass kein vernetztes Polymer entstanden sein konnte. Die Proben 2 und 3 sollten durch den Einsatz einer polyfunktionellen Komponente während der Vernetzung lediglich

zu einer Molekülvergrößerung führen, wenn die Reaktion nach Biginelli abläuft. Probe 2 mit **18** entsprach dieser Erwartung, während Probe **3** mit dem Vanillin-Trimer **12** einen nicht klebrigen (PD = 64) und mit einem Gel-Anteil von $w_G = 36,4\%$ teilweise vernetzten Film ausgebildet hat. Probe 4 beinhaltet beide trimere Vernetzungskomponenten und konnte mit Acetessigester theoretisch einen nach Biginelli vernetzten Film ausbilden. Auch bei dieser Probe wurde ein beständiger und mit einem Gel-Anteil von $w_G = 30,2\%$ teilweise vernetzter Film erhalten. Schlussendlich konnte Probe 5, bei der für die Biginelli-Reaktion notwendige Acetessigester gegen DMSO ausgetauscht worden ist, zeigen, dass die Vernetzungsreaktion nicht Biginelli-artig abläuft, da auch diese Probe einen verhältnismäßig harten (PD = 79) und vernetzten Film ($w_G = 40,0\%$), sowie gute Chemikalienbeständigkeiten aufwies. Die Übersichtstabelle der AWEITA-Ergebnisse der Vernetzungsversuche befindet sich im Anhang (Anhang Tabelle 11).

Von allen Proben der **Biginelli-Vernetzungsversuche** wurden zusätzlich nach dem Einbrennprozess IR-Spektren aufgenommen, welche auf Veränderungen untersucht wurden, die helfen sollten, die Ergebnisse der orientierenden Versuche zu erklären. Die IR-Spektren befinden sich im Anhang (Anhang Abbildungen 59-60) und werden nachfolgend nur kurz beschrieben, da in den folgenden beiden Kapiteln die Themen, die sich aus den spektralen Veränderungen ergeben, eingehend untersucht werden.

Das IR-Spektrum der klassischen Biginelli-Reaktion (Probe 1) deutet auf die Entstehung des Biginelli-Produktes **26** hin, in welchem sich allerdings im Gegensatz zu den nasschemisch dargestellten Produkten zu Teilen Nebenprodukte befinden. Probe 2 mit dem Ammoniak-Trimer **18** als trifunktionelle Komponente entspricht ebenfalls den Erwartungen, da charakteristische Aromaten- und Amidbanden im Spektrum vorhanden sind, der Film aber nicht vernetzt war. Bei der Verwendung des Vanillin-Trimers **12** in Verbindung mit Urea und Acetessigester konnte zum einen ein vernetzter Film und zum anderen mittels IR Urethan- und Amidbanden bei Vorhandensein des Vanillins nachgewiesen werden. Dies indiziert eine Vernetzungsreaktion mit Amidbildung, wobei die polymeranaloge Tetrahydropyrimidin-carboxylat-Struktur (nach Biginelli) jedoch aufgrund des Fehlens von **18** nicht ausgebildet werden konnte. Die IR-Spektren der Proben 4 und 5 weisen nach dem Einbrennen signifikante Bandenalogien auf, obwohl in Probe 5 kein Acetessigester vorhanden war und somit eine Vernetzung nach Biginelli nicht möglich war. Dennoch konnte ein Polymernetzwerk nachgewiesen werden. Interessant ist, dass bei beiden Proben zwar Amidbanden im Spektrum vorhanden sind, die Urethanbanden sowie die für Vanillin typischen Aromatenschwingungen fehlen [176, 200]. Aus diesem Grund wurde eine mögliche Urethanspaltung angenommen, welche im folgenden Kapitel näher untersucht wird.

5.3 Deblockierung von Hydroxybenzaldehyden

5.3.1 IR-Deblockierungsversuche

Auf Grundlage der Ergebnisse der **Biginelli-Vernetzungsversuche** wurde das Verhalten der HDI-Trimer-Hydroxybenzaldehyd-Addukte (**12**, **14**) bei Temperatureinwirkung genauer im Hinblick auf Urethanspaltung und damit einer möglichen Deblockierungsreaktion untersucht. Dazu wurden die in Kapitel 5.3.1 beschriebenen **IR-Deblockierungsversuche** durchgeführt. Die Ergebnisse des Vanillin-Trimers **12** sind nachfolgend dargestellt:

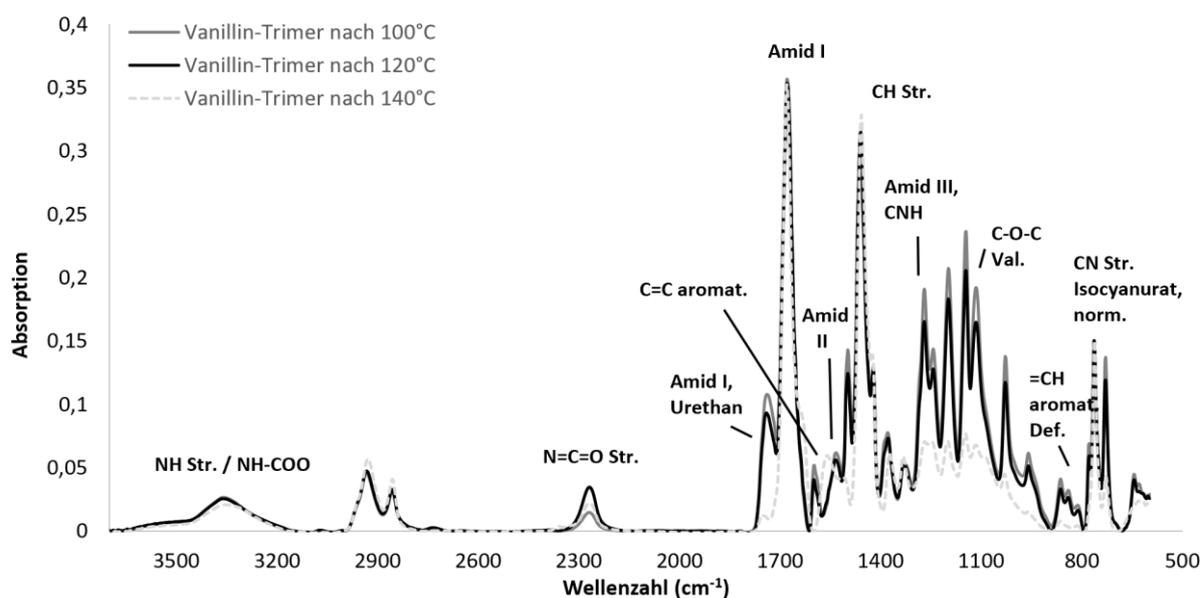
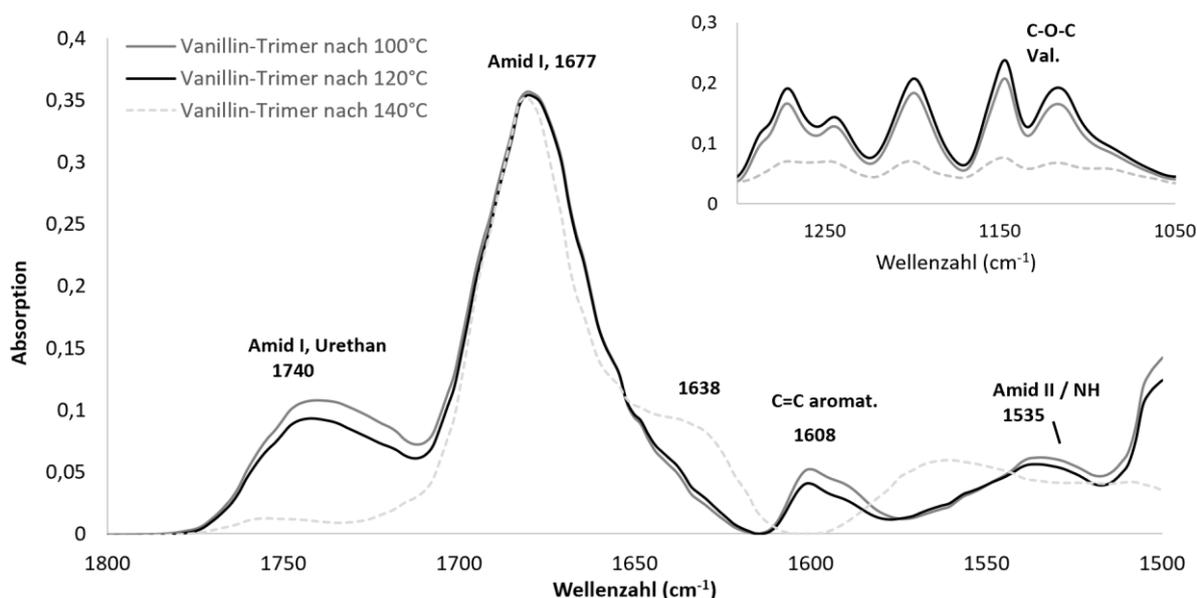


Abb. 65: IR-Spektrum von **12** im Rahmen der Deblockierungsversuche von 3700-500 cm^{-1}



Vergrößerung der Abbildung 65 von 1800-1500 cm^{-1}

In dem Spektrum können die Carbonylgruppe des Urethans bei 1740 cm^{-1} und die des Isocyanurates bei 1677 cm^{-1} detektiert werden. Das zum Urethan gehörige Amid II Signal befindet sich bei 1535 cm^{-1} und wird durch die N-H-Biegeschwingung verursacht [176, 200]. Ein Amid II Signal ist nur dann sichtbar, wenn mindestens ein Proton an den Stickstoff des Amids gebunden ist [176]. Eine weitere auswertbare Bande ist die Amid III Bande bei etwa 1240 cm^{-1} , die auf die C-N-Valenzschwingung zurückzuführen ist und bei Urethanen stärker ausgeprägt ist als bei tertiären Amiden. Das Vorhandensein von Vanillin in einer Probe konnte durch die konjugierte aromatische C=C-Schwingung bei 1608 cm^{-1} und durch die beiden C-O-C-Valenzschwingungen bei 1150 cm^{-1} und 1115 cm^{-1} detektiert werden [201].

Die bei 100 °C eingebrannte Probe zeigt erwartungsgemäß signifikante Urethanbanden bei 1740 cm^{-1} (Amid I), 1535 cm^{-1} (N-H-Biegeschwingung) und bei 1240 cm^{-1} (Amid III). Des Weiteren sind bei dieser Probe aromatische C=C-Valenzschwingungen als Bande bei 1608 cm^{-1} sowie C-O-C-Valenzpeaks bei 1150 cm^{-1} und 1115 cm^{-1} sichtbar, welche das Vorhandensein von Vanillin in der Probe bestätigen.

Die Intensitäten der urethanspezifischen Banden sinken bereits bei der bei 120 °C eingebrannten Probe geringfügig, sodass eine beginnende Deblockierung des Vanillins angenommen werden kann und die initiale Deblockierungstemperatur unter 120 °C liegt. Bei der 140 °C Probe sind die spezifischen Urethanbanden bei 1740 cm^{-1} , 1535 cm^{-1} sowie bei 1240 cm^{-1} nahezu vollständig abgebaut, sodass eine Urethanspaltung stattgefunden haben muss. Auch die für Vanillin charakteristischen Banden (C=C conj. aromat. 1608 cm^{-1} und C-O-C Valenz. 1150 cm^{-1} und 1115 cm^{-1}) fehlen vollständig, sodass das Vanillin während des Einbrennvorgangs nicht nur vom HDI-Trimer deblockiert worden ist, sondern auch in die Ofenluft evaporiert sein musste. Ein starker Geruch nach Vanille im Ofenraum während der Versuche unterstützte diese These.

Interessant ist auch, dass die Isocyanat-Bande bei 2260 cm^{-1} bereits bei der 100 °C Probe nachweisbar ist und bei der 120 °C Probe den höchsten Absorptionswert erreicht. Die NCO-Bande konnte allerdings nur detektiert werden, wenn die Proben bei geringer Luftfeuchtigkeit sofort nach dem Einbrennprozess gemessen worden sind, da die Isocyanatgruppen mit der in der Luft befindlichen Feuchtigkeit binnen Stunden vollständig abreagiert waren. Die Tatsache, dass freie Isocyanatgruppen detektiert werden konnten, bestätigt die Urethanspaltung und lässt gleichzeitig Rückschlüsse über den Deblockierungsmechanismus des Vanillins zu. Lediglich bei dem in Kapitel 2.5 beschriebenen „Additions-Eliminations-Mechanismus“ entstehen freie Isocyanatgruppen, während bei dem SN_2 -analogen „Eliminations-Additions-Mechanismus“ durch das sich bildende Intermediat kein Isocyanat nachweisbar ist [125, 134].

Bei dem ebenfalls untersuchten HBA-Trimer **14**, welches sich vom Vanillin-Trimer **12** durch das Fehlen der Methoxy-Gruppe an der meta-Position des Aromaten unterscheidet, kann ebenfalls die Deblockierung und Evaporation des 4-Hydroxybenzaldehydes bei ähnlichen Temperaturen IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das entsprechende Spektrum befindet sich im Anhang 61.

Chemisch gesehen weisen Vanillin und 4-Hydroxybenzaldehyd (HBA) direkt neben der Urethanbindung einen Aromaten auf, welcher durch einen -I-Effekt die Urethanbindung schwächt und somit die Urethanspaltung fördert. Um die Auswirkungen dieses Effektes genauer zu untersuchen, wurde das 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd **10** synthetisiert und anschließend an das HDI-Trimer N 3600 zum HMBA-Trimer **13** gebunden. Synthese und Charakterisierung beider Moleküle sind in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Im Falle des HMBA-Trimers **13** ist eine Urethanstabilisierende Methylgruppe zwischen der Urethanbindung und dem Aromaten vorhanden. Aus diesem Grund ist eine höhere Deblockierungstemperatur erwartet worden. Die IR-Ergebnisse des Deblockierungsversuches von **13** sind im Folgenden dargestellt:

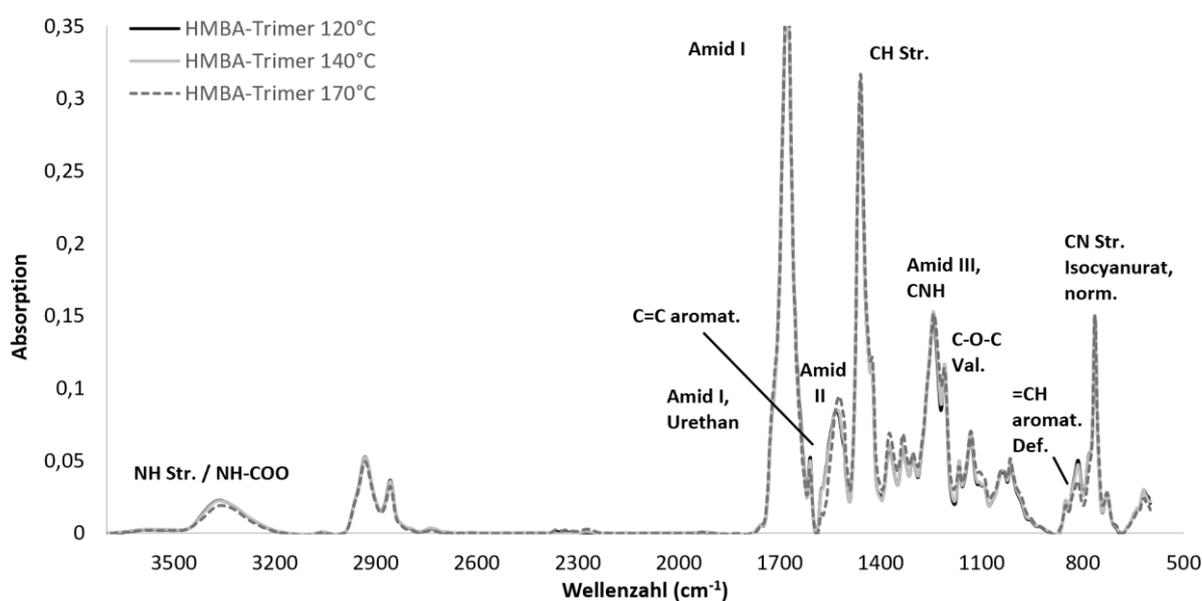


Abb. 66: IR-Spektrum von **13** im Rahmen der Deblockierungsversuche von 3700-500 cm^{-1}

Bei der Verwendung von 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd **10** als Blockierungsmittel für das HDI-Trimer, konnten bis zu einer Temperatur von 170 °C keine signifikanten Veränderungen in den IR-Spektren festgestellt werden.

Die Urethanbanden bei 1725 cm^{-1} (Amid I des Urethans), 1540 cm^{-1} (Amid II, N-H-Biege.) und 1245 cm^{-1} (Amid III) absorbieren im Vergleich zu den bei geringeren Temperaturen eingebrannten Beschichtungen bei der 170 °C Probe mit nahezu identischen Intensitäten. Dies gilt auch für die Bande bei 1608 cm^{-1} , die die konjugierte aromatische C=C-Schwingung des HMBA's darstellt, und

für die C-O-C-Valenzschwingungen bei 1162 cm^{-1} und 1132 cm^{-1} . Somit gibt es im Rahmen der IR-spektroskopischen Betrachtung keinerlei Hinweise darauf, dass sich das Blockierungsmittel **10** abgespalten hat und verdampft ist. Auch die Bildung neuer Banden, die auf strukturelle Veränderungen hindeuten würden, ist nicht zu beobachten. Des Weiteren war die im Ofen eingebrannte Probe des HMBA-Trimers **13** klebrig und abwischbar, während die Beschichtungen des Vanillin- und HBA-Trimers (**12**, **14**) hart und scheinbar vernetzt waren.

5.3.2 TGA-Messungen und Real-Baking-Versuche

Um die Ergebnisse der **IR-Deblockierungsversuche** zu verifizieren, wurden die in Kapitel 5.3.2 beschriebenen TGA-Messungen der vakuumdestillierten Hydroxy(methyl)benzaldehyd-HDI-Trimer-Addukte (**12**, **13**, **14**) durchgeführt. Da die Anteile des Blockierungsmittels und des HDI-Trimers am Gesamtmolekül jeweils bekannt waren und kein Masseverlust des reinen HDI-Trimers detektierbar war, konnte der Masseverlust auf das evaporierte Blockierungsmittel zurückgeführt werden. In der Auswertung wird daher der gemessene Masseverlust nach Umrechnung als prozentualer Masseverlust des jeweiligen Blockierungsmittels angegeben. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Abbildung 67 dargestellt:

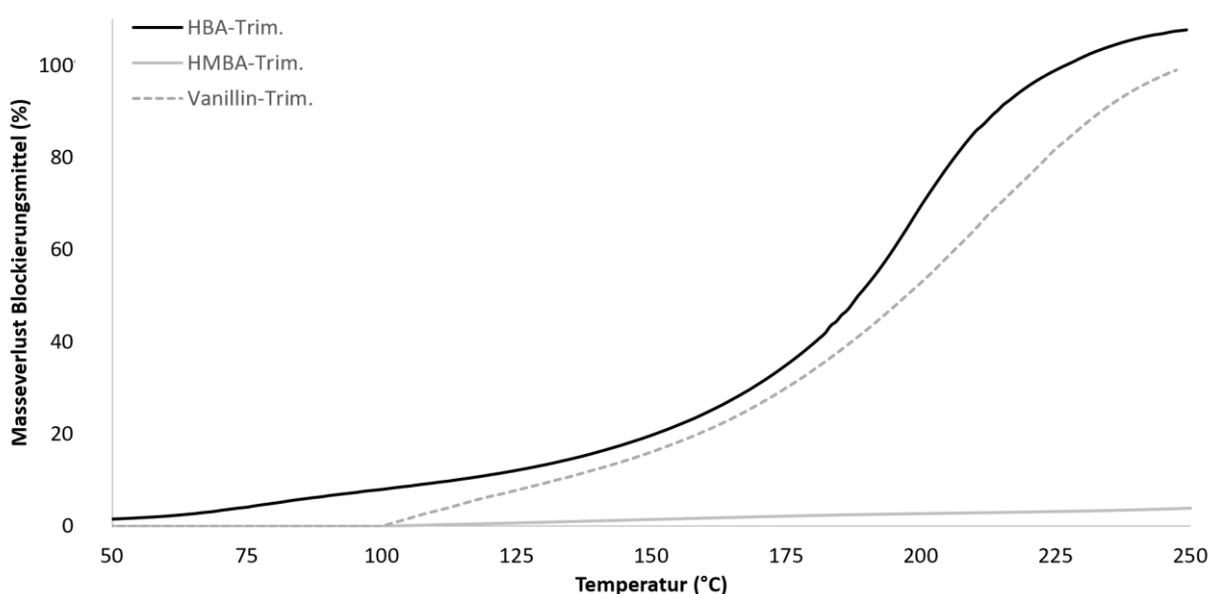


Abb. 67: Ergebnisse der TGA-Messungen der Hydroxy(methyl)benzaldehyd-HDI-Trimer-Addukte

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse die Daten aus den IR-Messungen. Auch hier deblockierte das 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd **10**, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge bis zum Ende des Messbereiches von 250 °C . Bei den durch Vanillin und HBA blockierten HDI-Trimer-Proben (**12**, **14**) evaporierten bis zu einer Temperatur von 175 °C nur etwa 30% des Blockierungsagens. Die vollständige Deblockierung wurde erst bei etwa 250 °C detektiert. Auffällig ist somit, dass die IR-

Ergebnisse eine deutlich geringere Evaporationstemperatur des Vanillins bzw. HBA's indizieren als die TGA-Messungen.

Dies ist auf zwei Gründe zurückzuführen: Die Deblockierung erfolgt bei den TGA-Messungen verzögert, weil der Temperaturanstieg der Probe mit 10 °C pro Minute schnell erfolgte und die Urethanspaltung mit anschließender Evaporation des Blockierungsmittels nicht spontan erfolgt. Der vermeintlich größere Einflussfaktor für dieses Phänomen ist allerdings, dass im Rahmen der TGA-Versuche kein Lösemittel vorhanden war. Somit war es nicht möglich das abgespaltene Blockierungsmittel zu solvatisieren und somit das Reaktionsgleichgewicht während der Urethanspaltung in Richtung Deblockierung und Evaporation zu verschieben [125]. Aus diesen Gründen ist die Deblockierung, genauer gesagt das Verdampfen des Blockierungsmittels, bei den TGA-Messungen hinsichtlich der Temperatur nur stark verzögert messbar.

Um einerseits die Effekte der TGA-Messmethode sowie den Einfluss des Lösemittels herauszuarbeiten und andererseits temperaturabhängige, anwendungsbezogene Masseverluste zu erfassen, wurden die in Kapitel 5.3.2 beschriebenen **Real-Baking-Versuche** durchgeführt, bei denen die HDI-Trimer-Hydroxy(methyl)benzaldehyd-Addukte 50 %ig in DMSO appliziert und bei verschiedenen Temperaturen eingebrannt wurden und anschließend der Masseverlust des Blockierungsmittels bestimmt worden ist. Die Ergebnisse des Vanillin-Trimers **12** sind im Vergleich zu der TGA-Messung in Abbildung 68 dargestellt:

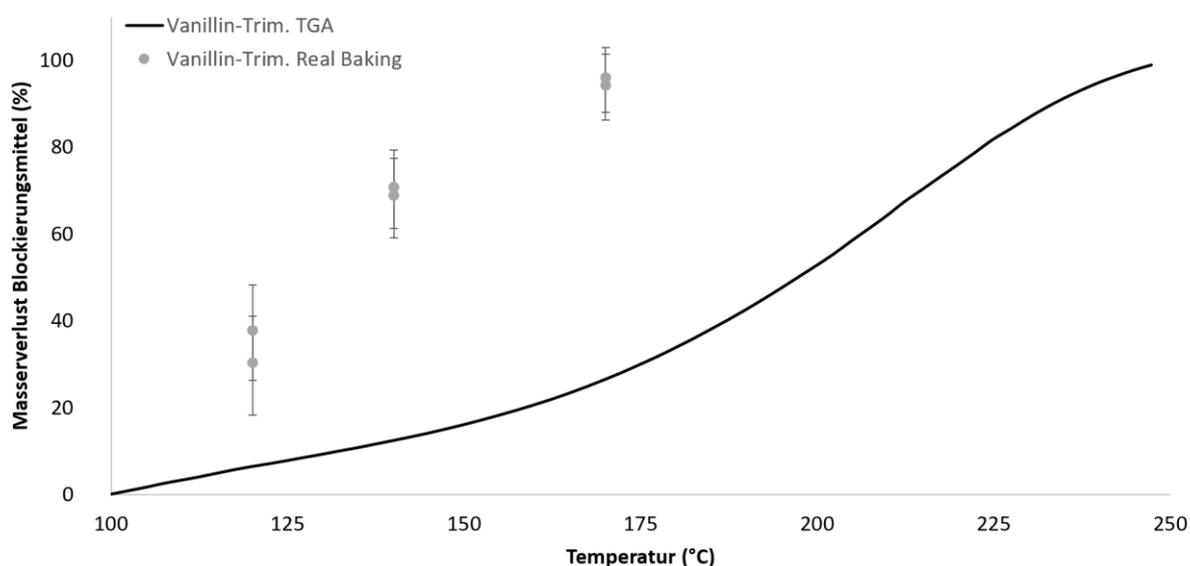


Abb. 68: Vergleich des TGA-Masseverlusts mit Masseverlust von **12** unter realen Bedingungen

Die Daten zeigen, dass der Masseverlust des Vanillins erwartungsgemäß bei den DMSO-haltigen Proben, die 30 Minuten bei einer gegebenen Temperatur eingebrannt worden sind, hinsichtlich der Temperatur deutlich früher beginnt und bei 140 °C etwa 70 % des Vanillins evaporiert sind,

während bei gleicher Temperatur bei der TGA-Messung lediglich ein Masseverlust von etwa 13 % detektiert werden konnte. Dies korreliert in deutlich höherem Maße mit den zuvor durchgeführten **IR-Deblockierungsversuchen**. Bei Verwendung des HMBA's als Blockierungsmittels konnten mithilfe der Versuche unter realen Bedingungen die bereits vorhandenen Ergebnisse verifiziert werden:

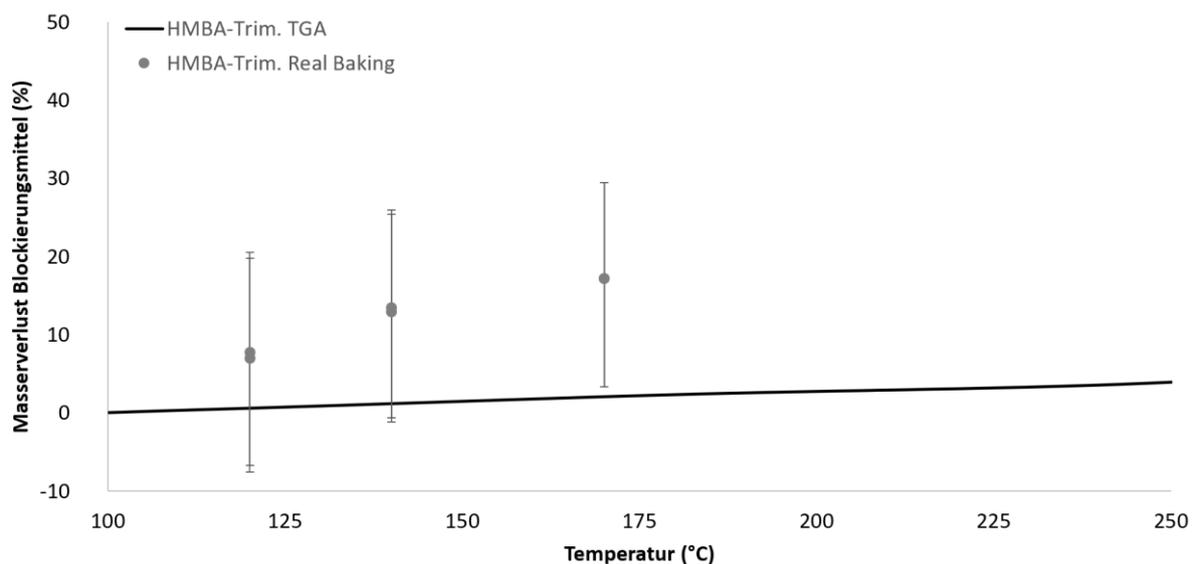


Abb. 69: Vergleich des TGA-Masseverlusts mit Masseverlust von **13** unter realen Bedingungen

Auch die TGA-Versuche unter realen Bedingungen (**Real-Baking-Versuche**) zeigen einen sehr geringen Masseverlust des HMBA-Trimers **13**. Anzumerken ist jedoch, dass im Rahmen der Fehlerbetrachtung deutliche prozentuale Unterschiede des Masseverlusts festzustellen waren. Diese waren zum einen auf die fehlerbehaftete Einstellung des Festkörpers des HMBA-Trimers **13** ($\pm 3\%$) und zum anderen auf den nur sehr geringen Masseverlust nach der Evaporation des Lösemittels zurückzuführen, sodass Masseverluste am untersten Skalenende ermittelt worden sind und so nur mit einem größeren Fehler angegeben werden können. Die Ergebnisse des HBA-Trimers **14** sind im Anhang (Anhang Abbildung 62) dargestellt, zeigen aber ein ähnliches Deblockierungsprofil wie das des Vanillins. Auffällig ist jedoch, dass die Evaporation des HBA's hinsichtlich der Temperatur später erfolgte als die des Vanillins.

Insgesamt bestätigen beide TGA-Messmethoden die zuvor IR-spektroskopisch detektierten Ergebnisse der **IR-Deblockierungsversuche**.

5.3.3 DSC-Messungen zur Deblockierung von Vanillin

Für das aus kommerzieller Sicht interessante Vanillin wurden DSC-Versuche analog zu dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt, um eine Urethanspaltungsenthalpie zu

berechnen und nochmals den Masseverlust nach der Deblockierungsreaktion zu bestimmen. Das Vanillin-Trimer **12** wurde dazu in Aceton synthetisiert und dieses über Nacht im Vakuum-trockenschrank vollständig entfernt. Durch die bekannten Einwaagen und die Auswaage der Probe sowie der vorhandenen theoretischen molaren Zusammensetzung (Vanillin-Trim. 1 mol / N 3600 1 mol / Vanillin 3 mol), konnte ein Masseverlust des Vanillins von $97,0\% \pm 1,0\%$ ermittelt werden. Die Tabellen für die Berechnung befinden sich im Anhang (Anhang Tabelle 13 und 14). Abbildung 70 zeigt das DSC-Thermogramm einer untersuchten Vanillin-Trimer-Probe **12**:

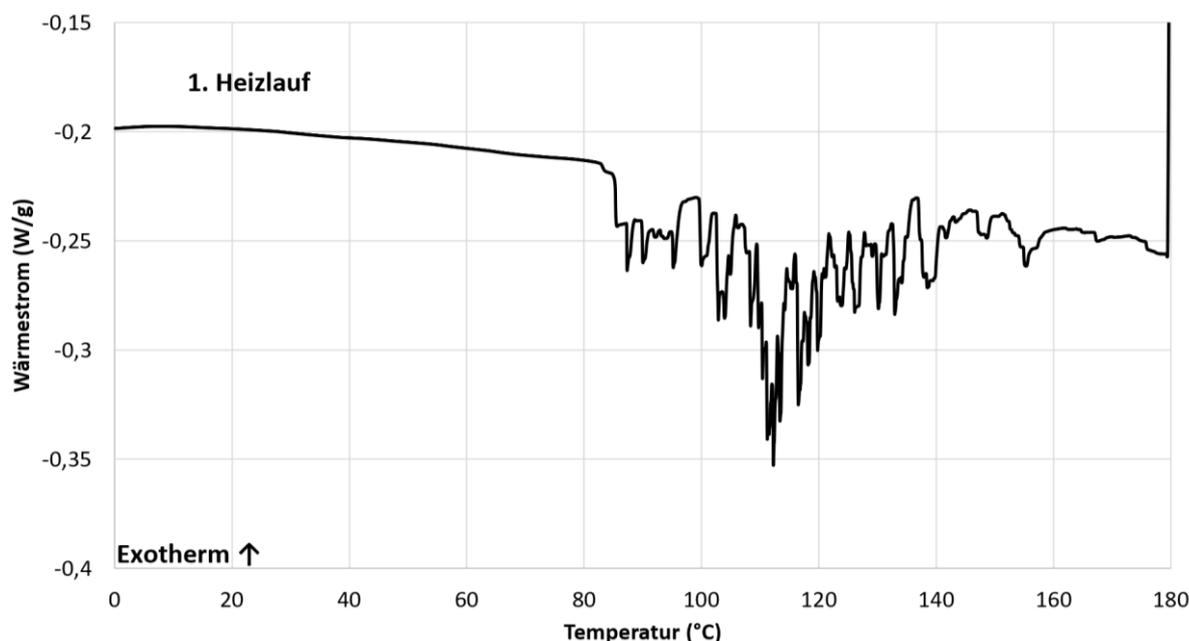


Abb. 70: Ausschnitt DSC-Thermogramm (Heizrate = $10\text{ °C}/\text{min.}$) von **12** (0-180 °C, 1. Heizlauf)

Das Thermogramm zeigt erste endotherme Änderungen des Wärmestroms ab etwa 85 °C , sodass daraus geschlossen werden kann, dass die initiale Deblockierungstemperatur ca. 85 °C beträgt. Interessant ist, dass Enthalpieänderungen der zweiten Messung (Anhang Abbildung 64) erst ab 106 °C zu beobachten sind. Diese signifikanten Unterschiede sind durch die Probenvorbereitung zu erklären, da ein guter Kontakt zwischen Probe und Tiegelboden sowie eine über die Fläche gleichmäßige Verteilung der Probe notwendig ist. Insbesondere bei hochviskosen Proben oder bereits vernetzten Filmen konnte dies nicht immer gewährleistet werden. Auch der über den gesamten Messbereich proportional abnehmende Wärmestrom bei Probe 2 stellt ein Indiz für dieses Phänomen dar. Die für die Urethanspaltung ermittelten Enthalpieänderungen beider Proben sind mit $\Delta H_{Debl.1} = -77,6 \pm 8,9\text{ kJ}/\text{mol}$ und $\Delta H_{Debl.2} = -72,4 \pm 9,5\text{ kJ}/\text{mol}$ allerdings miteinander vergleichbar und entsprechen in hohem Maße mit in der Literatur angegebenen Werten für Urethanbildungsenthalpien ΔH_f [202, 203]. Die ΔH_f -Werte korrelieren mit den $\Delta H_{Debl.}$ -Werten, da nach der Urethanspaltung das Isocyanat und das Blockierungsmittel zurückgebildet werden.

5.3.4 DMTA-Messungen und Deblockierungsmechanismus

Auf Grundlage der bis zu diesem Punkt vorgestellten Ergebnisse konnte die Deblockierung des Vanillins und des HBA's bestätigt, sowie die Einflüsse von aromatischen Urethangruppen auf die thermische Urethanspaltung herausgearbeitet werden. Die Tatsache, dass in Fällen, in denen die Deblockierungsreaktion nachgewiesen worden ist, harte und teilweise vernetzte Beschichtungen erhalten wurden, ist jedoch lediglich durch die Deblockierung nicht zu erklären. Nach Deblockierung und Evaporation des Blockierungsagens würde ohne weiteren Reaktionspartner das reine HDI-Trimer N 3600 statt vernetzter Filme zurückbleiben. Des Weiteren konnten im Rahmen der **IR-Deblockierungsversuche** die Entstehung einer neuen Bande bei 1638 cm^{-1} sowie die Verschiebung der Amid II Bande von 1535 cm^{-1} auf 1560 cm^{-1} beobachtet werden, welche auf strukturelle Änderungen während bzw. nach der Urethanspaltung hindeuten.

Mittels DMTA-Versuche der HDI-Trimer-Hydroxy(methyl)benzaldehyd-Addukte (**12**, **13**, **14**) sowie einer DBTL-katalysierten HDI-Trimer N 3600 Blindprobe konnten zum einen initiale Deblockierungstemperaturen und zum anderen mögliche Vernetzungsreaktionen detektiert werden. Des Weiteren war es möglich, mithilfe des zweiten Heizlaufes Glasübergangstemperaturen zu messen und anhand dieser die Vernetzung nachzuweisen [204]. Nachfolgend ist die rheometrische DMTA-Messung des DBTL-katalysierten reinen HDI-Trimers dargestellt:

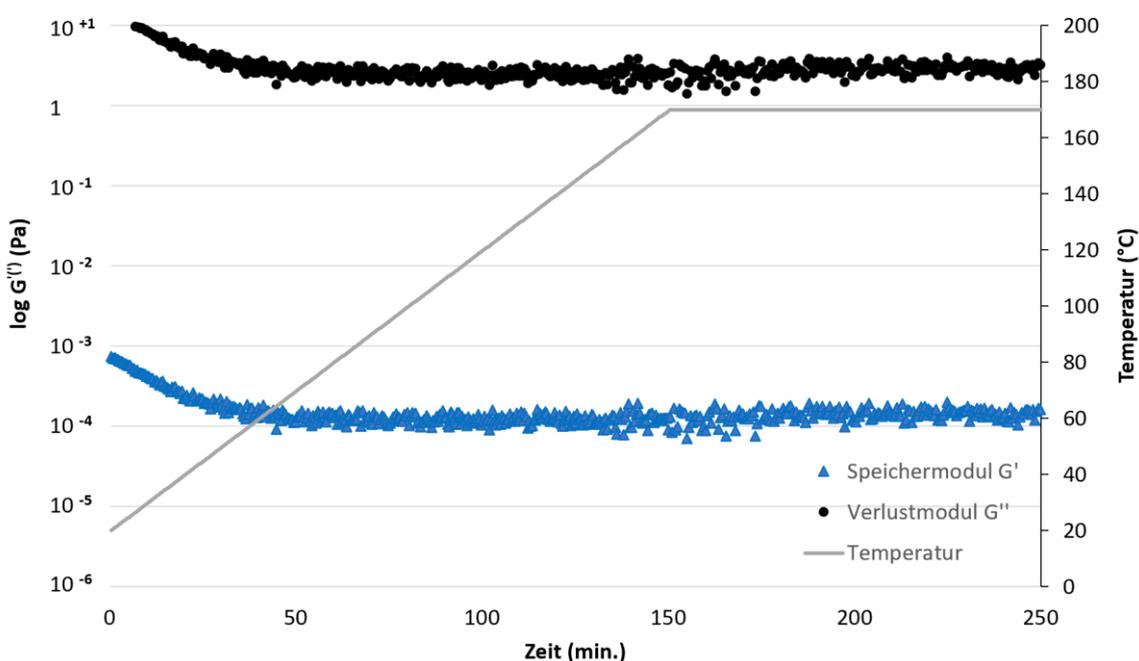


Abb. 71: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 170°C) N 3600, 1. Heizlauf
Bei der als Blindprobe eingesetzten Probe ist während der DMTA-Messung aufgrund der Stagnation von Speicher- und Verlustmodul (G' und G'') kein Gelpunkt ablesbar, sodass keine

Vernetzung indiziert ist. Auch konnte im Rahmen des zweiten Heizlaufes zwischen 0 - 100 °C keine Glasübergangstemperatur gemessen werden, sodass eine polymeranaloge Vernetzung der Probe ausgeschlossen werden konnte. Die DMTA-Messung des zweiten Heizlaufes ist im Anhang dargestellt (Anhang Abbildung 65). Somit konnte eine Vernetzung des reinen HDI-Trimers aufgrund von Umgebungsfaktoren, wie beispielsweise Luftfeuchtigkeit, ausgeschlossen werden.

Im Folgenden wurden die DMTA-Messungen mit den blockierten Hydroxy(benz)aldehyd-HDI-Trimer-Addukten (**12**, **13**, **14**) durchgeführt. Die Ergebnisse des ersten und zweiten Heizlaufes des Vanillin-Trimers **12** sind in den folgenden Abbildungen 72 und 73 dargestellt:

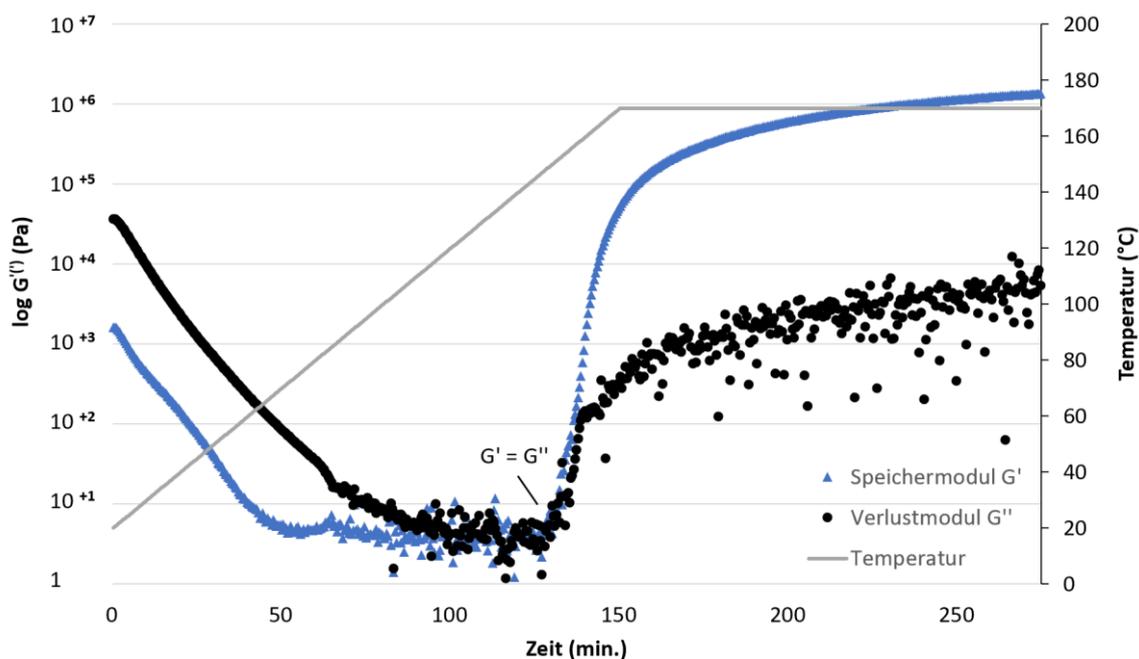


Abb. 72: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 170 °C) **12**, 1. Heizlauf

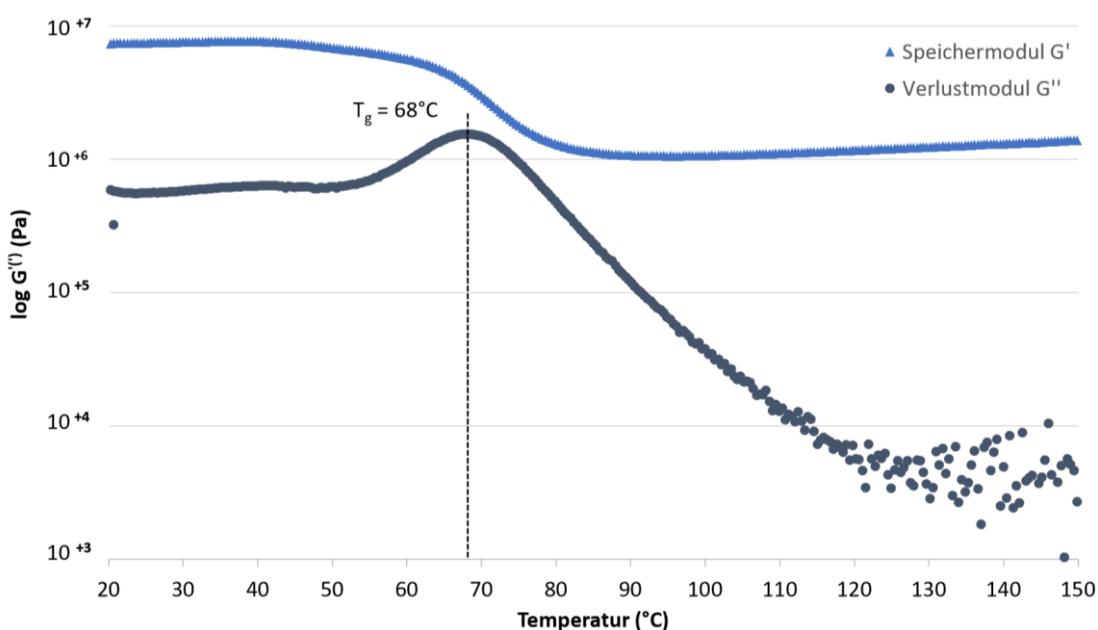


Abb. 73: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 150 °C) **12**, 2. Heizlauf

Für das mit Vanillin blockierte HDI-Trimer **12** wurde im ersten Heizlauf ein starker Anstieg von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') beobachtet. Der Gelpunkt wurde nach einer Messzeit von etwa 130 Minuten bei einer Temperatur von 140 °C detektiert. Die im zweiten Heizlauf ermittelte Glasübergangstemperatur von $T_g = 68$ °C zeigt, dass eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hat und ein vernetztes Polymer vorliegt.

Für das HBA-Trimer **14** konnte mittels DMTA ebenfalls der für die Vernetzung notwendige starke Anstieg von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') beobachtet werden und eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 75$ °C gemessen werden. Der Gelpunkt trat nach 135 Minuten bei circa 150 °C auf. Die breite Peakform während des zweiten Heizlaufes deutet auf ein inhomogeneres Netzwerk als beim Vanillin-Trimer **12** hin. Die Diagramme des HBA-Trimers **14** befinden sich im Anhang (Anhang Abbildungen 66 und 67).

Auch im Zuge der DMTA-Messungen konnte für das HMBA-Trimer **13** erwartungsgemäß kein Anstieg von G' und G'' und damit auch keine Glasübergangstemperatur gemessen werden. Somit konnte nachgewiesen werden, dass während der thermischen Beanspruchung keine Deblockierung mit anschließender Netzwerkbildungsreaktion stattfindet. Der erste Heizlauf von **13** ist nachfolgend dargestellt:

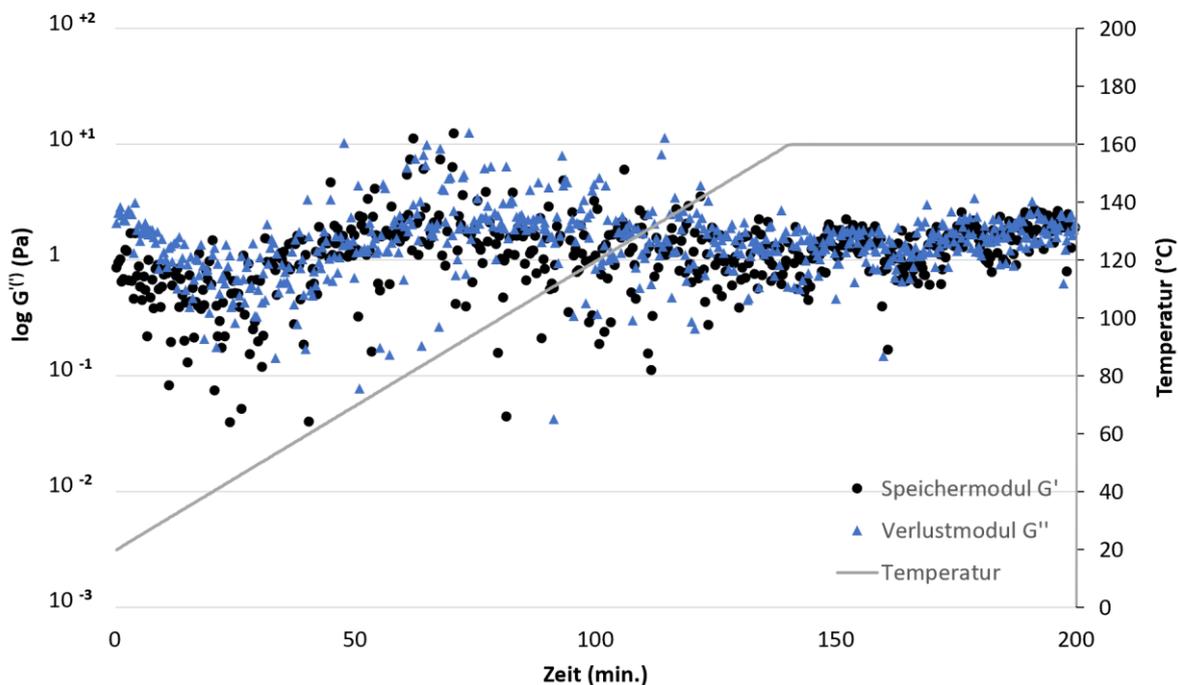


Abb. 74: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 160 °C) **13**, 1. Heizlauf

Diese Ergebnisse sind insofern interessant, da sie zum einen Rückschlüsse auf den Deblockierungsmechanismus und zum anderen auf die Reaktion des Isocyanats nach oder während der Urethanspaltung zulassen: Das freie Elektronenpaar des Urethans (von **12** oder **14**) greift

nucleophil die Carbonylgruppe eines anderen Urethans an und initiiert einen S_N2 -Mechanismus [181]. Da das Blockierungsmittel Vanillin eine gute Abgangsgruppe darstellt, erfolgt die Reaktion der Isocyanate unter Vanillin- bzw. HBA-Evaporation zu Uretidionen. Die Reaktion ist nachfolgend dargestellt:

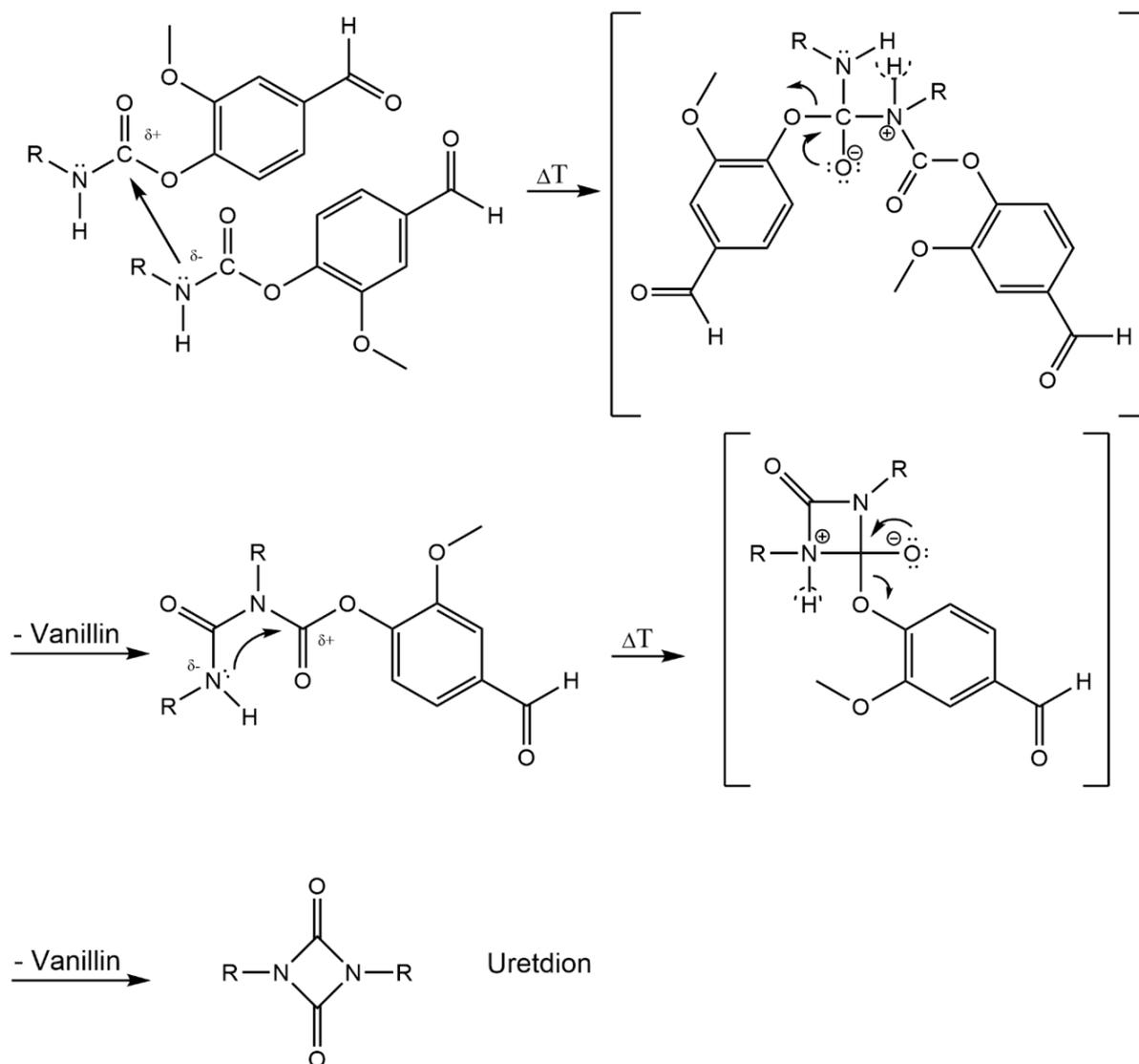


Abb. 75: Schematische Darstellung der Uretidion-Bildung während der Deblockierungsreaktion

Dies erklärt zum einen das Vorhandensein eines vernetzten Polymernetzwerks mit nur noch geringen Mengen an Blockierungsmittel im Film (vgl. Kapitel 5.3.2 und 5.3.3) und zum anderen die in den IR-Spektren von **12** und **14** im Rahmen der **IR-Deblockierungsversuche** beobachtete neue Amid I Bande (1638 cm^{-1}) sowie die Verschiebung der Amid II Bande (auf 1560 cm^{-1}).

Darüber hinaus zeigen diese Ergebnisse, dass bei der Deblockierung der S_N2 -analoge „Additions-Eliminations-Mechanismus“ auftritt, da im Gegensatz zur Blindprobe das Blockierungsagens bei **12** und **14** die Uretidionbildung nach in Abbildung 75 dargestellter Reaktion katalysiert bzw. erst

ermöglicht. Würde die Vernetzung und die Deblockierung ausschließlich nach dem „Eliminations-Additions-Mechanismus“ (SN_1) erfolgen, hätte das freie Isocyanat des reinen HDI-Trimers (Blindprobe) ebenfalls Uretidone ausgebildet.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der SN_2 -analoge „Additions-Eliminations-Mechanismus“ nachgewiesen werden kann, wenn Hydroxybenzaldehyde als Blockierungsmittel verwendet werden. Interessanterweise wurde im Rahmen der **IR-Deblockierungsversuche** nach der Urethanspaltung auch freies Isocyanat mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen, was dem SN_2 -Mechanismus widerspricht [123, 181].

Werden alle Messdaten zusammengenommen, so ist anzunehmen, dass beide Deblockierungsmechanismen nebeneinander ablaufen können, dass aber der „Additions-Eliminierungs-Mechanismus“ bei der Verwendung von Hydroxybenzaldehyden als Blockierungsmittel für das HDI-Trimer vermutlich bevorzugt wird.

Auch im Hinblick auf initiale Deblockierungstemperaturen sind den DMTA-Daten weitere Ergebnisse zu entnehmen: Die Temperatur der beginnenden Urethanspaltung muss geringer sein als die des Gel-Punktes, da zum Zeitpunkt des Gel-Punktes die Vernetzung bereits begonnen hat und daher Teile des Blockierungsmittels bereits abgespalten sein mussten. Somit liegt die initiale, mittels Rheometer-DMTA gemessene Deblockierungstemperatur von Vanillin unter 140 °C und die von 4-Hydroxybenzaldehyd unter 150 °C. Sie weisen damit deutlich höhere Werte auf als die mittels DSC oder IR bestimmten Temperaturen. Dies kann durch die Methode bzw. den Aufbau der oszillationsrheometrischen Messungen begründet werden:

Da bei der Rheometer-DMTA Drehmoment und Phasenverschiebung fortlaufend gemessen werden und aus diesen die Werte für Speicher- und Verlustmodul (G'') berechnet werden, sind diese stark vom Lösemittelgehalt der Probe abhängig. Für die messtechnische Auswertung des reinen Polymernetzwerkes ist daher die Abwesenheit von Lösemitteln zu präferieren.

Die für die Vernetzung notwendige Mobilität der Edukte wird jedoch durch das Vorhandensein von Lösemittel erhöht, die Verglasung des Polymernetzwerkes – und damit der Gelpunkt – tritt mit höherem Lösemittelgehalt allerdings verzögert auf. Weiterhin ist im Rahmen der Deblockierung nicht nur die thermische Urethanspaltung, sondern auch die Solvatisierung des Blockierungsmittels und die Evaporation, die bei dem Platte-Platte-Messaufbau lediglich über die Randbereiche der Messplatte erfolgen kann, nötig.

Diese Effekte konnten im Rahmen der Deblockierung des Vanillins sichtbar gemacht werden und zeigen die Grenzen der Methode auf:

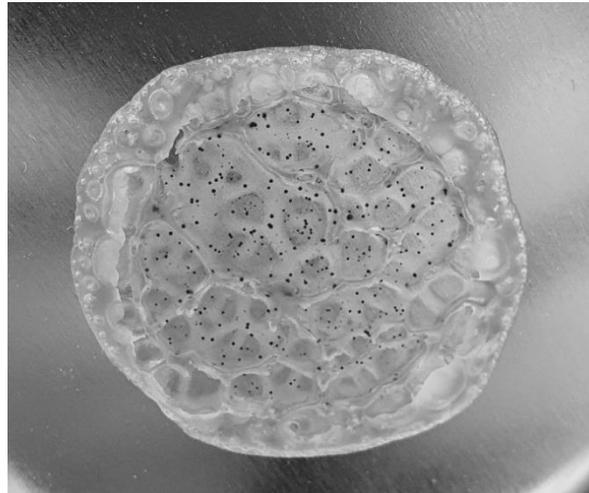


Abb. 76: In Graustufen dargestellte DMTA-Probe von **12** nach Deblockierungsversuch

In den Randbereichen der Probe konnten sowohl das Lösemittel als auch das Vanillin evaporieren und die Probe somit vernetzen. Das entwichene Vanillin kristallisierte dabei teilweise an den Halterungen der Spindel des Rheometers aus. Die mittleren Bereiche der Probe waren von beiden Seiten mit den Rheometerplatten bedeckt, sodass dort keine Evaporation des deblockierten Vanillins oder des Lösemittels stattfinden konnte. Dieser Bereich ist zwar vernetzt, aber aufgrund von eingeschlossenem Lösemittel wesentlich weicher. Interessant ist zudem, dass das Vanillin in diesem mittleren Bereich zwar deblockiert, aber verbrennt und als schwarzer organischer Rest sichtbar ist, da es nicht entweichen konnte.

Um die konträren Effekte pro und contra Lösemittel zu berücksichtigen, wurde nicht gänzlich auf die Verwendung während der DMTA-Messungen verzichtet. Der Lösemittelgehalt wurde jedoch im Vergleich zur üblichen Vernetzung während des Einbrennvorgangs so weit wie möglich verringert, um valide Messdaten generieren zu können. Weiterhin wurde die Normalkraft F_N der Spindel während der Messung konstant bei $F_N = 0$ N gehalten, sodass bei Volumenschrumpfung durch Lösemittel-Evaporation die Messspaltweite automatisch nachgeregelt und verringert worden ist. Im Vergleich zu den Werten für Speicher- und Verlustmodul, die mittels DMA generiert werden, sind die im Rahmen der temperaturabhängigen Oszillationsmessungen errechneten Werte immer geringer, da die untere Aluminiumplatte des Einmal-Messsystems bei Oszillationsbeanspruchung nachgibt und im Probeninneren noch Lösemittelreste eingeschlossen sein können. Die Deblockierungstemperaturen, die mittels Rheometer-DMTA ermittelt wurden, sind aufgrund der nur eingeschränkten Solvatisierbarkeit und Evaporation im Vergleich zu Methoden wie bspw. der TGA oder IR-Versuche höher.

5.4 Dispergierung des Vanillin-Trimers in die wässrige Phase

Da Vanillin zum einen ein toxikologisch unbedenkliches Blockierungsmittel darstellt und zum anderen bereits bei Temperaturen geringfügig über 100 °C vom HDI-Trimer abgespalten wird, eignet es sich in Form des Vanillin-Trimers **12** theoretisch für die Verwendung als Vernetzer in einem wässrigen Einkomponentensystem mit OH-funktionellen Bindemitteln.

Aus diesen Gründen wurde das Vanillin-Trimer **12** in ersten Versuchen in geringen Mengen DMSO als wassermischbares Lösemittel synthetisiert und anschließend mittels Ultra-Turrax oder KPG-Rührer mit Tensideinsatz in die wässrige Phase dispergiert. In diesen ersten, orientierenden Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Polaritätsunterschiede zwischen **12** und Wasser zu hoch waren, sodass eine partielle Modifikation mit dispersionsstabilisierenden Gruppen nötig wurde.

Für die partielle Modifikation wurden die in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Hydroxy(benzol)sulfonate ausgewählt. Die Löslichkeit von Dinatrium-3-hydroxy-2,7-dinaphthalen-disulfonat (Na-HNDS) war in anderen Lösemitteln als Wasser so gering, dass die Modifikation des HDI-Trimers nicht gelang. Bei der Verwendung des getrockneten Tiron reagierte wider Erwarten auch die sterisch gehinderte meta-OH-Gruppe mit dem HDI-Trimer, sodass bereits bei einer 20 %igen Modifikation Präpolymere gebildet wurden. Die fehlgeschlagenen Reaktionen zum Vanillin-Na-HNDS-Trimer **25** und Vanillin-Tiron-Trimer **24** sind im Anhang unter den Strukturnummern **24** und **25** beschrieben. Mit Natrium-4-hydroxybenzolsulfonat (Na-4-HBS) gelang eine 30 %ige Modifikation zum Vanillin-Na-4-HBS-Trimer **23**. Im Anschluss konnte eine Methode entwickelt werden, welche die Herstellung einer stabilen Dispersion ermöglichte. Die Unterschiede im Hinblick auf die Güte der Dispergierungen sind in Abbildung 77 dargestellt, welche links das unmodifizierte Vanillin-Trimer und rechts das Vanillin-Na-4-HBS-Trimer **23**, jeweils nach der Dispergierung, zeigt:



Abb. 77: Vergleich der Dispersionen des unmodifizierten Vanillin-Trimers (links) mit der Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion (rechts)

Zur Beurteilung, ob der Deblockierungsprozess und die anschließende Vernetzung des HDI-Trimers mit OH-haltigen Bindemitteln erfolgreich waren, wurde die Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion mit den in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Bindemitteln gemischt und vernetzt. Weiterhin wurde die Dispersion ohne den Zusatz von OH-haltigen Bindemitteln als Blindprobe ebenfalls bei 140 °C eingebrannt, um zu prüfen, ob die Deblockierung des Vanillins auch in der wässrigen Phase gelingt. Die Auswertung basiert auf der Interpretation von IR-Spektren, wobei insbesondere die Urethan- und Amidbanden betrachtet werden. Des Weiteren wurden Rheometer-DMTA-Messungen zur Analyse der Netzwerkeigenschaften herangezogen.

Abbildung 78 zeigt die IR-Spektren der reinen Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion und die äquifunktionellen Umsetzungen der Dispersion mit der OH-funktionellen Polyacrylatdispersion Bayhydrol® A 2470 und der OH-funktionellen Polycarbonatester-Polyurethandispersion Bayhydrol® U 2757 nach dem Einbrennen bei 140 °C:

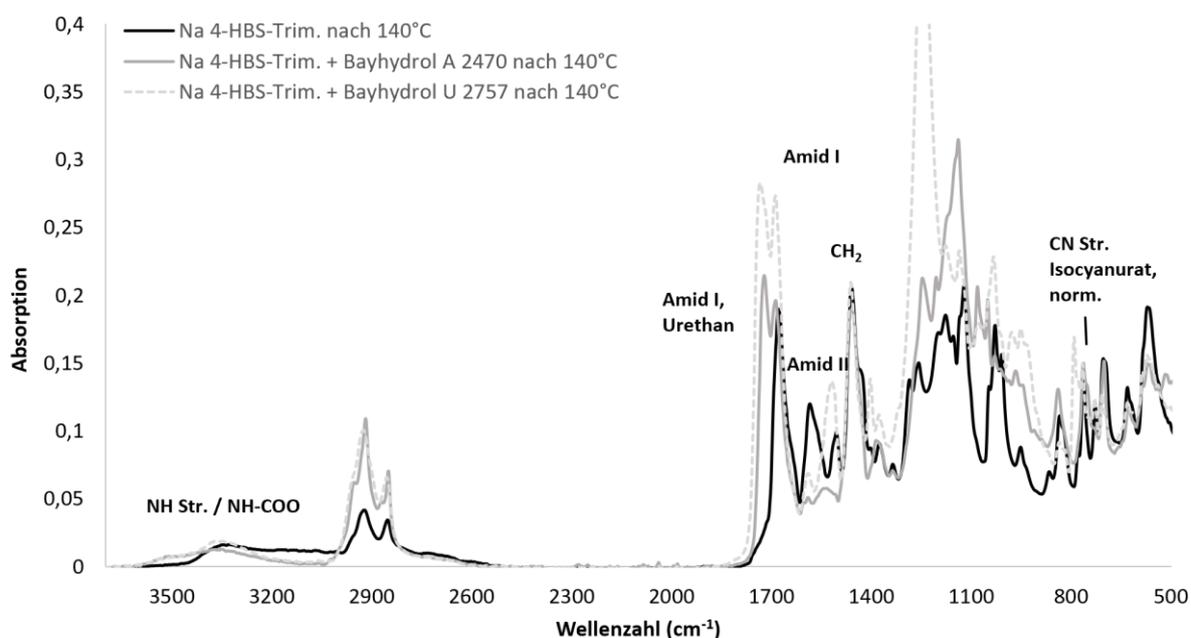
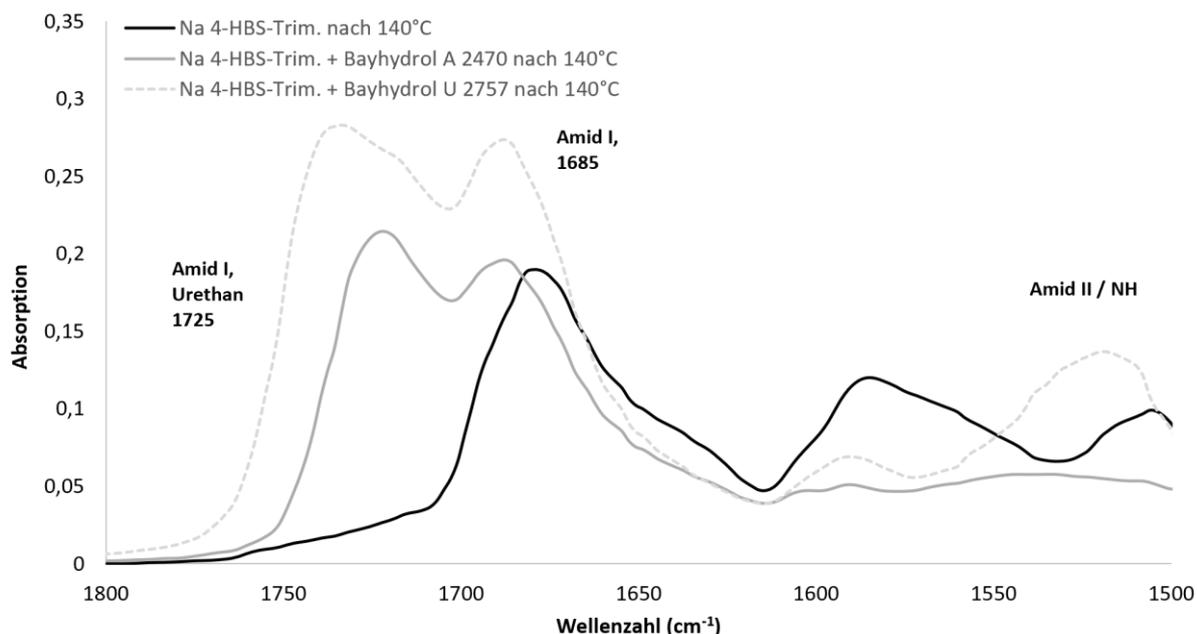


Abb. 78: IR-Spektrum von Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion und Umsetzungen mit Bayhydrol® A 2470 und Bayhydrol® U 2757, nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}



Vergrößerung von Abbildung 78 von 1800-1500 cm^{-1}

Analog zu den Ergebnissen für die Deblockierung des Vanillins vom unmodifizierten Vanillin-Trimer **12**, konnte die erfolgreiche Urethanspaltung auch bei der Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion nachgewiesen werden. Der Abbau der Amid I-Urethanbande bei 1725 cm^{-1} ist bei der Blindprobe deutlich zu sehen, während die Bande bei den Umsetzungen mit beiden Bindemitteln deutlich absorbiert. Des Weiteren sind die Amid I Bande bei 1685 cm^{-1} sowie die Amid II / NH-Bande bei 1575 cm^{-1} der Blindprobe verschoben, sodass die in Kapitel 5.3.4 beschriebene Urethanspaltung mit Folgereaktion angenommen werden kann. Im Gegensatz dazu absorbieren die Amid I Banden der Bayhydrol[®]-haltigen Proben beide bei 1689 cm^{-1} und weisen bei 1725 cm^{-1} die charakteristische Amid I-Urethanbande auf. Die Amid II Bande ist bei der Umsetzung der Polycarbonatester-Polyurethandispersion Bayhydrol[®] U 2757 deutlich sichtbar, während diese bei der Umsetzung mit Bayhydrol[®] A 2470 lediglich schwach absorbiert. Insgesamt indizieren die IR-Ergebnisse jedoch bei der Umsetzung des modifizierten Vanillin-Trimers die Deblockierung des Vanillins und eine anschließende urethan-bildende Reaktion mit den OH-haltigen Bindemitteldispersionen. Alle IR-Spektren, die vor und nach dem Einbrennprozess aufgenommen wurden, sind im Anhang dargestellt (Anhang Abbildungen 69-72).

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse konnten nachfolgend durch die Rheometer-DMTA-Messungen bestätigt werden. Für die Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion konnte im ersten Heizlauf ein starker Anstieg von Speicher- und Verlustmodul gemessen werden, welcher auf eine Deblockierung mit anschließender Reaktion hinweist:

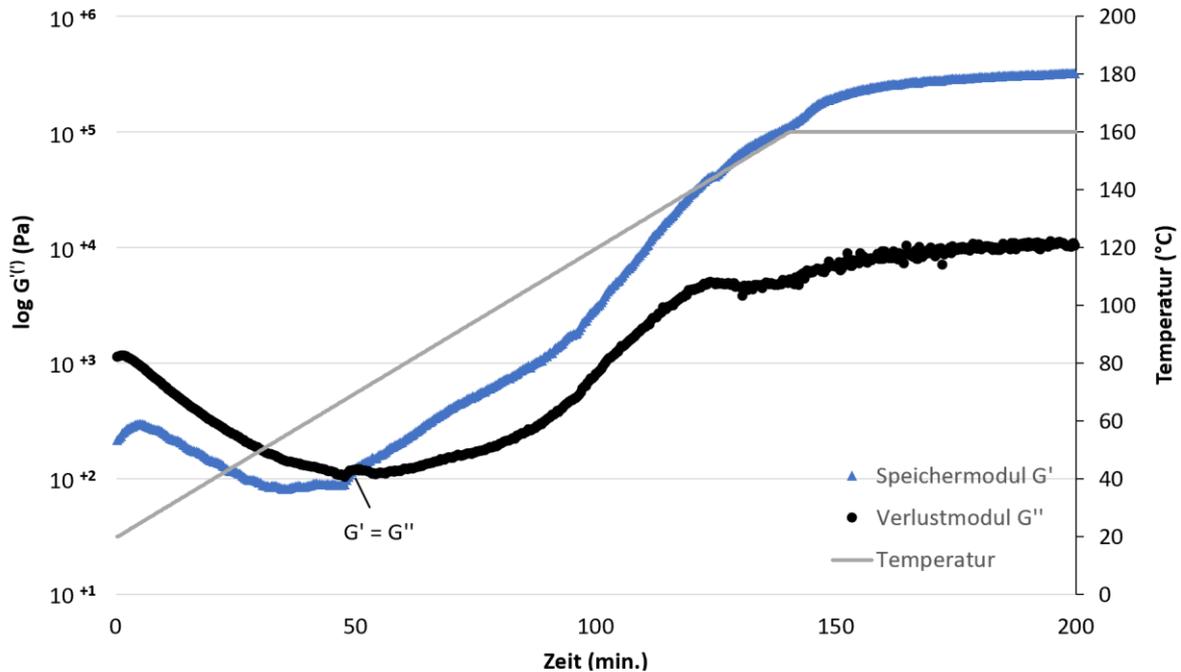


Abb. 79: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ bis 160 $^{\circ}\text{C}$) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion, 1. Heizlauf

Im zweiten Heizlauf konnte ein breiter Bereich der Glasübergangstemperatur $T_g = 45 - 75$ $^{\circ}\text{C}$ ermittelt werden, sodass ein inhomogenes, teilweise amorphes Polymernetzwerk anzunehmen ist. Die Abbildung des zweiten Heizlaufes befindet sich im Anhang (Anhang Abbildung 73). Anzumerken ist, dass eine verlässliche Aussage über den Gelpunkt der Proben aufgrund des hohen Wassergehaltes nicht möglich ist.

Im Rahmen der Versuche mit den OH-haltigen Bindemitteldispersionen zeigen die Messdaten erst einen geringfügigen Anstieg von G' und G'' , welcher durch die Lösemittelverdunstung und die damit verbundene Viskositätserhöhung hervorgerufen wird, und dann einen starken Anstieg der Moduln, welcher auf die Deblockierung und anschließende Vernetzung mit dem jeweiligen Bindemittel zurückzuführen ist. Alle Rheometer-DMTA-Messungen, welche im Folgenden zur Auswertung herangezogen werden, aber nicht gezeigt werden, befinden sich im Anhang (Anhang Abbildungen 74-77).

Nachfolgend sind exemplarisch die DMTA-Diagramme des ersten und zweiten Heizlaufes der Umsetzung der Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit der OH-Polyacrylatdispersion Bayhydrol[®] A 2470 dargestellt:

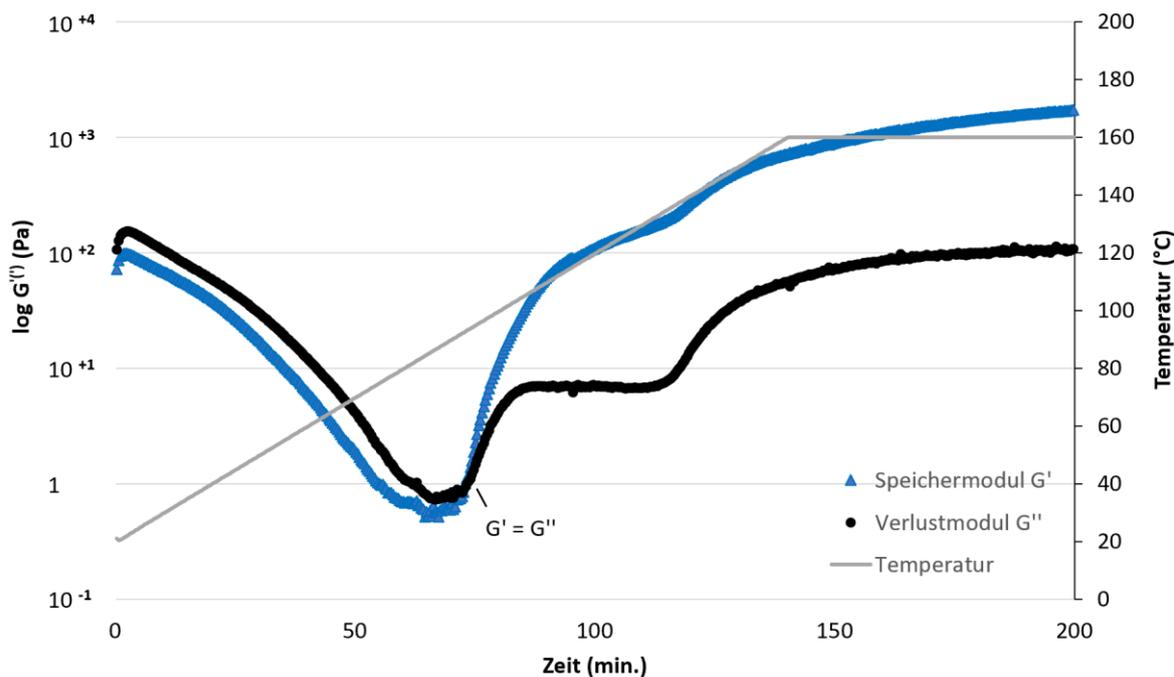


Abb. 80: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. bis 160 $^{\circ}\text{C}$) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhydrol[®] A 2470, 1. Heizlauf

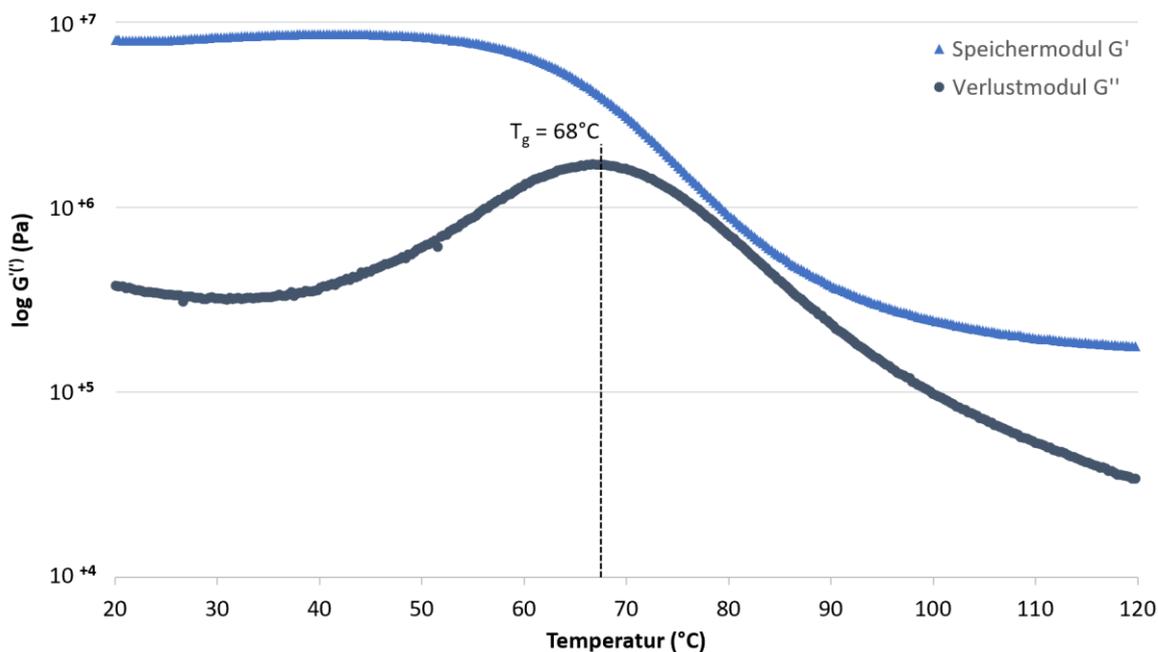


Abb. 81: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. bis 120 $^{\circ}\text{C}$) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhydrol[®] A 2470, 2. Heizlauf

Auch für die Vernetzung mit der Polyester-Polyacrylat-Dispersion Bayhydrol[®] A 2227/1 konnte im zweiten Heizlauf eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 68^{\circ}\text{C}$ gemessen werden. Die OH-Äquivalentgewichte der beiden Bindemittel liegen mit $OH_{EW\ A\ 2470} = 969$ g/mol und $OH_{EW\ A\ 2227/1} = 1065$ g/mol nahe beieinander, sodass – eine ähnliche Struktur vorausgesetzt – auch

die Anzahl der Urethanbindungen und damit die zu erwartenden mechanischen Eigenschaften, die sich teilweise in der Glasübergangstemperatur widerspiegeln, vergleichbar sind. Dies konnte mittels DMTA-Messung bestätigt werden. Bei der Reaktion mit der Polycarbonatester-Polyurethan-Dispersion Bayhydrol® U 2757 wurde mittels DMTA eine signifikant niedrigere Glasübergangstemperatur von $T_g = 24$ °C ermittelt. Bayhydrol® U 2757 weist ein mit $OH_{EWU\ 2757} = 1720$ g/mol deutlich höheres OH-Äquivalentgewicht auf, sodass ein weniger dichtes Polymernetzwerk mit erhöhten Netzbogenlängen zu erwarten war. Dies resultiert in einer stark herabgesetzten T_g und somit einer weichen Beschichtung und konnte mit der DMTA-Messung verifiziert werden [2, 205].

Schlussendlich wurden die nach der Vernetzung erhaltenen Beschichtungen auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse der Pendeldämpfungsprüfung, der Schlagprüfung und der Chemikalienbeständigkeitsprüfung sind in Tabelle 21 dargestellt:

Tab. 21: Anwendungstechnische Ergebnisse der Vanillin-Na-4-HBS-Trim.-Disp. Blindprobe und der Umsetzungen mit wässr. Bindemitteldispersionen, nach 30 Min. 140°C

Probe	PD (\bar{x})	Kugelfall (1 m)	Chemikalienbeständigkeit			
			H ₂ O	EtOH	MEK	DMSO
Vanillin-Na-4-HBS-Trim.-Disp. pur	45	gesplittert	3	3	4	5
Vanillin-Na-4-HBS-Trim.-Disp. + Bayhydrol® A 2470	115	teilweise gesplittert	1	1	3	3
Vanillin-Na-4-HBS-Trim.-Disp. + Bayhydrol® A 2227/1	78	teilweise gesplittert	1	1	3	5
Vanillin-Na-4-HBS-Trim.-Disp. + Bayhydrol® U 2757	13	ok	1	1	4	5

Wie bereits anhand des Vanillin-Trimers **12** gezeigt werden konnte, führt die Vernetzung ohne Reaktionspartner zu N,N-disubstituierten Amiden, sodass die erhaltene Beschichtung nicht klebrig war, sondern einen Pendeldämpfungswert von PD = 45 aufwies. Die Kugelfall-Prüfung führte zu einem gesplitterten Film, da das Netzwerk lediglich schwach und inhomogen vernetzt war. Dementsprechend war die Chemikalienbeständigkeit gering ausgeprägt.

Filme, welche durch Vernetzung der Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit den Polyacrylat- bzw. Polyester-Polyacrylat-Dispersionen Bayhydrol® A 2470 und Bayhydrol® A 2227/1 entstanden sind, wiesen aufgrund homogener Netzwerkbildung höhere Filmhärten (PD-Werte) und Chemikalienbeständigkeiten auf. Weiterhin konnten die anwendungstechnischen Prüfungen die durch DMTA-Messung ermittelte geringe Glasübergangstemperatur ($T_g = 24$ °C) der Bayhydrol® U 2757-haltigen Probe bestätigen, da die gleiche Probe lediglich einen PD-Wert von PD = 13

aufwies, und somit deutlich flexibler war und der Kugelfall-Schlagprüfung widerstanden hat. Die chemische Beständigkeit des Films war vergleichbar mit den anderen getesteten Proben.

Alle ausgehärteten Beschichtungen mit einem wasserbasierten Bindemittel zeigten mit einem GT-Wert = 0 (DIN EN ISO 2409) eine ausgezeichnete Haftung auf Stahl, während die Blindprobe (Vanillin-Na-HBS-Trimer pur) einen GT-Wert = 4 aufwies. Der Glanz aller Lackfilme wurde visuell als hoch bewertet, alle Beschichtungen wiesen nur geringe Filmfehler und ein leicht gelbliches Aussehen auf.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine Modifikation des Vanillin-Trimers **12** mit einem Natrium-Hydroxybenzolsulfonat dessen Dispergierbarkeit in die wässrige Phase ermöglichte und in Kombination mit einer OH-haltigen Bindemitteldispersion als Vernetzer in einem Einkomponentensystem erfolgreich eingesetzt werden konnte. Die entstandenen Beschichtungen zeigen vielversprechende Anwendungseigenschaften und ein neues Anwendungsgebiet für blockierte Isocyanate in wässriger Phase auf.

5.5 Aldehyd-Amid-Vernetzungen

Wie bereits in Kapitel 2.5 aufgezeigt, ist die Reaktion von Polyaldehyden vom Benzaldehyd-Typ mit Amiden für die Endanwendung besonders interessant, da nach dem ersten Kondensations-schritt mit einem primären Amid keine weitere Eliminierungsmöglichkeit eines Protons am Stickstoff oder am Aldehyd besteht und somit keine farbigen Enamin-Strukturen ausgebildet werden können (vgl. Kapitel 2.4). Aus diesem Grund wurden im Rahmen der Arbeit vorrangig Polymernetzwerke, bestehend aus Urea und einem Aldehyd vom Benzaldehyd-Typ, mit verschiedenen Methoden charakterisiert und Vernetzungsreaktionen untersucht.

Für die Vernetzungsversuche wurden hauptsächlich HMF-Trimer **15** und HMBA-Trimer **13** als trifunktionelle, neben HMF-Dimer **11** und Glyoxal als difunktionelle Aldehyde eingesetzt. Neben Urea als primäres Amid wurden Urea-Derivate wie das N-Methylurea oder N,N'-Dimethylurea zur Untersuchung der Vernetzungsreaktion eingesetzt. Das im Rahmen der Biginelli-Vernetzungsversuche synthetisierte Ammoniak-Trimer **18** als primäres Amid wies jedoch aufgrund der unpolaren HDI-Trimer-Anteile und der polaren Amid-Funktionalitäten eine schlechte Löslichkeit (< 10 g/l) in allen getesteten Lösemitteln (Wasser, Ethanol, Butylacetat, Xylol, DMSO) auf, sodass der Baustein modifiziert wurde, um ein weiteres primäres Amid als Vernetzungskomponente einsetzen zu können. Ein Drittel der NCO-Gruppen des HDI-Trimers N 3600 wurden vor der Reaktion mit Ammoniak mit Methoxypolyethylenglycol 350 (MPEG 350) zum MPEG-NH₃-Trimer **19** umgesetzt. Die zur Modifikation eingesetzten MPEG-Gruppen

erhöhten die Solvatisierbarkeit des Ammoniak-HDI-Trimer-Adduktes deutlich, sodass sich 100 g/l von **19** in Ethanol und DMSO lösen ließen. Abbildung 82 zeigt die Löslichkeit des NH_3 -Trimers **18** in Ethanol und DMSO im Vergleich zur Löslichkeit des modifizierten MPEG- NH_3 -Trimers **19**:

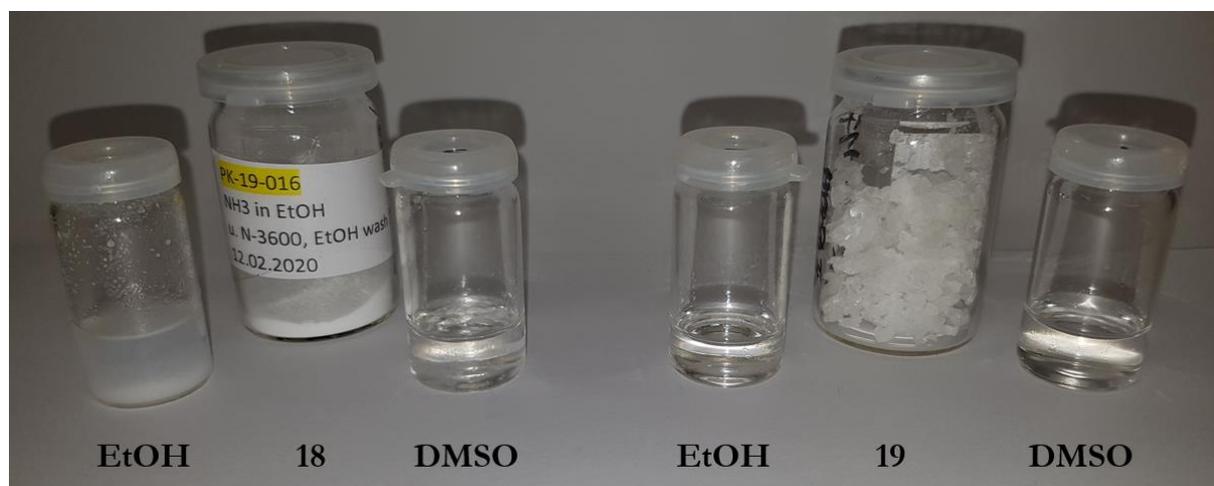


Abb. 82: Löslichkeitsvergleich des unmodifizierten **18** und MPEG-modifizierten NH_3 -Trimers **19**

Aufgrund der Vielzahl von Vernetzungsmöglichkeiten zwischen den Aldehyd- und Amid-Bausteinen wurden die mechanischen sowie anwendungstechnischen Eigenschaften ausgewählter Proben mittels Rheometer-DMTA und/oder mittels DMA untersucht und das Vorhandensein von vernetzten Polymeren bestätigt bzw. widerlegt. Anschließend werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung ausgewählter Proben vorgestellt.

5.5.1 DMA-Messungen und Aktivierungsenergie des Glasübergangs

Die dynamisch mechanische Analyse von freien Filmen eignete sich insbesondere, um frequenzabhängige Glasübergangstemperaturen der Aldehyd-Amid-Vernetzungen zu messen und so die Aktivierungsenergie des Glasübergangs zu berechnen [85, 86]. Voraussetzung für die DMA-Messungen war jedoch, dass die untersuchten Filme sich ohne Beschädigungen vom Substrat lösen ließen. Dies konnte, insbesondere bei sehr spröden Filmen oder mit Urea-Derivaten vernetzten Polyaldehyden, nicht immer gewährleistet werden, sodass diese Proben mittels Rheometer-DMTA untersucht worden sind. Nachfolgend ist exemplarisch das Diagramm der Probe HMBA-Trimer **13** + Urea (2:1) dargestellt. Die Auswertungen weiterer Proben sind im Anhang dargestellt (Anhang Abbildungen 78-83):

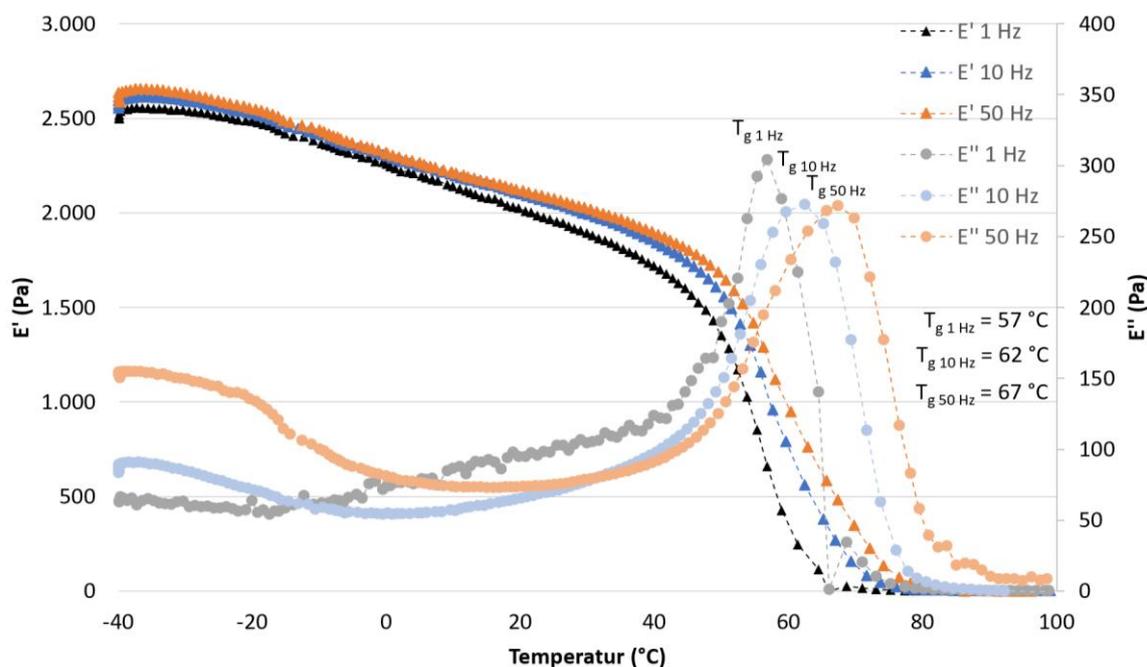


Abb. 83: Frequenzabhängige DMA-Messung von HMBA-Trimer **13** + Urea (2:1), Amplitude 3 µm

Das Diagramm weist auf ein homogenes Polymernetzwerk hin, welches Glasübergangstemperaturen im Bereich von etwa $T_g \approx 60\text{ °C}$ aufweist. Die T_g -Werte physikalisch getrockneter Acrylate liegen im Bereich von $T_g = 32 - 48\text{ °C}$, während die gleichen Harze durch chemische Vernetzung mit einem Härter Werte im Bereich von $T_g = 61 - 72\text{ °C}$ aufweisen [205]. Das HDI-Trimer, das auch in dieser Arbeit verwendet wurde, bildete mit einem verzweigten Polyester ein Polymernetzwerk mit einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 54\text{ °C}$. Damit liegt das neue HMBA-Trimer-Urea-Netzwerk mit einem Glasübergangsbereich von etwa $T_g \approx 60\text{ °C}$ im T_g -Standardbereich von vernetzten Beschichtungen.

Wie bereits in Kapitel 5.5.1 beschrieben, wurde die Aktivierungsenergie des Glasüberganges für verschiedene Proben aus der $\ln f$ gegen T^{-1} -Auftragung der linearisierten Arrhenius-Gleichung errechnet. Die Auftragung ist für die Messung der Probe HMBA-Trimer **13** + Urea (2:1) dargestellt:

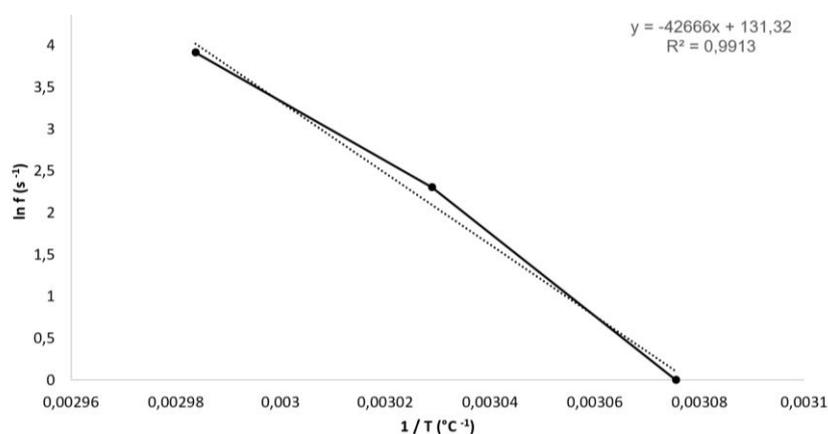


Abb. 84: Auftragung $\ln f$ gegen T^{-1} zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Glasübergangs

Nach Multiplikation mit der allgemeinen Gaskonstante R ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 366 kJ/mol. Dieser hohe Wert konnte das Vorliegen einer α -Relaxation bestätigen.

Tabelle 22 stellt eine Übersicht der gemessenen Glasübergangstemperaturen und Aktivierungsenergien der untersuchten Aldehyd-Amid-Vernetzungsprodukte dar:

Tab. 22: Frequenzabhängige Glasübergangstemperaturen der Aldehyd-Amid-Vernetzungen und Berechnung der Aktivierungsenergie des Glasübergangs

Aldehyd	Amid	Ratio	T_g	T_g	T_g	E_a	R^2
			(f = 1 Hz) (°C)	(f = 10 Hz) (°C)	(f = 50 Hz) (°C)		
Glyoxal	MPEG-NH ₃ - Trim. 19	5:1	-7	-1	5	201	0,992
HMF- Dimer 11	MPEG-NH ₃ - Trim. 19	3:1	-11	-6	1	192	0,966
HMF- Trimer 15	Urea	1:1	37	45	49	266	0,991
HMBA- Trimer 13	Urea	2:1	57	62	67	366	0,991
Vanillin- Trimer 12	/	/	52	57	62	355	0,990
Vanillin- Trimer 12	Urea	1:1	58	66	73	249	0,997
HBA- Trimer 14	Urea	2:1	65	73	80	260	0,997

Die gemessenen Daten bilden aufgrund der verschiedenen Vernetzungsprodukte einen weiten T_g -Bereich ab. Insbesondere die mit dem MPEG-NH₃-Trim. **19** vernetzten Proben bildeten sehr weiche Polymernetzwerke mit Glasübergangstemperaturen um 0 °C aus. Dies kann auf die flexiblen und beweglichen Polyethylenglycolketten zurückgeführt werden, welche stark T_g -erniedrigend wirken [2, 206]. Bei den nicht-deblockierenden trimeren Aldehyd-HDI-Trimer-Addukten bilden sowohl das HMF-Trimer **15** als auch das HMBA-Trimer **13** mit Urea homogen vernetzte Filme aus. Interessant ist, dass die deblockierenden Aldehyd-HDI-Trimer-Addukte **12** und **14** mit und ohne Urea vernetzte Polymere mit vergleichsweise hohen T_g -Werten ausbildeten.

Wenngleich aufgrund der geringen Datensammelrate des Gerätes lediglich drei Frequenzen untersucht werden konnten, weisen alle Proben deutlich höhere Aktivierungsenergien als die für β -Relaxationen angegebenen 10 – 50 kJ/mol auf, sodass α -Relaxationen bestätigt wurden. Weiterhin konnte im Messbereich jeweils nur ein signifikanter Anstieg des Verlustmoduls detektiert werden, sodass es keine Hinweise auf interpenetrierende Netzwerke gibt.

5.5.2 Rheometer-DMTA-Messungen

Die oszillationsrheometrische DMTA-Untersuchung eignete sich, um Onset-Temperaturen, Gelpunkte und im zweiten Heizlauf Glasübergangstemperaturen der Aldehyd-Amid-Vernetzungsprodukte zu ermitteln. Aufgrund des hohen Aufwandes für Probenvorbereitung und langer Messzeiten, konnten nur ausgewählte Proben mittels Rheometer-DMTA charakterisiert werden. Abbildung 85 zeigt die Diagramme beider Heizläufe einer HMF-Trimer **15** + Urea (1:1) Probe:

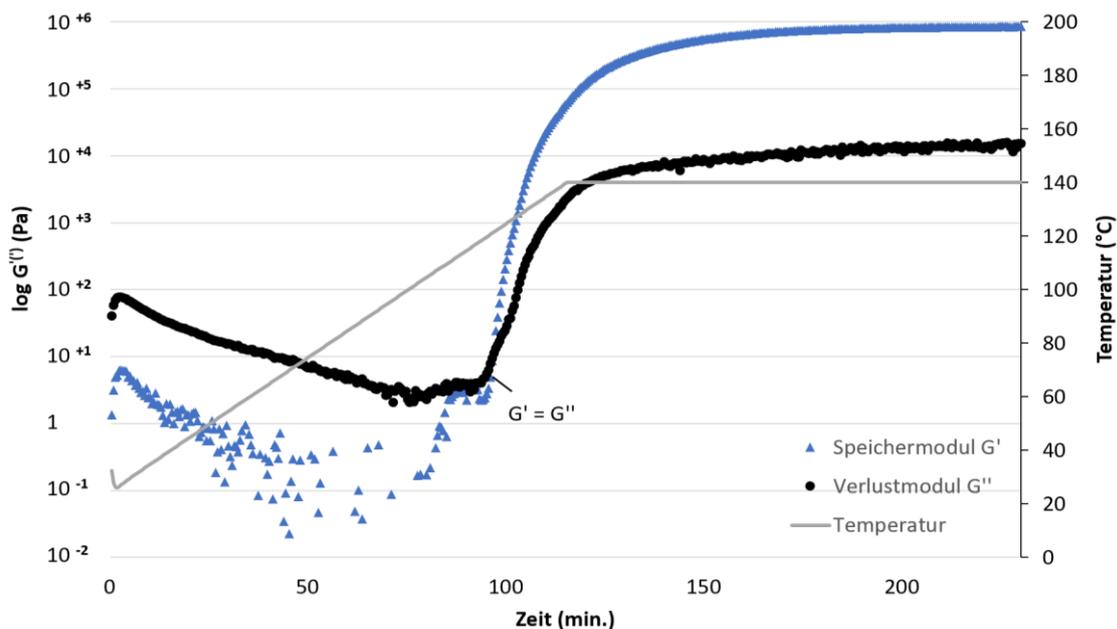


Abb. 85: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 140 °C) von HMF-Trimer **15** + Urea (1:1) Probe, 1. Heizlauf

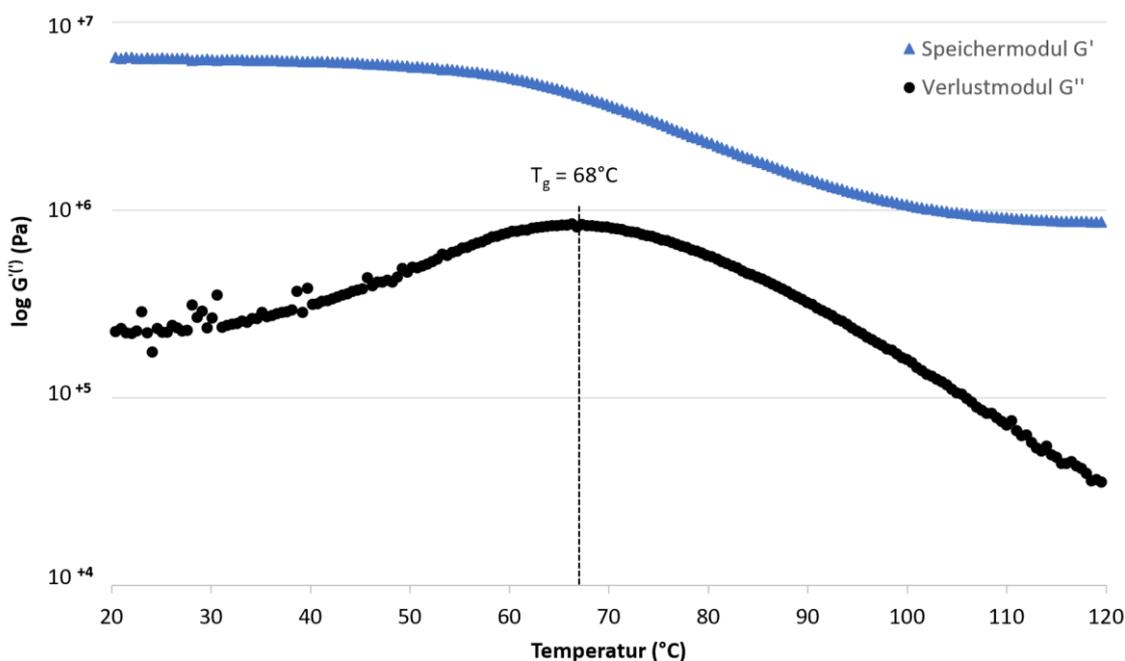


Abb. 86: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 120 °C) von HMF-Trimer **15** + Urea (1:1) Probe, 2. Heizlauf

Der Gelpunkt mit $G' = G''$ konnte nach etwa 100 Minuten Messzeit bei einer Temperatur von 120 °C detektiert werden. Die Initiierungstemperatur der Aldehyd-Amid-Reaktion betrug etwa 100 °C. Die Stagnation der Werte für Speicher- und Verlustmodul nach 150 Minuten indizieren ein vernetztes Polymer [61, 63, 78]. Dies konnte im zweiten Heizlauf durch die Messung einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 68$ °C bestätigt werden. Diese ist deutlich höher als die mittels DMA ermittelten Werte von etwa $T_g \approx 40$ °C. Die Proben sind allerdings nur bedingt vergleichbar, da die DMA-Proben lediglich 30 Minuten im Ofen bei 140 °C eingebrannt worden sind, während die Rheometer-DMTA-Proben aufgeheizt und zwei Stunden bei 140 °C gehalten wurden.

Für die Vernetzung des HMBA-Trimers **13** mit Urea (1:1) konnte ebenfalls eine Vernetzungsreaktion mit einer Onset-Temperatur von etwa $T_{on} = 80$ °C und einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 49$ °C, gemessen im zweiten Heizlauf, detektiert werden. Des Weiteren wies die Probe HMBA-Trimer **13** und MPEG-NH₃-Trimer **19** (1:1) ebenfalls den für eine Vernetzungsreaktion charakteristischen starken G' - und G'' -Anstieg auf. Eine Glasübergangstemperatur konnte für diese Probe mittels Rheometer-DMTA nicht ermittelt werden, da diese unterhalb von 20 °C liegt und sich damit außerhalb des DMTA-Messbereiches befindet. Die DMA-Messungen ergaben für mit MPEG-NH₃-Trimer **19** vernetzte Proben T_g -Werte unter $T_g = 0$ °C. Die DMTA-Diagramme der beschriebenen Proben befinden sich im Anhang (Anhang Abbildungen 84-92).

Um für die spektroskopische Untersuchung der Vernetzungsreaktion weitere Daten zu gewinnen, wurden Urea-Derivate als Amid-Vernetzungskomponenten eingesetzt. Das N-Methylurea weist eine primäre und eine sekundäre Amid-Gruppe auf, sodass unter der Annahme, dass die reaktivere primäre Amid-Gruppe nur einmal reagiert, lediglich eine Molekülvergrößerung stattfinden kann. Eine Vernetzungsreaktion kann nur dann stattfinden, wenn nach Reaktion des primären Amids mindestens eine sekundäre Amid-Gruppe ebenfalls umgesetzt wird oder eine verbrückende Selbstkondensation stattfindet.

Abbildung 87 zeigt den 1. Heizlauf der Rheo.-DMTA-Messung von **13** mit N-Methylurea (1:1):

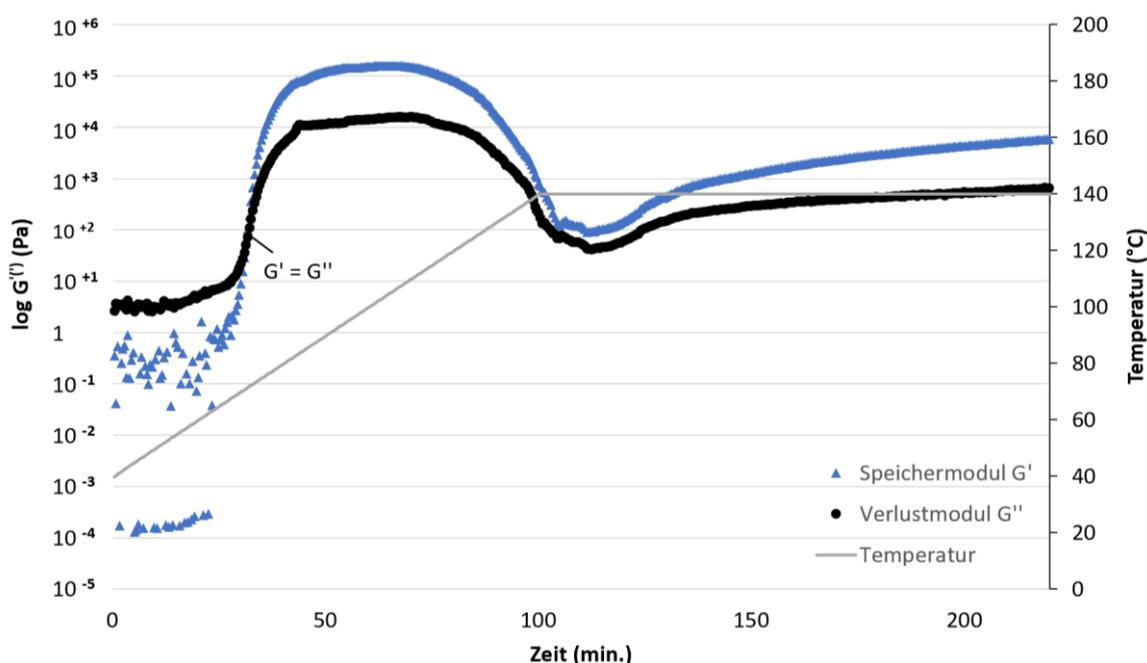


Abb. 87: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und N-Methylurea (1:1), 1. Heizlauf, 140 °C, 1 °C/min.

Interessant ist die Werteentwicklung von Speicher- und Verlustmodul, da der Gelpunkt bereits bei 70 °C erreicht wurde, G' und G'' signifikant ansteigen und in der Folge wieder absinken. Dieser Verlauf deutet darauf hin, dass kein chemisch vernetztes Polymer mit kovalenten Bindungen entstanden ist, da die Werte für Speicher- und Verlustmodul sonst bis zur thermischen Zersetzung der Probe auf einem konstant hohen Plateauwert blieben. Die Probe zeigt nach 120 Minuten Messzeit allerdings ein G' - und G'' -Minimum und danach einen weiteren Anstieg mit Plateaubildung. Dies deutet auf die Entstehung von kovalenten Bindungen bei höheren Temperaturen nach längerer Reaktionszeit hin. Die im zweiten Heizlauf ermittelte Glasübergangstemperatur von $T_g = 47$ °C bestätigt eine Netzwerkbildung. Der breite Temperaturbereich der T_g indiziert jedoch ein lediglich schwach und inhomogen vernetztes Polymer. Die für N-Methylurea als Amid-Vernetzungskomponente ermittelte Werteentwicklung von G' und G'' aus Abbildung 87 konnte mehrfach reproduziert werden. Zugehörige Diagramme befinden sich im Anhang (Anhang Abbildungen 86-89). Der Gel-Anteil dieser Probe betrug etwa $w_G = 42$ %, welches ebenfalls auf die partielle Umsetzung der sekundären Amid-Gruppen hindeutet.

Mit N,N'-Dimethylurea als sekundäres Amid konnten weder mit dem HMF-Trimer **15**, noch mit dem HMBA-Trimer **13** vernetzte Produkte ausgebildet werden. Dies unterstützt die These, dass sekundäre Amide nur zu sehr geringem Maße mit dem Aldehyd der Vernetzungskomponente reagieren und auch keine durch verbrückende Kondensation verursachten Alkyololverbindungen ausbilden. DMTA-Diagramme dieser Versuche sind im Anhang dargestellt (Anhang Abb. 90-91).

5.5.3 Anwendungstechnische Ergebnisse

Mittels DMA- und DMTA-Analysen konnten bereits polymeranaloge Aldehyd-Amid-Produkte verifiziert werden. Bevor in Kapitel 5.5.4 die IR-spektroskopischen Veränderungen vor und nach dem Einbrennprozess vorgestellt und mögliche Vernetzungsreaktionen untersucht werden, sind nachfolgend die anwendungstechn. Eigenschaften der Beschichtungen tabellarisch dargestellt:

Tab. 23: Anwendungstechnische Ergebnisse der Aldehyd-Amid-Vernetzungen

Aldehyd	Amid	Ratio	PD (\bar{x})	GT	Chemikalienbeständigkeit				Optik
					H ₂ O	DMSO	MEK	EtOH	
HMF- Trimer 15	Urea	1:1	122	1	1	2	2	1	braun
HMF- Trimer 15	N,N'-Di- methyl- urea	1:1	n.m.	n.m.	5	6	6	5	klebrig, gelblich, löslich
HMF- Trimer 15	N-Methyl- urea	1:1	69	1	1	4	3	2	braun
HMF- Dimer 11	Urea	2:1	145	4	1	3	2	1	braun, hart
HMF- Dimer 11	MPEG- NH ₃ -Trim. 19	3:1	5	1	2	4	3	2	gelb, weich
HMBA- Trimer 13	Urea	1:1	110	0	1	3	2	1	klar, ohne Defekte
HMBA- Trimer 13	Urea	1:2	127	1	1	2	2	1	klar, ohne Defekte
HMBA- Trimer 13	N,N'-Di- methyl- urea	1:1	2	0	4	6	5	4	klar, klebrig
HMBA- Trimer 13	N-Methyl- urea	1:1	69	1	2	4	3	2	klar, mittel- hart
HMBA- Trimer 13	N-Methyl- urea	1:2	89	0	2	4	3	2	klar, mittel- hart
Glyoxal	MPEG- NH ₃ -Trim. 19	5:1	3	0	3	5	4	3	braun, rötlich
Tereph- thal- aldehyd	Urea	1:1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	ge- splittert, abgelöst

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Untersuchungen zeigen, dass die Vernetzungsprodukte von Aldehyden und Amiden ein weites Eigenschaftsspektrum aufweisen. Mit MPEG-NH₃-Trim. **19** umgesetzte Polyaldehyde sind aufgrund der MPEG-Kette sehr weich (PD < 10), haften sehr gut (GT-Wert 0 – 1), weisen allerdings gegen Chemikalien unzureichende Beständigkeiten auf. Wie bereits während der DMTA-Messungen, konnten mit N,N'-Dimethylurea auch im Zuge der anwendungstechnischen Prüfungen keine vernetzten Filme ausgebildet werden. Dies zeigt, dass Amide mit ausschließlich sekundären Amidgruppen unter den gegebenen Bedingungen zu reaktionsträge waren, um bei der Umsetzung mit Polyaldehyden vernetzte Beschichtungen auszubilden.

Beschichtungen mit N-Methylurea als Amid-Komponente waren mittelhart und durchschnittlich beständig gegen Chemikalien, sodass die Reaktion des primären Amides angenommen werden kann und teilweise eine verbrückende Kondensation oder die Reaktion der sekundären Amid-Strukturelemente anzunehmen ist.

Das aromatische Dialdehyd Terephthalaldehyd bildete mit Urea so spröde Strukturen aus, dass die Beschichtung nach dem Einbrennen gesplittert und vom Blech abgeplatzt ist. Dies ist zum einen durch die aromatische Struktur des Terephthalaldehydes und zum anderen auf die sehr hohe Netzwerkdicke infolge eines sehr geringen Vernetzungs- Äquivalentgewichtes zurückzuführen.

Die Vernetzungsprodukte aus Urea und dem HMBA-Trimer **13** bzw. dem HMF-Trimer **15** wiesen zum einen hohe Filmhärten (PD > 110) bei gleichzeitig guter Substrathftung und zum anderen gute Beständigkeiten gegen die geprüften Chemikalien auf. Sowohl Urea als auch HMF sind aus toxikologischer Sicht als unbedenkliche Vernetzungsprodukte geeignet [207, 208]. Nachteilig ist, dass HMF-enthaltende Beschichtungen nach dem Einbrennen eine bräunliche Färbung aufweisen, sodass diese Beschichtungen für den dekorativen Einsatz ungeeignet sind.

Lackfilme, in denen das HMBA-Trimer **13** verwendet wurde, sind nahezu farblos und hochbeständig, sodass sich 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd in besonderem Maße nach Anbindung an das HDI-Trimer als Aldehyd-Vernetzungskomponente eignet.

Abbildung 88 zeigt die Lackfilme bestehend aus Urea und HMBA- bzw. HMF-Trimer:

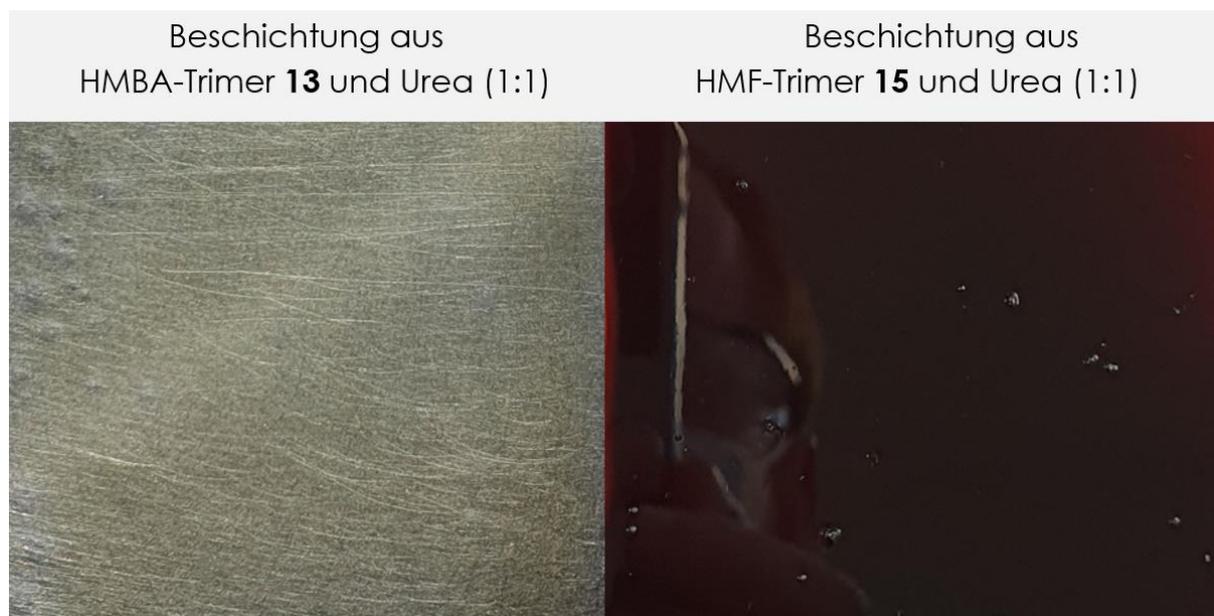


Abb. 88: Beschichtungen aus Urea + HMBA-Trimer **13** (li.) und Urea + HMF-Trimer **15** (re.), je 1:1, + 0,5 % HAc, nach 20 Min. 140 °C

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich sowohl HMF als auch HMBA als nicht deblockierende Aldehyde für eine Vernetzungsreaktion mit primären Amiden eignen und beständige Polymernetzwerke ausbilden. Durch die teilweise aromatische Struktur konnten zum einem härte-vermittelnde Segmente eingefügt werden und zum anderen die Bildung von farbigen Enaminen verhindert werden, da nach dem ersten Kondensationsschritt bei der Verwendung von sekundären Amiden keine weitere Eliminierungsmöglichkeit eines Protons am Aldehyd besteht.

5.5.4 IR-spektroskopische Untersuchung

Nachdem durch verschiedene Methoden nachgewiesen werden konnte, dass durch die Reaktion von Aldehyden mit primären Amiden polymere Netzwerke ausgebildet werden können und somit Formaldehyd effektiv durch höhere Aldehyde substituiert werden kann, wurde im Folgenden die Vernetzungsreaktion genauer untersucht. Angenommen wurde die in Kapitel 2.4 beschriebene säurekatalysierte Kondensationsreaktion, bei der Harnstoff im ersten Schritt mit dem Aldehyd ein Imin bildet und anschließend ein weiteres Urea-Molekül zwei Imine zu einem N,N-disubstituierten Amid verbrückt. Bei einem weiteren Kondensationsschritt mit einem sekundären Amid würden bei den in der Arbeit eingesetzten Aldehyden vom Benzaldehyd-Typ Aminale gemäß Abbildung 9, Kapitel 2.4, entstehen.

IR-spektroskopisch ist es eine Herausforderung die Aldehyd-Amid-Reaktion nachzuweisen, da die Signale der Aldehyd-Gruppe bei ca. 1690 cm^{-1} durch die C=O-Streckschwingung des Isocyanurates

sowie im Bereich um 2800 cm^{-1} durch die Signale der Alkylkette des HDI-Trimers stark überlagert werden. Die Urea-Komponente würde nach dem ersten Kondensationsschritt zu einem sekundären Amid reagieren und die chemische Umgebung der NH-Gruppe verändern und damit die detektierbare Amid II Bande beeinflussen. Weiterhin ist vor allem bei der Aminal-Bildung mit einem weiteren sekundären Amid eine Verschiebung der Carbonylbande ($\text{C}=\text{O}$ Str.) zu erwarten.

Bevor die Vernetzungsedukte und -produkte untersucht worden sind, wurden sowohl das HMBA-Trimer **13** als auch das HMF-Trimer **15** als Blindproben säurekatalysiert bei $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingebrannt und die IR-Spektren verglichen.

Abbildung 89 zeigt das IR-Spektrum von **13** vor und nach dem Einbrennen:

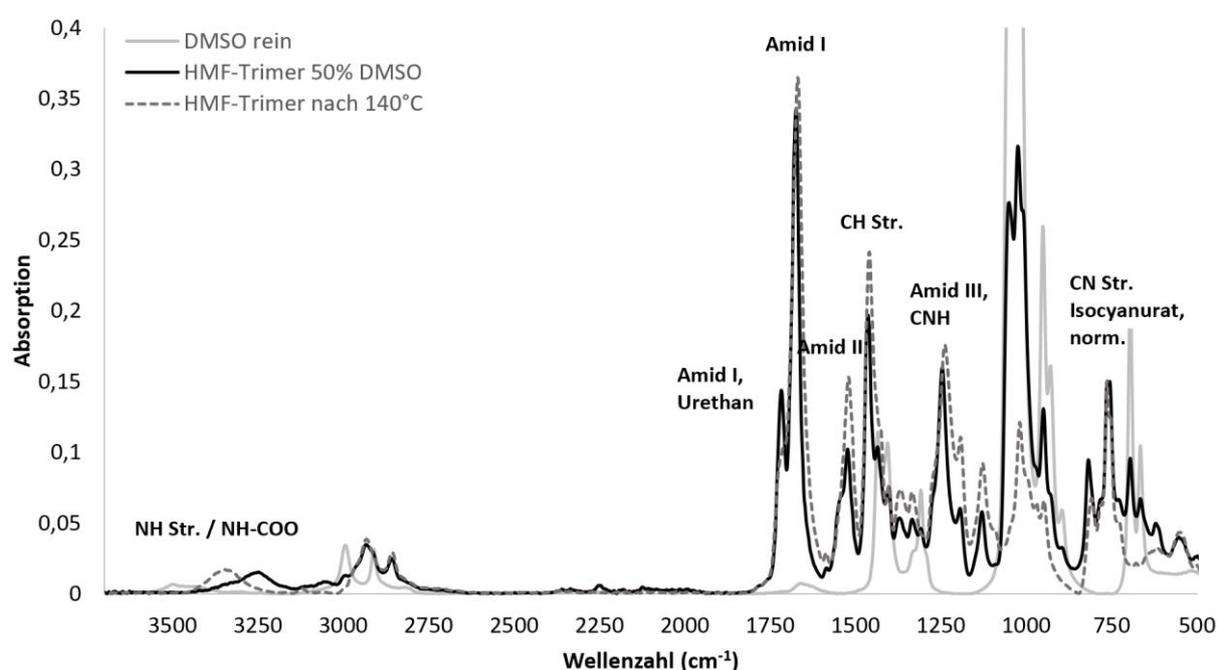


Abb. 89: IR-Spektrum von HMF-Trimer **15** (Blindprobe) mit LSM (DMSO), vor und nach 30 Min. $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, von $3700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$

Insgesamt weist das IR-Spektrum keine signifikanten Bandenverschiebungen, wohl aber Veränderungen im Hinblick auf Peakintensitäten auf. Diese sind auf die Phasenänderung (viskosfest) und somit auf Unterschiede der Brechungsindices und Eindringtiefen der Strahlung zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1). Das Spektrum des HMBA-Trimers **13** ist im Anhang (Anhang Abbildung 93) dargestellt, weist aber erwartungsgemäß ebenfalls keine signifikanten Unterschiede vor und nach dem Einbrennprozess auf. Weiterhin waren die Aldehyd-HDI-Trimer-Addukte nach dem Einbrennen wieder vollständig in DMSO löslich, sodass eine Vernetzungsreaktion ausgeschlossen werden konnte.

Das IR-Spektrum der Umsetzung von HMF-Trimer **15** mit Urea weist hohe Analogien im Vergleich mit dem Blindprobenspektrum von **15** auf und wird nachfolgend dargestellt:

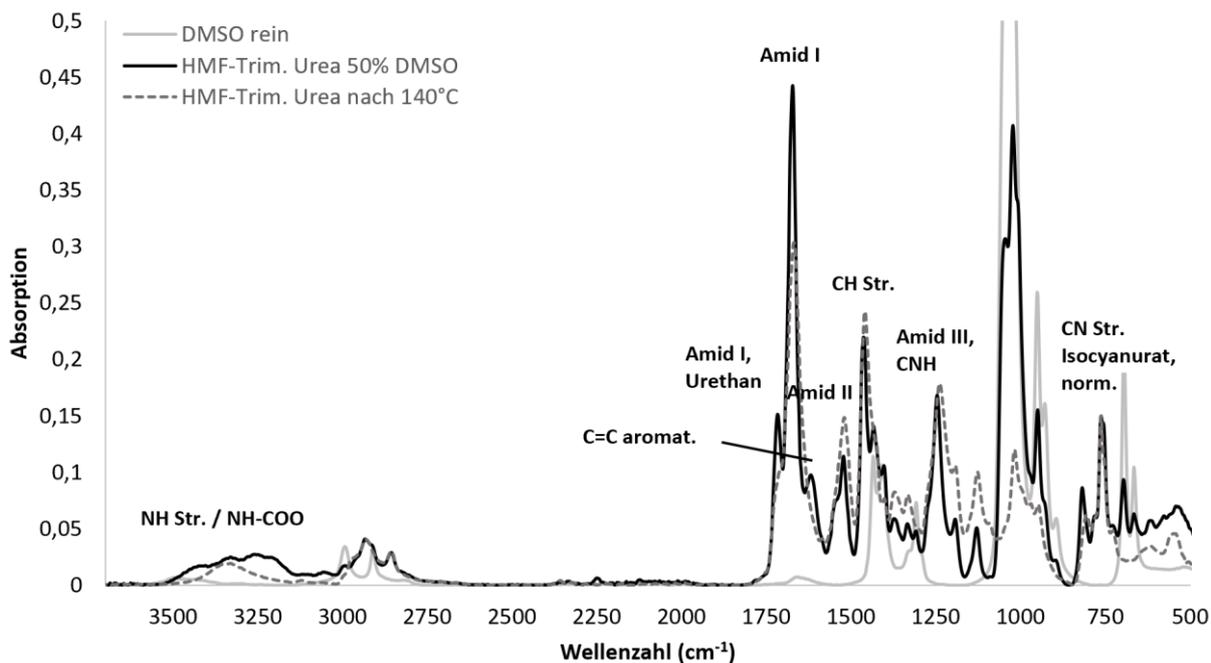


Abb. 90: IR-Spektrum von HMF-Trimer **15** + Urea (1:1) mit LSM (DMSO), vor und nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}

Obwohl eine vernetzte und beständige Urea-Aldehyd-Beschichtung ausgebildet wurde, konnten mittels IR keine signifikanten spektralen Änderungen nachgewiesen werden. Dies gilt auch für die Umsetzung von Urea mit dem HMBA-Trimer **13** und für die Reaktionen beider Aldehyd-HDI-Trimer-Addukte mit N-Methylurea. Diese Spektren sind im Anhang dargestellt (Anhang Abbildungen 94-96). Somit eignete sich die IR-Spektroskopie zur Untersuchung der Vernetzungsreaktion nicht.

5.5.5 Ergebnisse der Raman-Rheometer-Kopplung

Die Kopplung des Oszillationsrheometers mit dem Raman-Spektroskop ermöglichte es Änderungen von Speicher- und Verlustmodul und weiterhin durch die kontinuierlichen zeit- und temperaturabhängigen Raman-Messungen die spektroskopischen Veränderungen während der Vernetzung zu detektieren. Aufgrund der in Kapitel 3.5.1 und 5.3.4 beschriebenen Lösemittelproblematik wurden DMTA- und Raman-Messung nacheinander mit zwei identischen Proben durchgeführt. Aufgrund der Komplexität des Messaufbaus und der Messdauer wurde lediglich die Umsetzung des HMBA-Trimers **13** mit Urea und Urea-Derivaten untersucht. Wie bereits in Kapitel 5.3, Abbildung 71 gezeigt, konnte **13** ohne Vernetzungspartner (Blindprobe) kein Anstieg für Speicher- und Verlustmodul gemessen werden. Nachfolgend sind die temperaturabhängigen Raman-Spektren der Blindprobe dargestellt:

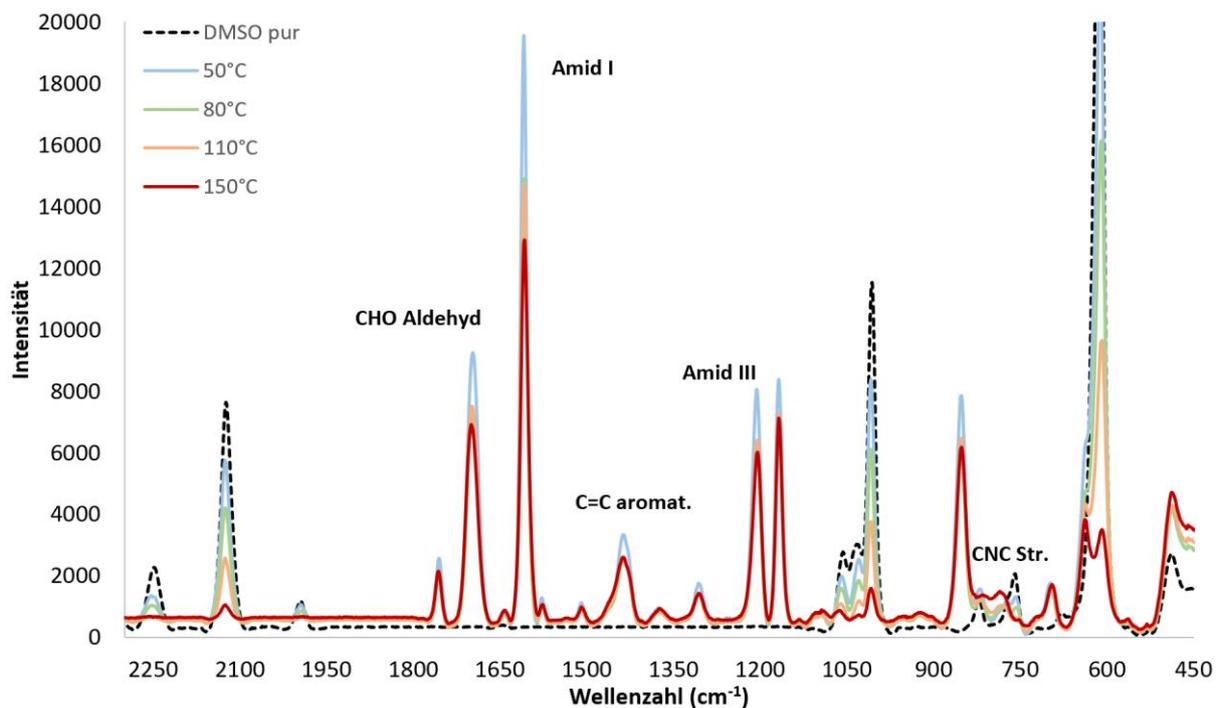


Abb. 91: Raman-Spektren von HMBA-Trimer **13** (Blindprobe) mit LSM (DMSO), versch. Temp., 0,5 % HAc, von 2250-450 cm^{-1}

Die Raman-Spektroskopie ermöglichte es im Gegensatz zur IR-Spektroskopie die aromatische Aldehyd-Bande bei 1700 cm^{-1} zu untersuchen, da diese im Raman nicht von der Amid I Bande überlagert wird. Des Weiteren eignen sich die Amid III Bande (C-N Streck.) bei ca. 1200 cm^{-1} sowie die breitere Bande bei 790 cm^{-1} , die durch eine Kombination der asym. C-N-C-Streckschwingung sowie der O=C-N-Biegeschwingung hervorgerufen wird, zur Auswertung im Hinblick auf eine Vernetzungsreaktion. Mit Ausnahme der Lösemittelbanden konnten, wie auch im Rahmen der DMTA-Messung, Raman-spektroskopisch bei der Blindprobe keine signifikanten Peakveränderungen während der Messung detektiert werden, die eine Reaktion indizieren würden.

Daraufhin wurde die Vernetzung des HMBA-Trimers **13** mit Urea (1:1) untersucht, für die im Rahmen der DMTA-Messungen eine Onset-Temperatur von ca. $T_{on} = 90\text{ °C}$ und ein Gelpunkt bei etwa 100 °C gemessen werden konnte.

Die Einzelspektren der temperaturabhängigen Raman-Messungen sind in Abbildung 92 dargestellt:

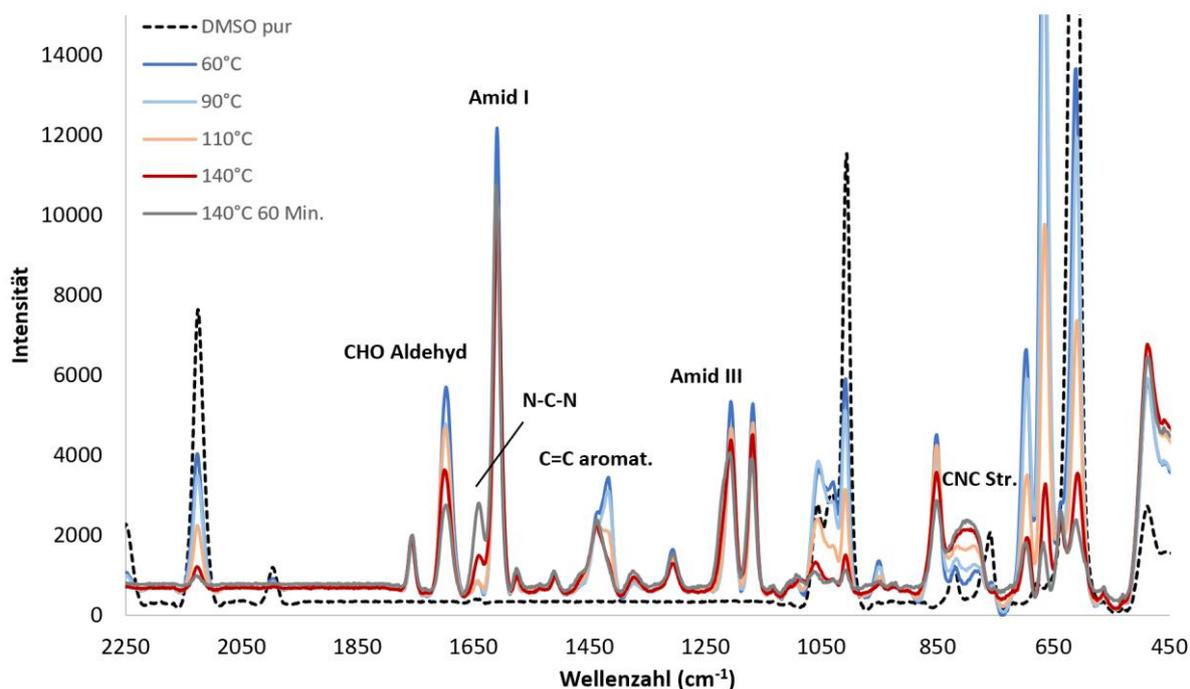


Abb. 92: Raman-Spektren von HMBA-Trimer **13** + Urea (1:1), mit LSM (DMSO), versch. Temp., 0,5 % HAC, von 2250-450 cm^{-1}

Bereits im Temperaturbereich von $T = 60 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ kann eine geringfügige Abnahme der Aldehyd-Bande bei 1700 cm^{-1} und die Zunahme der C-N-C- / O=C-N-Bande bei 790 cm^{-1} beobachtet werden, sodass diese Temperaturen mit den Onset-Temperaturen der DMTA-Messungen korrelieren. Des Weiteren entsteht bei 1645 cm^{-1} bei hohen Temperaturen ab $140 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Bande im Absorptionsbereich von C=N- oder C=C-Bindungen. Letztere können mechanistisch jedoch ausgeschlossen werden.

Die Entstehung eines Enamins ist aufgrund der fehlenden Eliminierungsmöglichkeit des Protons bei Verwendung des HMBA-Trimers **13** ausgeschlossen (Kapitel 2.4., Abbildung 9). Weiterhin ist die Zuordnung der Bande als C=N-Schwingung eines Imins ebenfalls nicht möglich, da bei Einsatz des sekundären N,N'-Dimethylureas die Bande ebenfalls entsteht, obwohl die Imin-Bildung bei sekundären Amiden in Verbindung mit Aldehyden vom Typ Benzaldehyd ebenfalls mechanistisch ausgeschlossen werden kann. Für die Umsetzung eines aromatischen Aldehydes mit einem primären Amid ist eine verbrückende Kondensation oder die Bildung von sekundären oder tertiären Amiden möglich.

Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 93 schematisch dargestellt, R_1 stellt den Rest des Aldehyd-Trimers dar, R_2 den Amid-Rest:

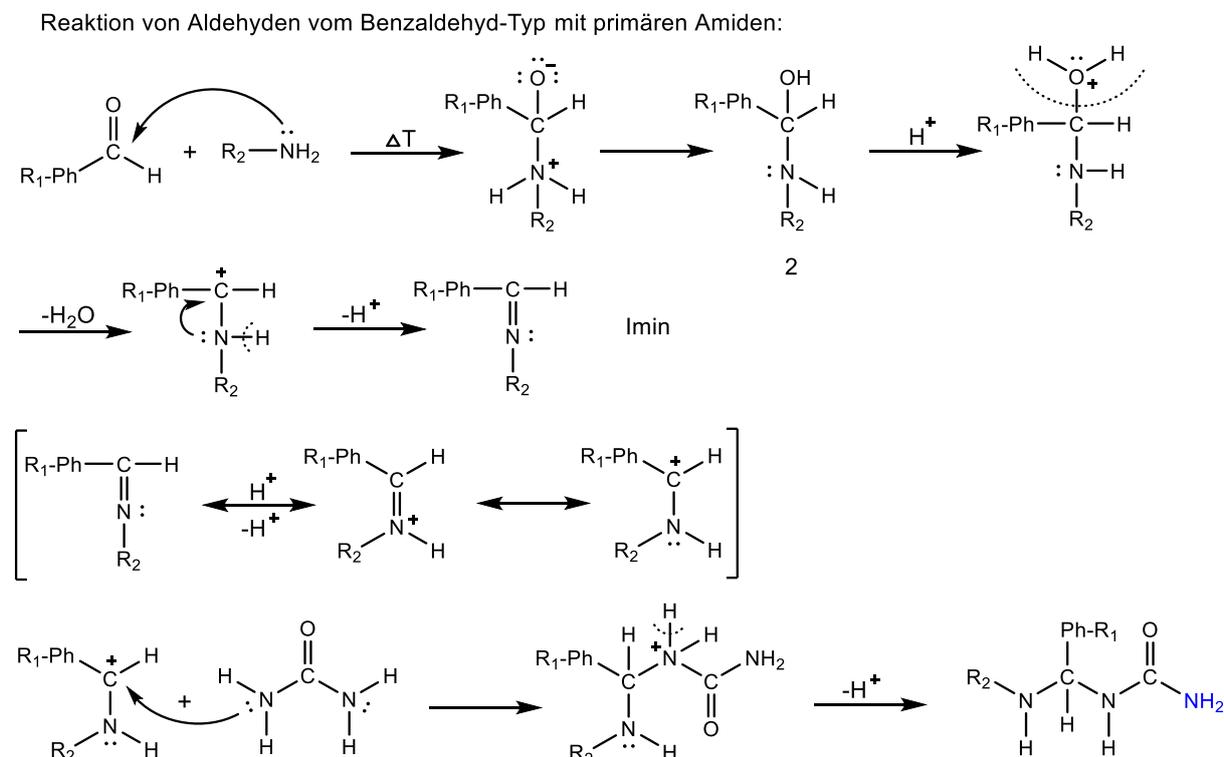


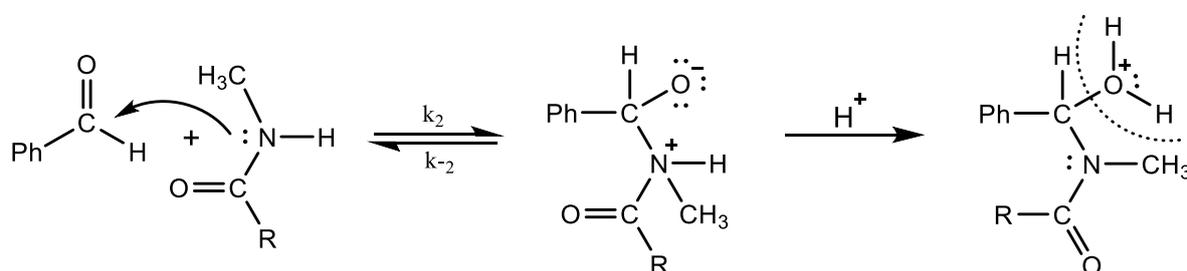
Abb. 93: Schematische Darstellung der Vernetzung aus aromatischem Aldehyd und primärem Amid

Bei einem Unterschuss von Urea als primäres Diamid ist die Kondensation von zwei Molekülen **2** mit intermolekularer Wasserabspaltung bevorzugt, wie sie für die Urea-Formaldehyd-Reaktion beschrieben ist (vgl. Abbildung 5). Im Falle einer Säurekatalyse und bei einem Urea-Überschuss kann eine Reaktion über eine Imin-Zwischenstufe zu einem sekundären Diamid angenommen werden. Die in Abbildung 93 bläulich dargestellte zweite primäre Amid-Gruppe kann ebenfalls mit einem Aldehyd-Rest eines trimeren Adduktes reagieren, sodass vernetzte Polymere ausgebildet werden können. Spektroskopisch konnte diese Reaktion vor allem durch die starke Abnahme der Aldehyd-Bande bei 1700 cm^{-1} in Kombination mit der Entstehung der Amid-Bande bei 1645 cm^{-1} nachgewiesen werden. Neben der signifikanten Zunahme der Bande bei 1645 cm^{-1} infolge der Amid-Bildung werden durch die neu geknüpften Bindungen auch die chemische Umgebung der $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ -Gruppe sowie der $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Gruppe (um 790 cm^{-1}) verändert, sodass die Bandenintensität stark zugenommen hat. Durch die Kondensationsreaktion wird das sekundäre, frei bewegliche Amid, in ein tertiäres Amid, welches durch kovalente Bindungen dann als geordnetes System vorliegt, überführt. Interessant ist, dass die Aldehyd-Bande lediglich zu etwa 60 % abgebaut worden ist, sodass von einer unvollständigen Reaktion auszugehen ist. Dies ist jedoch durch die

Probenzusammensetzung zu erklären, da für diesen Versuch angenommen worden war, dass Urea vier gleichwertige Funktionalitäten aufweist. Werden jedoch ausschließlich die reaktiveren, primären Amid-Gruppen umgesetzt, ist Urea bei dieser Probe im starken Unterschuss (= 50 Mol%) eingesetzt worden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen einer zweiten Messung die doppelte Urea-Menge eingesetzt und es konnte eine etwa 90 %ige Abnahme der Aldehyd-Bande detektiert werden. Das Spektrum dieser Probe befindet sich im Anhang (Anhang Abbildung 99).

Sekundäre und tertiäre Amide absorbieren im Bereich $1670 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ und werden im Rahmen der Aminalvernetzung im zweiten Schritt bei der Aldehyd-Reaktion mit einem sekundären Amid gemäß Abbildung 94 ausgebildet:

Reaktion von Aldehyden des Benzaldehyd-Typs mit sekundären Amid:



Addition aufgrund fehlender Eliminierungsmöglichkeit für Proton:

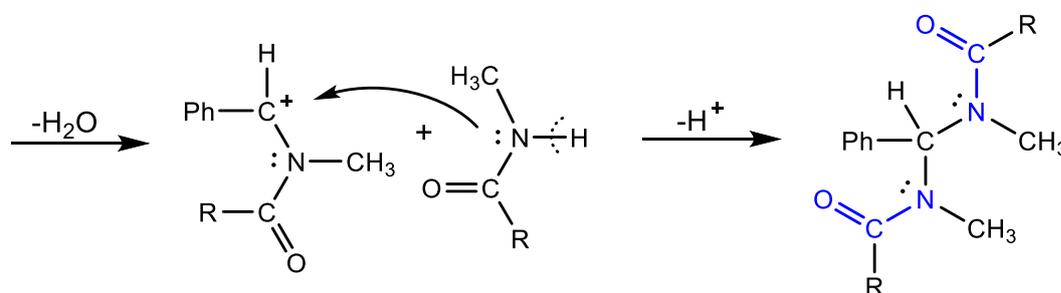


Abb. 94: Schematische Darstellung der Aminal-Bildung aus aromat. Aldehyd und sekundärem Amid

Neben der signifikanten Zunahme der Amid-Bande bei 1645 cm^{-1} während der Vernetzungsreaktion wird durch die neu geknüpften Bindungen auch die chemische Umgebung der $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ -Gruppe sowie die der $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Gruppe (um 790 cm^{-1}) verändert, sodass die Bandenintensität stark zunimmt. Schlussendlich konnte bei höheren Temperaturen eine Verbreiterung der Amid III Bande um 1218 cm^{-1} detektiert werden, welche durch Veränderungen der chemischen Umgebung der $\text{C}-\text{N}$ -Bindung hervorgerufen wird. Durch die Kondensationsreaktion wird das sekundäre, frei bewegliche Amid, in ein tertiäres Amid, welches durch kovalente Bindungen dann als geordnetes System vorliegt, überführt. Aufgrund der zunehmenden Verglasung der Probe bei höheren Temperaturen und der geringen Reaktivität sekundärer Amide ist jedoch nur ein geringer

Reaktionsumsatz der in Abbildung 94 dargestellten Reaktion zu erwarten. Dies konnte durch den Versuch der Umsetzung des HMBA-Trimers **13** mit N,N'-Dimethylurea bestätigt werden, da N,N'-Dimethylurea ausschließlich sekundäre Amid-Gruppen aufweist und so lediglich durch die in Abbildung 95 dargestellte Reaktion vernetzte Polymere ausbilden könnte. Solch ein Netzwerk konnte jedoch weder im Zuge der DMTA-Messungen noch bei den anwendungstechnischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Auch die Ergebnisse der Raman-Messungen deuten nur auf eine partielle Reaktion der sekundären Amide hin, da die Aldehyd-Bande bei der N,N'-Dimethylurea-Umsetzung mit **13** nur um etwa 20 % abnimmt. Das entsprechende Spektrum ist im Anhang dargestellt (Anhang Abbildung 97).

Bei der Verwendung von N-Methylurea konnten, obwohl nur eine primäre Amidgruppe vorhanden ist, vernetzte Filme ausgebildet werden. Dies deutet auf eine vernetzende Kondensation ohne Bildung eines Imins und anschließender Reaktion mit einem sekundären Amid hin, da ansonsten auch die Netzwerkbildung mit N,N'-Dimethylurea gelänge. Die angenommene verbrückende Kondensation bei Einsatz von N-Methylurea ist nachfolgend in Abbildung 95 dargestellt:

Reaktion von aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd-Typ) mit N-Methylurea:

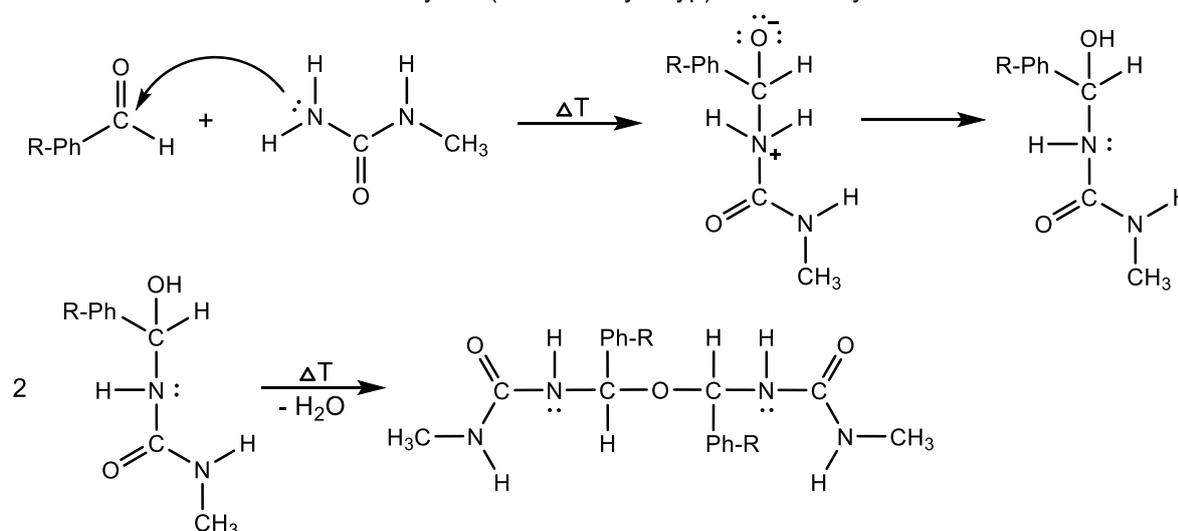


Abb. 95: Schematische Vernetzungsreaktion von HMBA-Trimer **13** mit N-Methylurea

Anzumerken ist, dass R-Ph den Rest des HMBA-Trimers **13** darstellt, welcher zwei weitere funktionelle Aldehyd-Gruppen enthält und somit vernetzte Polymere ausbilden kann. Spektroskopisch kann diese Reaktion nur indirekt bestätigt werden, da die Aldehyd-Bande (1700 cm⁻¹) bei der Umsetzung mit N-Methylurea signifikant abgebaut wird, die Amid III Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben ist und die C-N-C-Bande bei 790 cm⁻¹ ebenfalls eine starke Absorptionzunahme aufweist. Insbesondere die Unterscheidung der -C-N-C-Gruppe von der Ethergruppe (-C-O-C-) ist spektroskopisch nur bedingt möglich. Die Tatsache, dass bei der

N,N'-Dimethylurea-Probe, welche mechanistisch keine Ether ausbilden kann, die Verschiebung der Amid III Bande nicht zu beobachten ist, deutet darauf hin, dass die verbrückende Etherbildung die Bandenverschiebung verursacht. Weiterhin ist die Peakform der Probe mit N,N'-Dimethylurea im Gegensatz zu den Proben, die primäre Amide enthalten, deutlich schmaler, sodass hier möglicherweise nur eine asym. C-N-C-Schwingung detektiert werden konnte, wohingegen bei den anderen Proben eine Kombination aus C-N-C- und C-O-C-Schwingung messbar war. Das temperaturabhängige Raman-Spektrum der Vernetzung N-Methylureas mit HMBA-Trimer **13** ist im Anhang dargestellt (Anhang Abbildung 98).

Insgesamt konnten vor allem durch die temperaturabhängige Raman-Spektroskopie in Kombination mit den mechanischen Daten aus Rheometer-DMTA, DMA und den anwendungstechnischen Versuchen die entstandenen Vernetzungsprodukte hinreichend charakterisiert werden. Die Beschichtungen weisen hohen Beständigkeiten auf und kommen ohne den Einsatz von toxikologisch bedenklichem Formaldehyd aus. Des Weiteren kann dieses aufgrund der aromatischen Teilstruktur, im Gegensatz zu herkömmlichen Urea-Formaldehyd-Lacken, nicht wieder abgespalten werden.

5.6 Ergebnisse des enzymatisch synthetisierten Polyesters

5.6.1 Berechnung der OH-Funktionalität

Thermisch synthetisierte lineare Polyester können bei Verwendung von Diolen und Dicarbonsäuren lediglich eine OH-Funktionalität von $F_{OH} = 2$ aufweisen, sodass die zweite Vernetzungskomponente eine Funktionalität von > 2 besitzen muss, um polymere Netzwerke ausbilden zu können. Die enzymatische Reaktion ermöglichte es bei geringen Temperaturen aromatische Hydroxylgruppen selektiv zu erhalten, sodass durch Verwendung von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol zusätzliche OH-Gruppen in die Polymerkette eingefügt werden konnten. Bevor die Eigenschaften des aliphatisch-aromatischen Polyesters in verschiedenen Lacksystemen vergleichend untersucht werden konnten, musste die mittlere OH-Funktionalität des Polyesters ermittelt werden. Dazu wurden zwei voneinander unabhängige Methoden verwendet:

Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ließ sich der prozentuale Einbau hydroxyl-funktioneller Monomere in die Polymerkette vor der Post-Polymerisation mit Glycerin bestimmen. Das molare Verhältnis von 1,6-Hexandiol und 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol in der Kette des Oligoesters betrug 0,38 zu 0,62. Die Säurezahl nahm während der Reaktion von einem theoretischen Wert von $SZ = 375$ mg KOH/g auf einen Wert von $SZ = 73$ mg KOH/g ab, sodass etwa zwanzig Prozent der Polymerketten vor der Verknüpfung mit Glycerin COOH- statt OH-funktionell waren. Da die

molare Zusammensetzung und die Einwaagen bekannt sind, konnte im ersten Schritt die mittlere OH-Funktionalität ohne zusätzliche aromatische OH-Gruppen des Oligoesters berechnet werden und hat einen Wert von $F_{\text{OH-theo. endständig}} = 1,80$ ($F = F_{\text{OH-theo. endständig}} - F_{\text{COOH-funktionell}} = 2,00 - 0,20$). Mit Hilfe der Säurezahl und $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Oligoesters von Seithümmer et. al. [49] konnte anschließend die molare Zusammensetzung des enzymatischen Polyesters vor der Kettenverlängerung bestimmt werden:

Tab. 24: Daten zur Berechnung der OH-Funktionalität und molaren Zusammensetzung des Oligoesters

Polymer-Baustein	Molare Masse (g/mol)	Einwaage (mol)	Molarer Einbau in die Kette* (mol)	Zusammensetzung Oligoester (mol%)
Adipinsäure	146,14	0,35	0,28	0,50
2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol	168,19	0,24	0,17	0,31
1,6-Hexandiol	118,17	0,11	0,11	0,19

* Der molare Einbau von Adipinsäure wird durch Abnahme der Säurezahl $0,8 \cdot \text{mol}$ (Einwaage) = 0,28 mol berechnet, die Inkorporationsverhältnisse von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol (0,62) und 1,6-Hexandiol (0,38) stammen aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten und wurden jeweils mit der umgesetzten Säure (0,28 mol) multipliziert.

Des Weiteren entspricht das Äquivalentgewicht für die enzymatisch nicht umgesetzten aromatischen Hydroxylgruppen des eingebauten 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol der molaren Masse $M = F_{\text{OH-aromat.}} = 168,19 \text{ g/mol}$ des Bausteins. Da nur 31 % des Oligoesters aus der Cresolkomponente bestanden (vgl. Tabelle 24), betrug das aromatische OH-Äquivalentgewicht des Oligoesters $168,19 \text{ g/mol} : 0,31 \text{ mol\%} = 542 \text{ g/mol}$ aromatische Hydroxylgruppen.

Unter Verwendung des Zahlenmittels $M_n = 2400 \text{ g/mol}$ aus der $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse des Oligoesters [49], wurden durchschnittlich $F_{\text{OH aromat.}} = 4,43$ ($M_n/\text{OH-E}_w \text{ aromat.}$) aromatische OH-Funktionen enzymatisch in die Kette eingefügt, die bei einer thermischen Vernetzungsreaktion zusätzlich als Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Wenn die endständigen $F_{\text{OH theo. endständig}} = 1,80$ OH-Gruppen hinzugerechnet werden, betrug die gesamte Hydroxylfunktionalität des Oligoesters vor der Kettenverlängerung $F_{\text{OH}} = 6,23$.

Nach der Post-Polymerisation mit einem Glycerin-Überschuss von (10:1) sank die Säurezahl auf einen Wert von $SZ = 33 \text{ mg KOH/g}$. Da ein starker Glycerin-Überschuss verwendet wurde, konnte hauptsächlich eine einfache Addition von Glycerin anstelle einer Kettenverlängerung angenommen werden. Somit erhöhte sich die durchschnittliche OH-Funktionalität des enzymatisch synthetisierten Polymers um etwa $F_{\text{OH}} \approx 1,1$. Die anhand der Säurezahl und der $^1\text{H-NMR}$ -Daten berechnete Funktionalität des Polyesters betrug somit etwa $F_{\text{OH}} \approx 7,2$.

Für die zweite theoretische Berechnung der OH-Funktionalität des aliphatisch-aromatischen Polyesters wurden Messdaten der titrierten OH-Zahl in Kombination mit GPC-Daten verwendet. Die nach DIN titrierte OH-Zahl von $OHZ = 168$ mg KOH/g des Polymers erfasst alle freien Hydroxylgruppen, kann analog mittels Gleichung 13 in ein OH-Äquivalentgewicht transformiert werden und beträgt $OH-E_n = 334$ g/mol OH. Unter Verwendung des durch GPC-Analyse erhaltenen Zahlenmittels des kettenverlängerten Polymers von $M_n = 2760 \pm 140$ g/mol konnte die Funktionalität auch durch Division von M_n durch das Äquivalentgewicht berechnet werden. So wurde eine OH-Funktionalität von $F_{OH} = 7,8 - 8,7$ erhalten.

Da die durch GPC ($M_n = 2760 \pm 140$ g/mol) und NMR ($M_n = 2800$ g/mol) ermittelten Zahlenmittel hoch korrelieren, konnte die für den nahezu linearen Polyester sehr hohe OH-Funktionalität von $F_{OH} = 7,2 - 8,7$ durch zwei unabhängige Methoden bestätigt werden. Zum einen wurden die Säurezahlen in Kombination mit $^1\text{H-NMR}$ -Daten verwendet, zum anderen wurden die Hydroxylzahlen mit den GPC-Daten ausgewertet, wobei beide Methoden zu ähnlichen Ergebnissen führen.

Für die Berechnungen der Formulierungen wurde die minimale Hydroxylfunktionalität von $F_{OH} = 7,2$ verwendet, da geringe Mengen nicht umgesetzter OH-Gruppen die Eigenschaften der Beschichtungen nach der Vernetzung nicht negativ beeinträchtigen.

5.6.2 Erstellung der Richtrezepturen

Um die lacktechnologischen Eigenschaften des enzymatisch synthetisierten aliphatisch-aromatischen Polyesters möglichst umfassend darzustellen, wurde dieser mit verschiedenen Härtersystemen vernetzt. Des Weiteren erfolgte eine vergleichende Abtestung mit einem ebenfalls linearen, kurzkettigen Polyester (Desmophen[®] VP LS 2328) und einem verzweigten, kurzkettigen Sternpolyester (Desmophen[®] 800). Die Eigenschaften der Härter und der Vergleichspolyester sind in Tabelle 14, Kapitel 4.3.3, dargestellt. Für die Errechnung der Rezepturen wurden die OH-funktionellen Polyester äquifunktionell mit den entsprechenden Härterkomponenten eingesetzt, indem das Einwaageverhältnis durch Division der beiden Äquivalentgewichte erhalten wurde.

Anschließend wurde eine Lösemittelmatrix aus als Leicht-, Mittel- und Hochsieder klassifizierten Lösemitteln erstellt. So sollte gewährleistet werden, dass bei der gewählten Einbrenntemperatur von 140 °C ein Teil des Lösemittels sehr schnell evaporiert, während der Mittelsieder länger im Lackfilm verbleibt und ein Verfließen des Lackes während der Vernetzung sicherstellt. Dies verhindert, dass durch zu schnelle Lösemittelveaporation Blasen oder Krater entstehen oder die Filmoberfläche bereits vernetzt, bevor eine Tiefenaushärtung stattgefunden hat. Der zu geringen

Anteilen vorhandene Hochsieder löst die Vernetzungskomponenten am besten und sorgt auch bei zunehmender Gel-Bildung für ein Verlaufen des Lackes.

Die Katalyse des Melaminharzes Maprenal[®] MF 800/55iB wurde mit p-Toluolsulfonsäure (PTSA) durchgeführt, der Isocyanat-Vernetzer Desmodur[®] ultra N 3600 wurde mit Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) katalysiert, das Epoxidharz Ipox[®] CL 12 mit 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO).

Die Übersichtstabelle aller Lackformulierungen befindet sich im Anhang (Anhang Tabelle 9).

5.6.3 IR-spektroskopische Untersuchung

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Beschichtungen nach dem Einbrennen diente dazu, die Vernetzungsreaktion zu bestätigen und die Struktur des Polymernetzwerks aufzuklären. Abbildung 96 zeigt die IR-Spektren der mit dem Epoxidharz Ipox[®] CL 12 vernetzten Polyester:

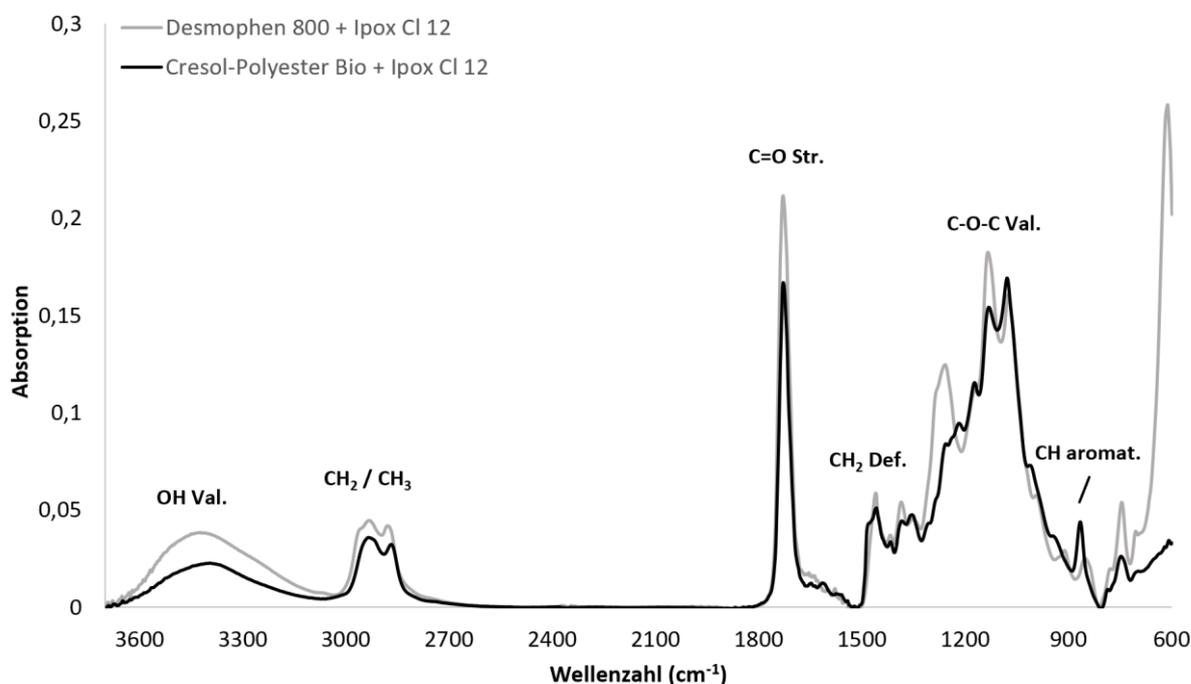


Abb. 96: IR-Spektren von Desmophen[®] 800 und enzymat. Polyester, vernetzt mit Ipox[®] CL 12 (7,9), 30 Min. 140 °C

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3300-3500 (OH Val.), 2930 (CH_3 Str.), 2870 (CH_2 sym. Str.), 1730 Amid I ($\text{C}=\text{O}$ Str.), 1607 ($\text{C}=\text{C}$ conj. arom.), 1465 (CH_2 Def.), 1260 (OH Def.), 1260-1240 ($\text{C}-\text{O}$ Str. Epoxid), 1250 ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1130, 1080 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Val.), 863 (aromat. CH Sci.), 750 ($\text{C}=\text{O}$ Sci.), Spektren aufgrund fehlender Normierungsbande nicht normiert [189].

Nach der Vernetzung mit dem Epoxidharz Ipox[®] CL 12 weisen die IR-Spektren hohe Ähnlichkeiten auf. Charakteristische Ether-Valenzschwingungen befinden sich bei 1130 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} . Darüber hinaus können für beide Polyester OH-Deformationsschwingungen bei $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ und 1260 cm^{-1} detektiert werden, da sich im Zuge der Ringöffnung des Epoxids

OH-Gruppen bilden [88, 189]. Charakteristische Epoxidschwingungen, z.B. die C-O-Streckschwingung des Epoxids bei $1280 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ werden überlagert, so dass keine zuverlässige Aussage darüber getroffen werden kann, ob die Ringöffnung der Glycidylgruppen vollständig erfolgt ist. Im Lackfilm von Desmophen[®] 800 deutet die C-O-Streckschwingung des Oxiranrings bei 840 cm^{-1} darauf hin, dass die Umsetzung der Epoxid-Gruppen nicht vollständig war. Außerdem konnten die für den enzymatischen Polyester spezifischen aromatischen Schwingungen bei 1607 cm^{-1} (C=C conj. aromat.) und 863 cm^{-1} (C-H aromat., außerhalb der Ebene) detektiert werden [176, 189]. Beide IR-Spektren deuten darauf hin, dass nach der Vernetzung viele OH-Gruppen verbleiben, sodass im Zuge der anwendungstechnischen Untersuchung sehr weiche, aber vernetzte, Beschichtungsfilme zu erwarten sind.

Abbildung 97 zeigt die IR-Spektren der Vernetzungsprodukte nach Umsetzung der OH-haltigen Polyester mit dem Isocyanat-Härter Desmodur[®] ultra N 3600:

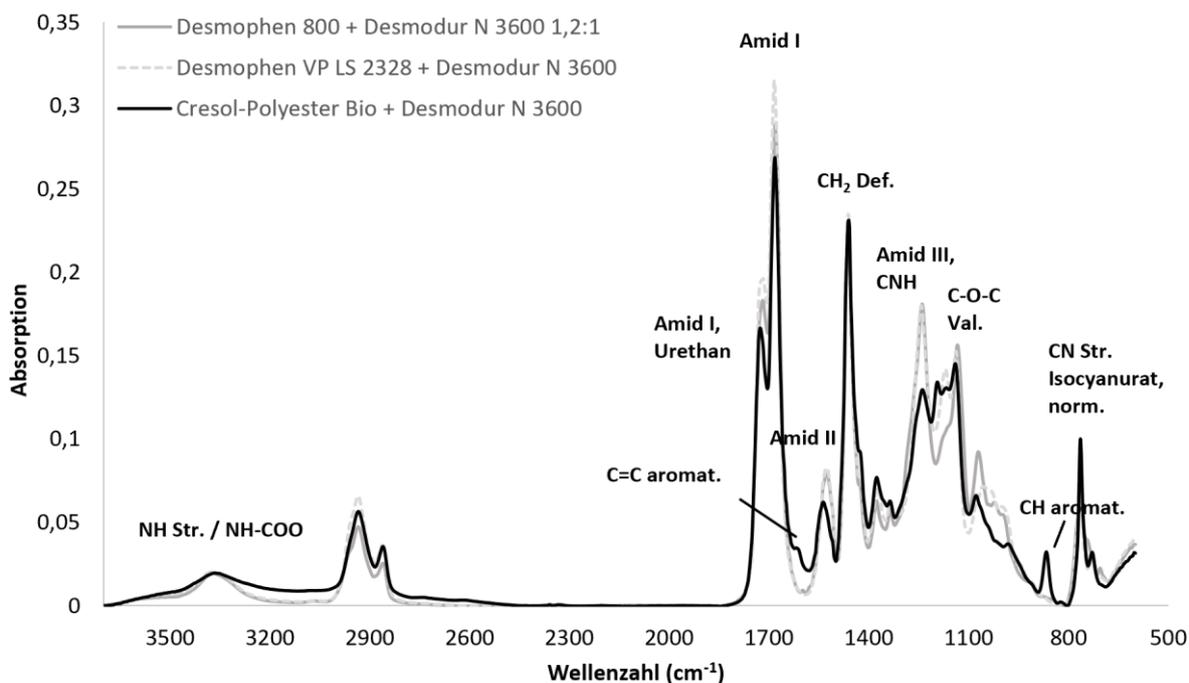


Abb. 97: IR-Spektren von Desmophen[®] 800, Desmophen[®] VP LS 2328 und enzymat. Polyester, vernetzt mit Desmodur[®] ultra N 3600 (4,5,6), 30 Min. $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3350 (NH-COO und NH Str.), 2997 (CH_3 Str.), 2920 (CH_2 Str.), 1715 (C=O, Urethan), 1685 Amid I (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1615 (C=C conj. aromat.), 1530 Amid II (NH-COO und NH Biege.), 1460 (CH_3 Def. asym.), 1240 (=C-O-C, Urethan), 1175, 1140 (C-O-C Val.), 863 (aromat. CH Sci.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.) [189].

Die IR-Spektren der Beschichtungen, die mittels HDI-Trimer N 3600 vernetzt worden sind, weisen ebenfalls hohe Analogien auf. Urethanspezifische Banden, wie die Urethan- und Amid I Bande bei 1715 cm^{-1} und 1685 cm^{-1} , konnten in Verbindung mit dem entsprechenden Amid II Signal bei

1530 cm^{-1} nachgewiesen werden, sodass die urethanbildende Vernetzungsreaktion spektroskopisch bestätigt werden konnte. Außerdem sind C-O-C-Valenzschwingungen der Urethanbanden bei 1175 cm^{-1} und 1140 cm^{-1} in allen Spektren sichtbar. Für die Probe mit dem aliphatisch-aromatischen Polyester konnten zudem die charakteristischen, aromatischen Schwingungen von Cresol bei 1615 cm^{-1} (C=C conj. aromat.) und 863 cm^{-1} (C-H aromat., außerhalb der Ebene) detektiert werden. Somit ließ sich die Vernetzungsreaktion aller Polyester zum Urethan IR-spektroskopisch belegen.

Das IR-Spektrum der mit dem Melaminharz Maprenal[®] MF 800/55iB vernetzten Proben befindet sich im Anhang (Anhang Abbildung 100). Nachfolgend wird die IR-Legende dargestellt:

IR (Resonanz in [cm^{-1}] und Typ): 3350 (NH-COO und NH Str.), 2960 (CH_3 Str.), 2865 (CH_2 Str.), 1715 (C=O Str.), 1650 (C=C conj. aromat.), 1530 (NH Biege., Ringschwingung Triazin), 1470 (CH Def. asym.), 1360 (Ringschwingung Triazin), 1255 (=C-O-C), 1165, 1140 (C-O-C Val.), 863 (aromat. CH Sci.), 813 (sym. Sci., Triazin, norm.) [189].

Die drei eingesetzten Polyester zeigen untereinander ebenfalls sehr ähnliche IR-Spektren, nachdem sie mit dem Melaminharz umgesetzt worden sind. Auffällig ist, dass NH-Banden bei 3350 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} in allen Filmen vorhanden sind, obwohl mit Maprenal[®] MF 800/55iB ein vollständig butyliertes Melaminharz verwendet wurde. Wysoglad zeigt in seiner Dissertation, dass die Butylierung von Melaminharzen unvollständig ist und daher nach der Vernetzung noch NH-Gruppen vorhanden sind [209].

Das Vorhandensein von C-O-C-Etherschwingungen bei 1165 cm^{-1} und 1140 cm^{-1} in allen Spektren weist darauf hin, dass eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hat. Darüber hinaus konnten spezifische Triazinbanden bei 1530 cm^{-1} und bei 813 cm^{-1} detektiert werden [176, 209]. Zur Spektrennormierung wurde die 813 cm^{-1} Bande verwendet, da der Peak bei 1530 cm^{-1} eine Kombinationsschwingung des Triazins und des Amid II Signals darstellt. Auch im Spektrum der enzymatischen Polyesterbeschichtung konnten die spezifischen Peaks des aromatischen Cresols bei ca. 1650 cm^{-1} (C=C conj. aromat.) und 863 cm^{-1} (C-H aromat., außerhalb der Ebene) nachgewiesen werden.

Insgesamt war die IR-Spektroskopie geeignet, um die jeweilige Vernetzungsreaktion der OH-haltigen Polyester mit den verschiedenen Härtern nachzuweisen. Die Spektren ließen jedoch keine Rückschlüsse im Hinblick auf das besondere Eigenschaftsprofil des enzymatisch dargestellten linearen, aliphatisch-aromatischen Polyester mit erhöhtem OH-Gehalt zu.

5.6.4 Anwendungstechnische Auswertung

Abschließend wurden die mechanischen Eigenschaften sowie die Chemikalienbeständigkeit der Beschichtungen durch verschiedene Prüfungen untersucht und so die Performance des enzymatischen Polyesters herausgearbeitet. Tabelle 25 stellt die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen dar, die Tabelle der Chemikalienbeständigkeit dieser Proben befindet sich im Anhang (Anhang Tabelle 15):

Tab. 25: Anwendungstechnische Ergebnisse der Polyester-Proben nach 30 Min. bei 140 °C, vernetzt mit verschiedenen Härtern

Proben- nummer	Probename	Gel- Anteil (%)	PD (\bar{x})	Kontakt- winkel (°)	GT*	Kugelschlag (1 m)
1	Desmophen® 800 und Maprenal® MF 800/55iB (1:1)	93,45	37	84,8	0	gesplittert, haftet
2	Desmophen® VP LS 2328 und Maprenal® MF 800/55iB (1:1)	85,60	25	80,0	0	nicht gesplittert, haftet
3	Enzymatischer Polyester und Maprenal® MF 800/55iB (1:1)	95,75	110	83,9	4	gesplittert, haftet
4	Desmophen® 800 und Desmodur® ultra N 3600 (1.2:1)	92,80	125	73,7	5	gesplittert, haftet nicht
5	Desmophen® VP LS 2328 und Desmodur® ultra N 3600 (1:1)	90,10	17	80,8	0	nicht gesplittert, haftet
6	Enzymatischer Polyester und Desmodur® ultra N 3600 (1:1)	96,70	133	80,5	0	nicht gesplittert, haftet
7	Desmophen® 800 und IpoX® CL 12 (1:1)	76,70	3	70,5	2	nicht gesplittert, haftet
8	Desmophen® VP LS 2328 und IpoX® CL 12 (1:1)	–	–	–	–	–
9	Enzymatischer Polyester und IpoX® CL 12 (1:1)	91,25	9	83,6	0	nicht gesplittert, haftet

Bei der Vernetzung mit dem Melaminharz Maprenal® MF 800/55iB weist der Lackfilm mit dem enzymatischen Polyester die mit Abstand höchste Filmhärte auf (PD = 110 enzymat. Polyester, PD = 37 Sternpolyester und PD = 25 linearer Polyester). Die chemische Beständigkeit des Lackfilms mit dem enzymatischen Polyester war bei allen getesteten Substanzen etwas höher als bei den Vergleichspolyestern, insbesondere höher als bei den Proben mit dem Sternpolyester

Desmophen® 800. Dies ist auf geringere Netzbogenlängen bei Verwendung des enzymatischen Polyesters zurückzuführen, infolgedessen die Netzwerkdichte, und damit korrelierend die Chemikalienbeständigkeit, höher ist als bei den Vergleichspolyestern. Bei der Vernetzung mit Maprenal® MF 800 / 55iB zeigte der Lackfilm aus dem enzymatisch synthetisierten Polyester eine leichte Unverträglichkeit, die möglicherweise auf die höhere Hydrophobie zurückzuführen ist, was auch die schlechtere Oberflächenhaftung und die leichte Trübung des Lackfilms erklären würde. Die gemessenen Kontaktwinkel zeigen dieses Phänomen jedoch nicht, da ähnliche Werte wie bei den Vergleichspolyestern ermittelt wurden. Durch die leichte Unverträglichkeit ist der aromatisch-aliphatische Polyester jedoch nur bedingt für die Vernetzung mit einem Melaminharz geeignet.

Die Verwendung des Glycerin-polyglycidylethers Ipox® CL 12 als Vernetzungskomponente für die OH-haltigen Polyester führte zu sehr weichen, teilweise klebrigen Filmen. Die Filmhärte bei Verwendung des kurzkettigen, linearen Polyesters Desmophen® VP LS 2328 war für die Durchführung der anwendungstechnischen Prüfungen nicht ausreichend. Interessant ist, dass die Beschichtung mit dem enzymatisch hergestellten Polyester einen ca. 15 % höheren Gel-Anteil, eine höhere Filmhärte bei gleichzeitig höherer Elastizität und Chemikalienbeständigkeit als der Sternpolyester Desmophen® 800 aufweist. Bei der Durchführung der Kontaktwinkelprüfung spreitete der Wassertropfen auf der Probe mit Desmophen® 800 sofort und es wurde ein Winkel von 70,5° ermittelt, während bei der Beschichtung aus dem enzymatischen Polyester einen Winkel von 83,6° gemessen werden konnte. Obwohl der enzymatische Polyester eine lineare Struktur aufweist, sind die mechanischen Eigenschaften der Filme durchweg höher zu bewerten als bei Einsatz des Sternpolyesters Desmophen® 800. Dies verdeutlicht den positiven Effekt der linearen Struktur mit zusätzlichen Hydroxylgruppen innerhalb der Kette, da die Kettenbeweglichkeit des linearen Polyesters im Vergleich zu einem verzweigten Polyester höher ist und somit einerseits hochvernetzte und andererseits aber dennoch haftende, wenig spröde Beschichtungen darstellbar sind. Des Weiteren konnten durch die Verwendung von aromatischen Monomeren vor allem Filmhärte und Chemikalienbeständigkeiten erhöht werden. Lediglich die Gelbfärbung des Lackfilms mit dem enzymatischen Polyester, verursacht durch Oxidationsprodukte und die aromatische Cresol-Komponente, ist als nachteilig zu bewerten.

Die besten anwendungstechnischen Ergebnisse des enzymatischen Polyesters wurden bei Aushärtung mit dem Isocyanatvernetzer Desmodur® ultra N 3600 erzielt. Die Pendelhärte ist mit durchschnittlich PD = 133 Pendelschlägen nur geringfügig höher als die des Sternpolyesters Desmophen® 800 mit einem Wert von PD = 125, aber die Filmelastizität und Oberflächenhaftung des linearen, enzymatisch hergestellten Polyesters, sind deutlich höher als die des Starpolyesters Desmophen® 800. So erreichte der enzymatische Polyester sowohl im Gitterschnitttest als auch bei

der Schlagprüfung die besten Werte, während der Sternpolyester in beiden Tests splittert und - trotz eines 1,2-fachen Polyester-Überschusses - nach den Tests nicht mehr auf der Metalloberfläche haftete. Die Anhangs-Abbildung 104 zeigt die Ergebnisse von Gitterschnitt- und Kugelfallprüfung der beiden Polyester im direkten Vergleich.

Der Beschichtungsfilm mit dem linearen, dihydroxy-funktionellen Polyester Desmophen[®] VP LS 2328 wies ebenfalls eine hohe Flexibilität und gute Oberflächenhaftung auf, war aber deutlich weicher (PD = 25) und die Chemikalienbeständigkeit sowie der Gel-Anteil waren im Vergleich zu den anderen Polyestern geringer. Dies zeigt, dass der enzymatisch hergestellte Polyester, insbesondere in Kombination mit dem Hexamethylendiisocyanat-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600, die Eigenschaften eines linearen Polyesters mit hoher Elastizität und guter Haftung mit denen eines hochverzweigten Polyesters wie Desmophen[®] 800 mit hoher Filmhärte, erhöhter Netzwerkdichte und chemischer Beständigkeit verbindet.

Bilder aller ausgehärteten Polyester-Beschichtungen sind im Anhang dargestellt (Anhang Abbildungen 101-104).

Weitere Vorteile des enzymatischen Polyesters sind die sehr niedrigen Reaktionstemperaturen von 50 °C während der Synthese und, dass keine metallorganischen Verbindungen zur Katalyse eingesetzt werden müssen [49, 50]. Die zur Katalyse verwendete regioselektive Lipase B aus *Candida antarctica* (CAL-B) verbleibt nicht im Film und kann zudem mehrfach verwendet werden [49]. Die Synthese des enzymatischen Polyesterpolyols im industriellen Maßstab stellt eine Herausforderung dar. Dennoch ist das Eigenschaftsprofil aufgrund des hohen Gel-Anteils und der chemischen Beständigkeit einzigartig. Insbesondere die Kombination aus hoher Filmhärte bei gleichzeitiger Elastizität und Oberflächenhaftung verdeutlicht die Vorteile eines linearen Polyesters mit zusätzlichen, sekundären Hydroxylgruppen innerhalb der Kette.

Der enzymatisch hergestellte Polyester kann somit insbesondere in Anwendungsbereichen eingesetzt werden, in denen hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften gestellt werden und eine leichte Vergilbung der Beschichtung nicht als nachteilig zu bewerten ist.

5.7. Ergebnisse des cyclischen 6-Ring-Carbonates

Das im Biochemie-Bereich der Hochschule Niederrhein synthetisierte cyclische 6-Ring-Carbonat (5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxan-2-on) **20** weist aufgrund der größeren inneren Bindungswinkel der Ringstruktur eine höhere Ringspannung auf, wodurch die zur Ringöffnung nötige Aktivierungsenergie niedriger ist als beispielsweise von fünfgliedrigen Carbonaten [151]. Aus

diesem Grund eignet sich das cycl. 6-Ring-Carbonat, um nach Anbindung an das HDI-Trimer N 3600 als trimerer, carbonat-funktioneller Baustein mit sich selbst zu reagieren und zu vernetzen.

Bevor jedoch die Anbindung des hydroxy-funktionellen Carbonates **20** an das HDI-Trimer N 3600 durchgeführt wurde, war es nötig Katalyse und Reaktionstemperaturen zu evaluieren, sodass die Carbonat-Ringöffnung mit anschließender Polymerisation während der Trimerisierung (NCO+OH-Reaktion) vermieden wird.

5.7.1 DSC-Versuche der Monomere und des Trimers

Zur Ermittlung der Reaktionsbedingungen für die Trimerisierung wurde das 6-Ring-Carbonat-Monomer **20** unkatalsiert und katalysiert (+ 1 % DABCO) mittels DSC gemessen und Enthalpieänderungen detektiert:

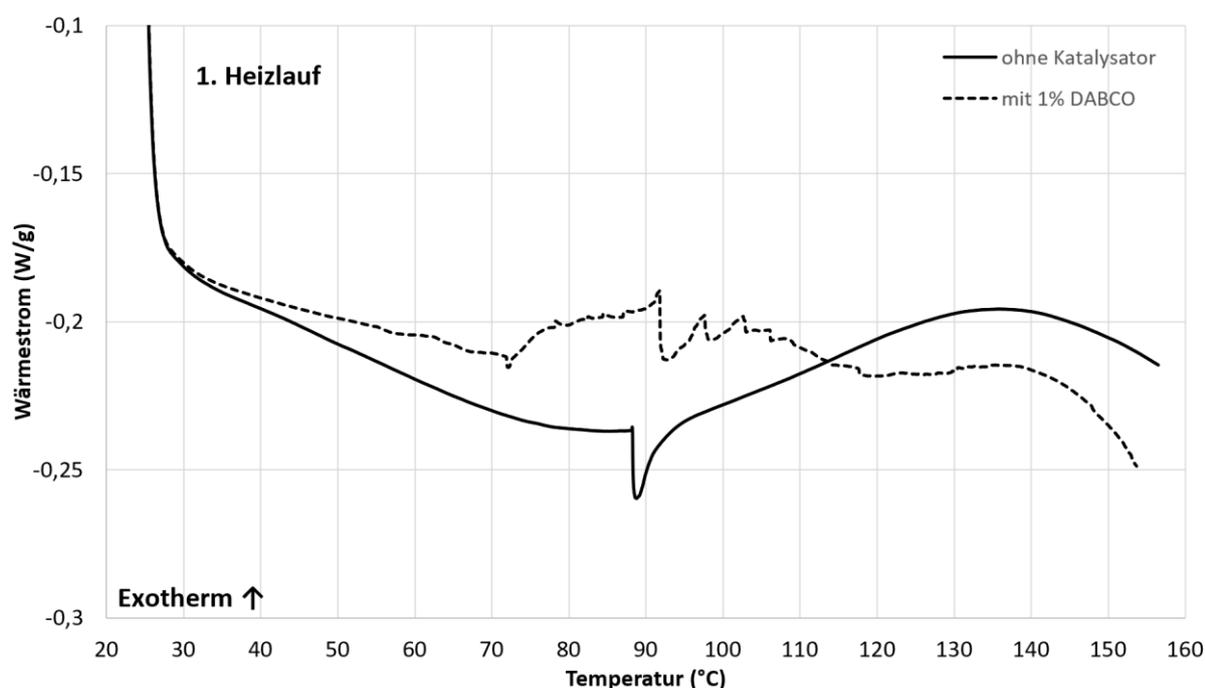


Abb. 98: DSC-Thermogramm (Heizrate = 10 °C/min.) von 6-Ring-Carbonat-Monomer **20** ohne Kat. und mit 1 % DABCO, (20-165 °C, 1. Heizlauf)

Beide Proben weisen um 90 °C einen endothermen Lösemittelpeak auf. Für die unkatalsierte Probe konnte eine Initiierungstemperatur der Ringöffnung von etwa 92 °C detektiert werden, während die DABCO-katalysierte Probe eine um 20 °C verringerte Onsettemperatur von $T_{on} = 72$ °C aufweist. Somit konnte ein Katalyseeffekt nachgewiesen werden. Als Reaktionsenthalpie $\Delta H_{Reakt.}$ konnte ein Wert von $\Delta H_{Reakt.} = 1,2 \pm 0,4$ kcal/mol gemessen werden. Die höhere Ringspannung des cycl. 6-Ring-Carbonats führte zu kleinen Werten für die Reaktionsenthalpie $\Delta H_{Reakt.}$, da der Ringöffnungsprozess leicht endotherm und die fast gleichzeitig ablaufende Polymerisation schwach exotherm ist [170]. Interessant ist zudem, dass die Zersetzung

der katalysierten Probe bei etwa 140 °C beginnt, während der gleiche endotherme Prozess bei der Blindprobe erst ab etwa 220 °C gemessen werden konnte. Im zweiten Heizlauf konnte für das Carbonat-Monomer **20** eine Glasübergangstemperatur von $T_g = -6$ °C ermittelt werden (vgl. Anhang Abbildung 108).

Für die Trimerisierungsreaktion zum cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimer **21** wurde aus diesem Grund eine Reaktionstemperatur von lediglich 45 °C gewählt, welche eine längere Reaktionszeit von 10 – 16 Stunden zufolge hatte. Die Synthese wird in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

Im zweiten Schritt wurden weitere DSC-Versuche mit dem cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimer **21** durchgeführt, um die initiale Ringöffnungstemperatur sowie die Reaktionsenthalpie zu bestimmen und aus diesen Daten Einbrennbedingungen abzuleiten. Abbildung 99 stellt das DSC-Thermogramm einer 1 %ig DABCO-katalysierten Probe dar:

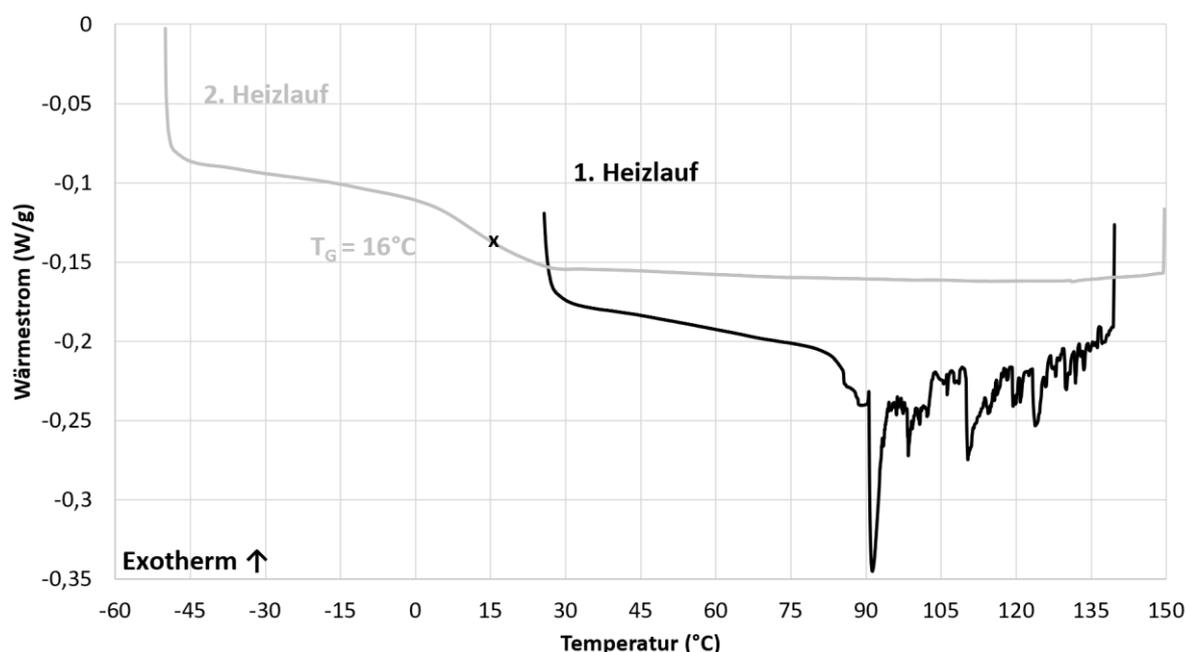


Abb. 99: DSC-Thermogramm (Heizrate = 10 °C/min.) von 6-Ring-Carbonat-Trimer **21** mit 1 % DABCO, (-60-165 °C, 1. und 2. Heizlauf)

Die Onsettemperatur der Probe lag bei etwa $T_{on} = 85$ °C, ebenfalls gefolgt von einem endothermen Peak der Ethylacetat-Lösemittelrückstände. Danach konnten nahezu simultane Wärmestromänderungen durch endotherme Ringöffnung und exotherme Polymerisation detektiert werden. So wurde eine Reaktionsenthalpie ohne Lösemittelrückstände von $\Delta H_{Reakt.} = 7,4$ kJ/mol gemessen. Die Reaktion wurde bei 140 °C gestoppt, um sicherzustellen, dass keine Zersetzung des Produktes einsetzte. Im zweiten Heizdurchgang wurde eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 16$ °C für das vernetzte Polymer gemessen.

Um die gemessenen Enthalpiewerte zu validieren, wurde eine kombinierte Messung der Urethanbildung zwischen dem 6-gliedrigen cyclischen Carbonat-Monomer **20** und dem HDI-Trimer N 3600 und der anschließenden Selbstpolymerisation des resultierenden Carbonat-Polyisocyanat-Addukts durchgeführt. Für die Urethanbildung wurde ein Wert von $\Delta H_{\text{Reakt.}} = -46,3 \text{ kJ/mol}$ gemessen, welcher mit den Ergebnissen von Lovering und Laidler korreliert [185]. Für die anschließende Ringöffnung und Polymerisation wurde eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_{\text{Reakt.}} = 3,6 \text{ kJ/mol}$ ermittelt. Dieser Wert ist geringer als der bei der Messung von **21**. Allerdings konnte bei der Nachstellung der Urethanbildungsreaktion und anschließender Polymerisation in der DSC nicht sichergestellt werden, dass die Reaktion ohne Vorhandensein von Lösemittel vollständig erfolgen konnte. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die nachfolgend detektierten und auf das Molekulargewicht von **21** umgerechneten Wärmestromänderungen fehlerbehaftet sind und wertemäßig zu gering ausfallen.

5.7.2 IR-spektroskopische Untersuchung

Im ersten Schritt wurde IR-spektroskopisch geprüft, ob die Carbonat-HDI-Trimer-Adduktbildung ohne Ringöffnung gelungen ist. Abbildung 100 stellt die IR-Spektren vor und nach 12 Stunden Reaktion dar:

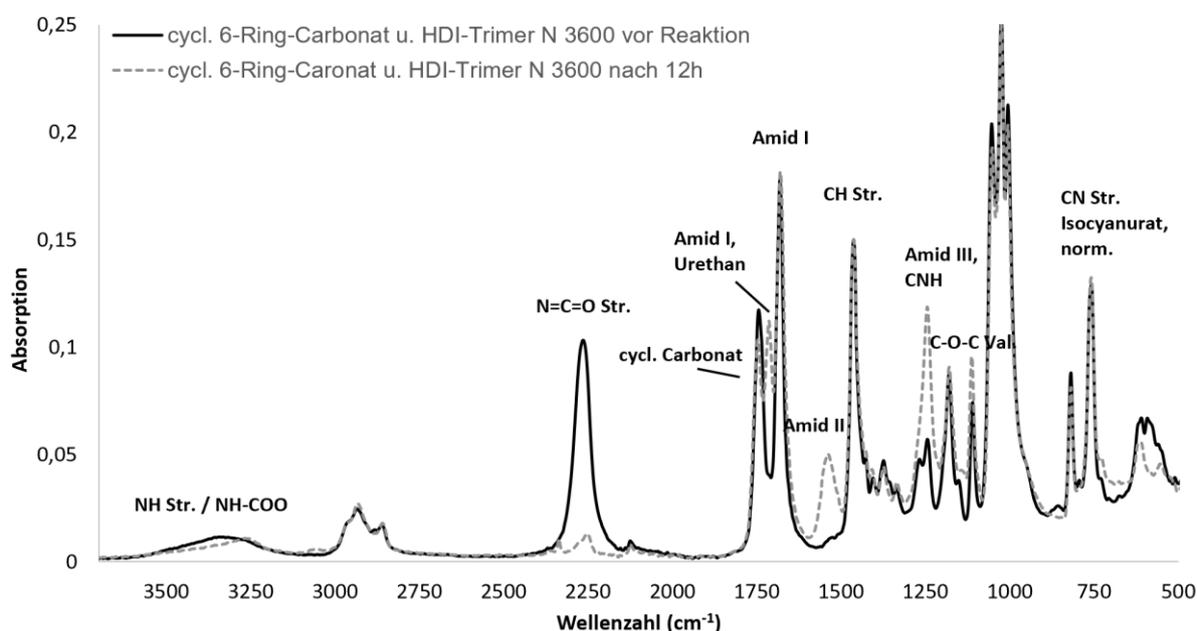


Abb. 100: IR-Spektrum des cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** von 3700-500 cm^{-1}

Der Isocyanat-Peak bei 2270 cm^{-1} nahm nach der Reaktion ab, während die Amid I Urethan-Bande bei 1712 cm^{-1} , die zugehörige Amid II Bande bei 1525 cm^{-1} (NH-COO, N-H-Biege.) und die Amid III Bande bei 1242 cm^{-1} (=C-O-C-Urethan) detektierbar waren [176, 201]. Da außerdem der

OH-Valenzpeak bei 3400 cm^{-1} abnahm und zu geringeren Wellenzahlen (N-H Str. und NH-COO) verschoben worden ist, konnte die Urethanbildung bestätigt werden. Des Weiteren blieben die Carbonat-spezifischen Absorptionsbanden, die auf eine ringöffnende Polymerisation hindeuten, wie z.B. 1748 cm^{-1} (cycl. Carbonat) und $1115, 1180\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Valenz, Carbonat) während der Urethanbildung unverändert [176, 201]. Die Spektren der erfolgreichen Urethanreaktion des 5-gliedrigen Carbonats mit dem HDI-Trimer N 3600, welches für Vergleichszwecke der Carbonate ebenfalls synthetisiert worden ist, sind in Kapitel 4.1.3, Abbildungen 47 und 48 dargestellt.

Im zweiten Schritt wurden die IR-spektroskopischen Veränderungen nach der Selbstvernetzung im Hinblick auf eine Ringöffnungspolymerisation untersucht. Abbildung 101 stellt die IR-Spektren vor und nach dem Einbrennvorgang dar:

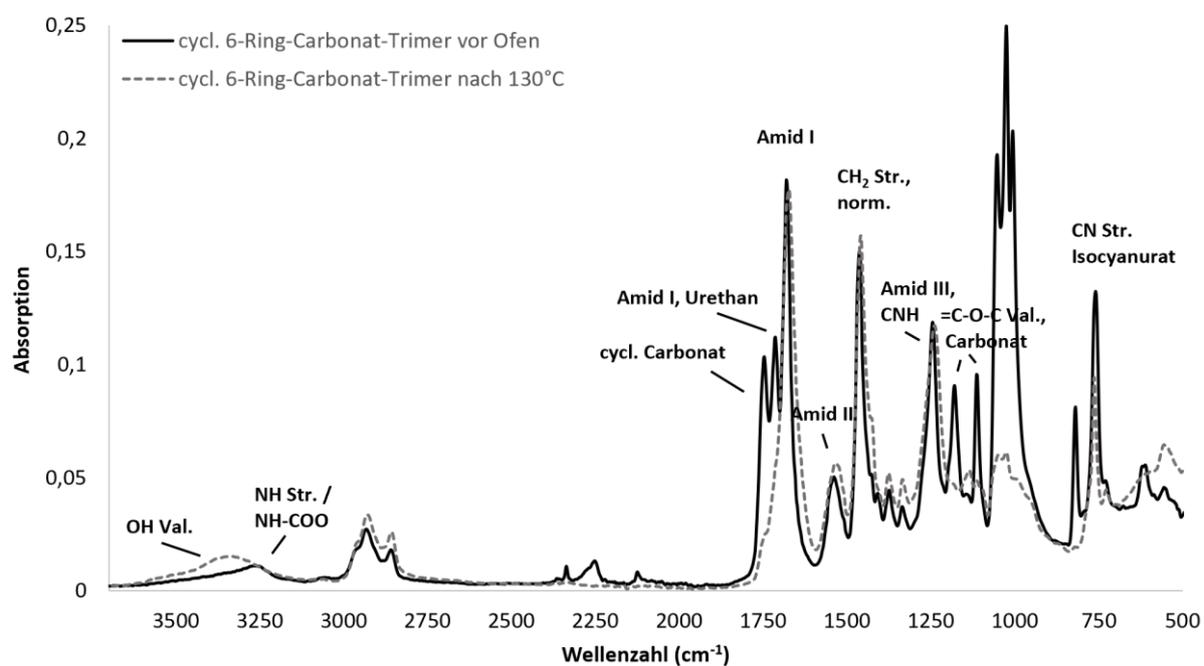


Abb. 101: IR-Spektrum des cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** vor und nach 30 Min. bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, + 1 % DABCO und 1 % n-Butanol, von $3700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$

Die erfolgreiche Vernetzungsreaktion konnte anhand der Abnahme des cycl. Carbonat-Peaks bei 1748 cm^{-1} und an der Abnahme der für cyclische Carbonate charakteristischen $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Valenzschwingungen bei 1115 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} bestätigt werden [176, 180]. Es ist anzunehmen, dass während der Polymerisation aufgrund der sterischen Hinderung des hochmolekularen, trimeren Carbonat-Polyisocyanat-Addukts **21** viele kurzkettenige Polymerketten gebildet wurden. Gemäß der Produktbildung, vorgestellt in Kapitel 2.6, weisen diese jeweils eine OH-Gruppe auf, die mithilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Das Spektrum zeigt einen signifikanten Anstieg des OH-Valenzpeaks bei 3400 cm^{-1} nach der Aushärtungsreaktion. Die Urethan-Peaks bei 1712 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} sind leicht verschoben, ändern sich aber

während der Ringöffnungspolymerisation nicht. Aufgrund der geringeren Ringspannung des 5-gliedrigen cycl. Carbonat-Polyisocyanat-Addukts **22** waren für die Vernetzungsreaktion höhere Einbrenntemperaturen von etwa 160 °C erforderlich. Die zugehörigen IR-Spektren von **22** werden im Anhang dargestellt (Anhang Abb. 105). Interessant ist, dass trotz der 30 °C höheren Einbrenntemperatur von **22** im Vergleich zum 6-Ring-Carbonat-Trimer **21**, sowohl die Bande des cyclischen Carbonates bei 1790 cm^{-1} als auch die charakteristischen =C-O-C-Banden bei 1160 cm^{-1} und bei 1087 cm^{-1} nach dem Einbrennprozess lediglich um etwa 60 % abnehmen, sodass eine unvollständig abgeschlossene Ringöffnung anzunehmen ist, welche im Rahmen der anwendungstechnischen Ergebnisse noch gesondert untersucht worden ist.

5.7.3 Rheometer-DMTA-Messungen

Die Selbstvernetzung der Carbonat-funktionellen HDI-Trimer-Addukte **21** und **22** in Gegenwart von DABCO-Katalysator und n-Butanol wurde weiter untersucht, indem rheologische DMTA-Messungen zur Bestimmung von Gelpunkten, Werten für Speicher- und Verlustmodul und Glasübergangstemperaturen durchgeführt wurden. Abbildungen 102 und 103 stellen das DMTA-Thermogramm des ersten und zweiten Heizlaufes des 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** dar:

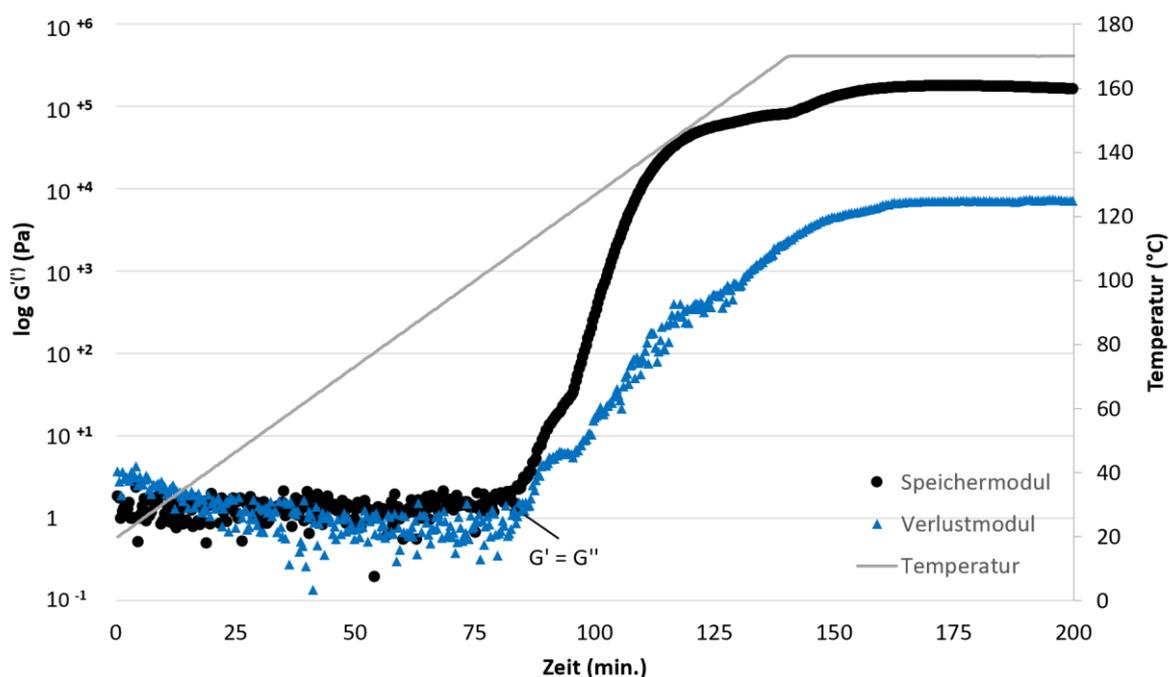


Abb. 102: DMTA-Messung cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21**, 1. Heizlauf, 170 °C, 1 °C/min., 1 % DABCO, 1 % n-Butanol

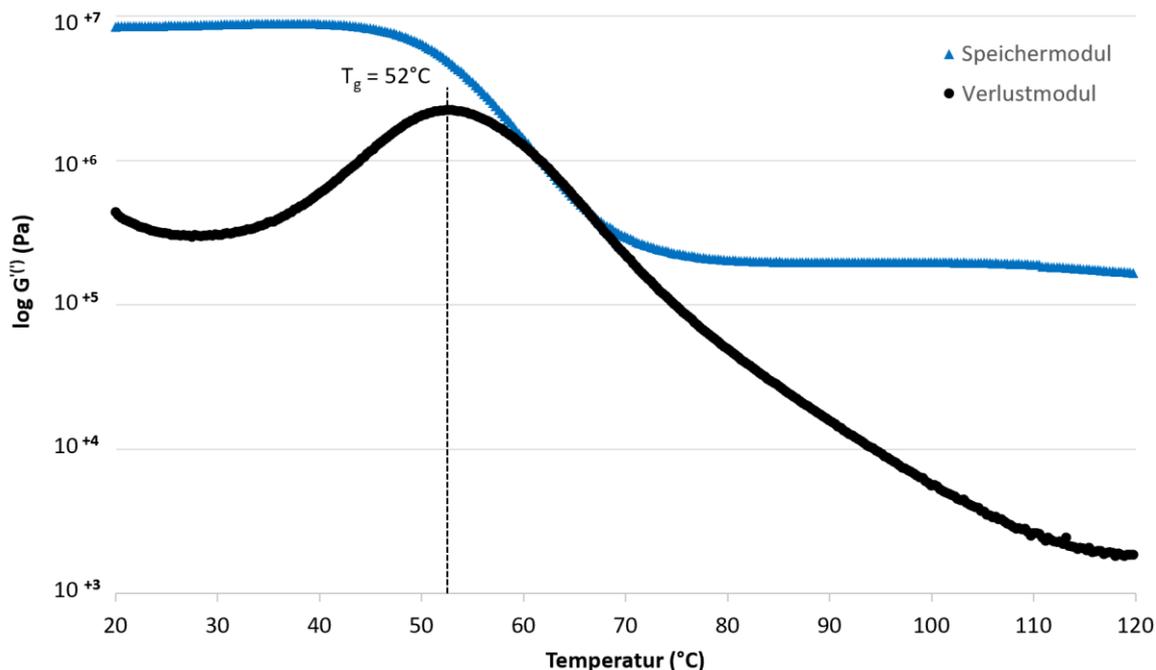


Abb. 103: DMTA-Messung cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21**, 2. Heizlauf, 120 $^{\circ}\text{C}$, 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, 1 % DABCO, 1 % n-Butanol

Die beginnende Netzwerkbildung wurde durch einen starken Anstieg der Werte für Speicher- und Verlustmodul nach Erreichen von etwa $T_{on} = 100$ $^{\circ}\text{C}$ als Onsettemperatur sichtbar. Die mittels DMTA gemessenen Starttemperaturen für die Reaktion sind erwartungsgemäß aufgrund der höheren Schichtdicke und der verzögerten Wärmeleitung des Platte-Platte-Einzelmesssystems und des Peltier-Elements höher als die mittels DSC ermittelten Werte. Die Bildung eines vernetzten Polymers konnte einerseits durch den signifikanten Anstieg von G' und G'' inklusive Plateaubildung und andererseits durch die im zweiten Heizlauf gemessene Glasübergangstemperatur von $T_g = 53$ $^{\circ}\text{C}$ bestätigt werden.

Bei der Vernetzung des fünfgliedrigen cyclischen Carbonat-Polyisocyanat-Addukts **22** konnte der Gelpunkt ($G' = G''$) einige Minuten nach Erreichen von 160 $^{\circ}\text{C}$ detektiert werden. Unterhalb von 160 $^{\circ}\text{C}$ war kein Anstieg von Speicher- und Verlustmodul messbar, welcher infolge einer Ringöffnungspolymerisation auftreten würde. Zudem konnte lediglich eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 38$ $^{\circ}\text{C}$ gemessen werden, welche – wie zuvor die IR-Ergebnisse – auf eine niedrigere Netzwerkdichte und damit unvollständige Carbonat-Umsetzung deutet. Die DMTA-Thermogramme beider Heizläufe von **22** befinden sich im Anhang (Anhang Abbildungen 106 und 107).

5.7.4 Anwendungstechnische Untersuchung

Um die Carbonat-Selbstvernetzung von **21** und **22** abschließend beurteilen zu können, sind die Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen sehr wichtig. Mit dem Fokus auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymernetzwerke wurden der Schlagversuch und die Pendeldämpfung durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Haftung auf Stahl mittels Gitterschnittprüfung geprüft. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Proben auf 50 % Festkörpergehalt eingestellt und mit 1 % DABCO und 1 % n-Butanol katalysiert und bei verschiedenen Temperaturen für 30 Minuten eingebrannt. Tabelle 26 stellt die Ergebnisse dar:

Tab. 26: Anwendungstechnische Ergebnisse der Carbonat-Trimer-Beschichtungen

Art	Temp. (°C)	PD (\bar{x})	Gel-Anteil (%)	GT	Kugelfall (1 m)	Chemikalienbeständigkeit			
						EtOH	DMSO	MEK	H ₂ O
5-Ring-Trim.	120	-	0,00	-	-	6	6	6	6
5-Ring-Trim.	140	7	13,50	0	gesplittert	6	6	6	4
5-Ring-Trim.	160	120	65,40	1	ok	4	5	5	2
6-Ring-Trim.	90	15	15,40	5	gesplittert	5	5	6	4
6-Ring-Trim.	110	103	72,00	2	ok	4	4	5	1
6-Ring-Trim.	130	123	91,40	0	ok	2	3	5	1

Wie bereits die DMTA- und IR-Ergebnisse indizierten, wurde auch durch die anwendungstechnischen Versuche festgestellt, dass für die Ringöffnung des cycl. 5-Ring-Carbonat-Trimers **22** eine deutlich höhere Einbrenntemperatur notwendig ist als für das cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimer **21**. Der Gel-Anteil von **22** betrug nach 30 Minuten bei 160 °C nur $w_G = 64,50$ % und weist auf eine nur unvollständige Ringöffnung und damit Vernetzung hin. Dabei korreliert der gemessene Gel-Anteil in hohem Maße mit dem mittels IR errechneten Reaktionsumsatz von etwa 60 % für eine ebenfalls bei 160 °C eingebrannte Probe. Bei Temperaturen um 160 °C sind bereits große Teile der in der Probe vorhandenen Lösemittel evaporiert. Dies führt zu einer verminderten molekularen Beweglichkeit, sodass der glasartige Zustand bereits bei niedrigeren Vernetzungsgraden erreicht worden ist und keine hohen Reaktionsumsätze messbar waren. Durch haftvermittelnde OH-Gruppen, die während der Ringöffnungspolymerisation beider Carbonat-HDI-Trimer-Addukte entstehen, konnte für das cycl. 5-Ring-Carbonat-Trimer **22** bei einer Härtungstemperatur von 160 °C eine gute Haftung (GT = 1) in Kombination mit einer hohen Filmhärte mit PD = 120

Pendelschlägen festgestellt werden. Bei 140 °C konnte lediglich ein Gel-Anteil von $w_G = 13,5\%$ gemessen werden, sodass bei dieser Temperatur die Ringöffnung und Polymerisation nur zu geringem Maße stattgefunden hat und keine akzeptablen Filmhärten oder Chemikalienbeständigkeiten der Beschichtung ausgebildet worden sind.

Für das 6-gliedrige cycl. Carbonat-Trimer **21** konnte bereits bei 110 °C ein Gelanteil von $w_g = 72,0\%$ ermittelt werden, bei 130 °C Einbrenntemperatur betrug der Gelanteil $w_G = 91,4\%$. Somit konnte die Sol-Gel-Analyse ebenfalls bestätigen, dass bei Verwendung des cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** im Vergleich zum 5-gliedrigen Carbonat-Trimer **22** bei niedrigeren Temperaturen höhere Vernetzungsgrade generiert werden konnten. Bei 110 °C und 130 °C ausgehärtete Filme von **21** zeigten Elastizität, gute Haftung ($GT = 2$ und $GT = 0$) und hohe Filmhärten ($PD = 104$ und $PD = 124$). Außerdem war die Beständigkeit gegenüber den getesteten Chemikalien, mit Ausnahme von MEK, sehr gut. Alle Filme waren farblos und erfüllen somit die hohen optischen Anforderungen an Beschichtungen. Dies ist in Abbildung 104 dargestellt:



Abb. 104: Lackfilm und freier Film des vernetzten cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers 21, + 1 % DABCO, + 1 % n-Butanol, nach 30 Min. 130 °C

Der Glanz der Beschichtungen wurde visuell als hoch und mehr oder weniger unabhängig von der Härtungstemperatur bewertet, da keine auf Kontrastkarten applizierten Filme für eine Messung nach DIN zur Verfügung standen.

Insgesamt sind die resultierenden Beschichtungseigenschaften des selbstvernetzenden cycl. 6-Ring-Carbonat-Trimers **21** sehr vielversprechend, da zum einen deutlich niedrigere Aushärtetemperaturen zur Vernetzung nötig sind und andererseits die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen sehr vielversprechend sind. Vor allem die Transparenz und der hohe Glanz der Beschichtungen ermöglichen einen Einsatz in vielfältigen Anwendungsgebieten.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Angesichts steigender Energiepreise, gesetzlicher Regulatorien und dem gesellschaftlichen Wunsch nach nachhaltigeren Produkten investieren Chemieunternehmen folgerichtig zunehmend in Prozessoptimierung, die Erforschung von neuen Edukt-Bausteinen oder gänzlich neuen Vernetzungsreaktionen. Insbesondere Polyurethane, die aus toxikologisch bedenklichen Isocyanaten und hydroxy-funktionellen Bausteinen bestehen, weisen exzellente Filmeigenschaften auf und werden aus diesem Grund in vielfältigen Anwendungsgebieten eingesetzt.

Neben der Forschung an Isocyanat-freien Urethanen (NIPU) besteht – parallel zur Synthese von Isocyanaten aus nachhaltigeren Edukten – ebenfalls die Möglichkeit die Isocyanat-Gruppen vor der eigentlichen Vernetzung mit Bausteinen umzusetzen, welche zum einen die Urethan-bildende OH-Gruppe aufweisen und zum anderen eine weitere funktionelle, toxikologisch unbedenklichere Gruppe, enthalten, die im zweiten Schritt zur Netzwerkbildung genutzt wird. Somit kann gewährleistet werden, dass Performance-erhöhende Urethangruppen im Polymernetzwerk vorliegen und der Endverbraucher nicht die hohen Arbeitsschutzrichtlinien für den Umgang mit Isocyanaten erfüllen muss.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Reaktionen im Hinblick auf die Eignung als alternative Vernetzungsreaktionen untersucht und die entstehenden Beschichtungen analytisch, wie auch anwendungstechnisch, charakterisiert. Dazu wurde der Fokus der Arbeit insbesondere auf die Verwendung kommerziell verfügbarer, toxikologisch unbedenklicher Edukte gelegt. Damit sich Beschichtungen aus neuen Bausteinen am Markt etablieren können, müssen die vernetzten Polymere allerdings die geforderten, hohen mechanischen Eigenschaften sowie Chemikalienbeständigkeiten erfüllen. Diese Kriterien wurden daher ebenfalls in besonderem Maße bei der Evaluation berücksichtigt.

Hydroxy-funktionelle 2-Oxazoline eignen sich nach der Anbindung an das HDI-Trimer, um durch kationische Polymerisation unter Selbstvernetzung hoch-vernetzte und beständige Beschichtungen auszubilden. Durch Variation der Substituenten konnten zudem Eigenschaften wie Härte oder Oberflächenhaftung eingestellt werden. Als nachteilig zu bewerten sind die mittels Rheometer-DMTA ermittelten hohen Einbrenntemperaturen sowie die – aufgrund des Mechanismus der kationischen Polymerisation – nur eingeschränkte Lösemittelauswahl, sodass selbstvernetzende 2-Oxazolin-Addukte nur in bestimmten Anwendungsgebieten eingesetzt werden können. Um die durch die geringere Ringspannung der 2-Oxazoline verursachte erhöhte Ringöffnungstemperatur zu senken, eignen sich möglicherweise die sechs-gliedrigen Oxazine, die im Rahmen der Arbeit nicht untersucht worden sind.

Im Zuge der Untersuchung der Biginelli-Reaktion als Grundlage für eine Vernetzungsreaktion, konnte unter anderem IR-spektroskopisch verifiziert werden, dass bei Einsatz polymeranaloger Edukte keine Vernetzungsprodukte nach Biginelli entstanden sind. Bei genauerer Untersuchung konnte durch gravimetrische sowie spektroskopische Verfahren bei Verwendung von Hydroxybenzaldehyden als Reaktionspartner für die Isocyanat-Komponente eine Urethanspaltung nachgewiesen werden. Diese bildete die Grundlage für den Einsatz von toxikologisch unbedenklichem und kommerziell in großen Mengen verfügbaren Vanillin als Blockierungsmittel für Isocyanate. Durch die ebenfalls niedrige und damit vorteilhafte Deblockierungstemperatur des Vanillins wurde im zweiten Schritt der Arbeit durch partielle Sulfonat-Modifikation ein Vernetzer-Molekül synthetisiert, welches in die wässrige Phase dispergiert worden ist und mit hydroxyfunktionellen Bindemitteln mit Einsatz von nur geringen Mengen VOC-haltiger Lösemittel beständige Urethane ausbilden konnte. Nachdem durch weitere Arbeiten Faktoren wie der zur Modifikation eingesetzte Sulfonat-Anteil oder der Dispergierprozess optimiert worden sind, kann dieses Verfahren zur Darstellung von Urethanen auf wässriger Basis verwendet werden und so zur signifikanten Reduktion von Lösemittlemissionen beitragen.

Unter diesen Gesichtspunkten sind auch die Ergebnisse der untersuchten Vernetzung von di- oder trimeren Aldehyd-HDI-Trimer-Addukten mit primären Amiden wie Urea sehr interessant, da die Vernetzungsprodukte – wie durch DMA- und DMTA-Messungen bestätigt werden konnte - hervorragende mechanische Eigenschaften aufweisen und im Gegensatz zu den bereits erhältlichen Urea-Formaldehyd-Harzen gänzlich ohne das schwer händelbare und akut toxische Formaldehyd auskommen. Mittels temperaturabhängiger Raman-Spektroskopie konnte die Reaktion höherer Aldehyde mit primären und teilweise mit sekundären Amiden bestätigt werden. Hervorzuheben ist bei dieser Reaktion, dass zum einen viele verschiedene hydroxyfunktionelle Aldehyde eingesetzt werden können und das als Vernetzungskomponente verwendete, unschädliche Urea kommerziell in großen Mengen verfügbar ist.

Abschließend konnten im Rahmen der Arbeit in Zusammenarbeit mit dem Biochemie-Bereich der Hochschule Niederrhein die Vorteile von enzymatisch synthetisierten Bausteinen für die Verwendung in Lacksystemen herausgearbeitet werden. Durch die Regioselektivität einiger Lipasen war es synthesesetchnisch möglich bei der Polyestersynthese aromatische Hydroxygruppen zu erhalten, sodass die OH-Funktionalität des als Vernetzungskomponente eingesetzten Polyesters deutlich gesteigert werden konnte. Die Anzahl hydroxyfunktioneller Gruppen pro Kette wurde mithilfe zweier unabhängiger Verfahren ermittelt und wies einen Wert von mehr als sieben auf. Solch eine hohe OH-Funktionalität ist mittels thermischer Verfahren nicht darstellbar. Nach der Entwicklung von Lackformulierungen wurden die Eigenschaften des enzymatischen Polyesters

vergleichend spektroskopisch und anwendungstechnisch untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Polyester besonders hohe Netzwerkichten ausbildet, aber dennoch eine gute Flexibilität und Haftung aufweist.

Das enzymatisch dargestellte cyclische 6-Ring-Carbonat wurde, nachdem mittels DSC-Messungen Ringöffnungstemperaturen bestimmt und damit Reaktionsbedingungen evaluiert worden sind, an das HDI-Trimer gebunden und anschließend selbstvernetzt. Dazu wurden Rheometer-DMTA-Messungen durchgeführt und die Beschichtungen IR-spektroskopisch charakterisiert. Insbesondere im Vergleich mit einem fünfgliedrigen cyclischen Carbonat wies das 6-Ring-Carbonat bedingt durch die höhere Ringspannung eine niedrigere Ringöffnungstemperatur auf und konnte somit bei geringeren Einbrenntemperaturen vernetzt werden. Die amin-freien, vernetzten Polymere wiesen ebenfalls gute mechanische Eigenschaften auf und sind insbesondere aufgrund der hohen Filmtransparenz vielseitig einsetzbar. Wenngleich für einige großtechnische Syntheseprozesse Enzyme bereits kommerziell genutzt werden, ist in vielen Bereichen insbesondere beim Thema des Upscaling noch Forschungsarbeit zu leisten.

Insgesamt konnten daher die Ziele dieser Arbeit, für den Endverbraucher toxikologisch unbedenkliche, neuartige Vernetzungsbausteine zu synthetisieren und diese mithilfe alternativer Vernetzungsreaktionen zu beständigen Polymernetzwerken umzusetzen, erreicht werden. Zusätzlich konnte durch die Entdeckung von Vanillin als effektives Blockierungsmittel eine toxikologisch unbedenkliche Alternative zu bestehenden, kommerziell genutzten Blockierungsagentien gefunden werden. Durch das für den Einsatz in wässrigen Systemen optimale Deblockierungsprofil von Vanillin konnte zudem eine Einkomponenten-Dispersion aus einem sulfonat-modifizierten Vanillin-Trimer mit einem hydroxy-funktionellen Bindemittel dargestellt werden, welche den Einsatz von blockierten Isocyanaten in wässriger Phase erlaubt. Dies ermöglicht es, beständige Polyurethane in neuen Anwendungsgebieten zu etablieren.

7. Anhang

Tabelle: Chemikalienliste

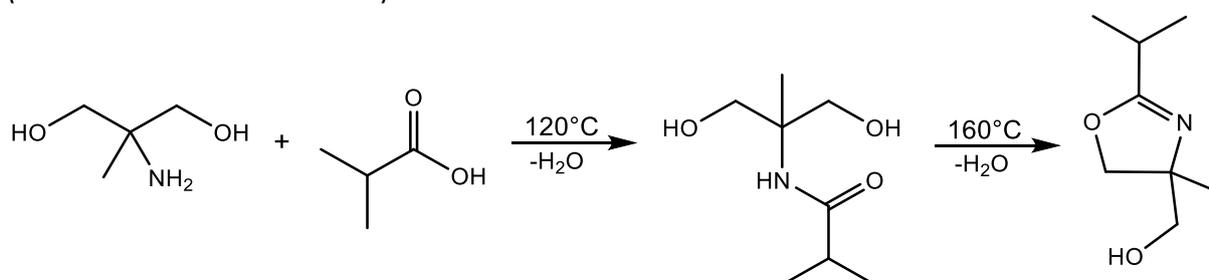
Anhang Tab. 1: Übersicht aller verwendeter Chemikalien inklusive CAS-Nummer und Bezugsquelle

Chemikalie	CAS-Nummer	Bezugsquelle
(2-Isopropyl-1,3-oxazol-4-yl)methanol	162740-03-6	Eigensynthese
(4-methyl-2-ethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol		Eigensynthese
(4-Methyl-2-phenyl-4,5 dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol	5448-32-8	Eigensynthese
1,1-Dimethylurea	598-94-7	Sigma Aldrich
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	280-57-9	Sigma Aldrich
1-Butyl-3-methylimidazolium methyl sulfat	401788-98-5	Sigma Aldrich
2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol	39986-37-3	Sigma Aldrich
2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol	115-69-5	TCI Europe
2-Aminopropan-1,3-diol	534-03-2	Sigma Aldrich
2-Hydroxybenzaldehyd	90-02-8	Sigma Aldrich
2-Methoxy-1-methylethylacetat	108-65-6	Sigma Aldrich
2-Methoxy-2-methylpropan	1634-04-4	Carl Roth
3-Hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonsäure Dinatriumsalz	135-51-3	TCI Europe
4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd	52010-97-6	BLDpharm
4-Hydroxybenzaldehyd	123-08-0	Sigma Aldrich
5-Hydroxymethylfurfural	67-47-0	Carbolution
Acetamid	60-35-5	Sigma Aldrich
Acetessigester	141-97-9	Sigma Aldrich
Aceton	67-64-1	Sigma Aldrich
Aceton-d6	666-52-4	Armar Chemicals
Acetylaceton	123-54-6	Sigma Aldrich
Amino-2-propanol	78-96-6	Sigma Aldrich
Ammoniak in Ethanol	7664-41-7	TCI Europe
Bayhydrol A 2271/1		Covestro
Bayhydrol A 2470		Covestro
Bayhydrol U 2757		Covestro
Bayhydrol ultra 305	160994-68-3	Covestro
Benzaldehyd	100-52-7	Sigma Aldrich
Benzoessäure	65-85-0	TCI Europe
Bernsteinsäure	110-15-6	Sigma Aldrich
Bonderite C-AK 1773		Henkel
Bonderite C-AK 1773 T		Henkel

Butyldiglykolacetat	124-17-4	Sigma Aldrich
Butylglycolacetat	112-07-2	Sigma Aldrich
Butylglykol	111-76-2	Sigma Aldrich
Cadmiumacetat Dihydrat	5743-04-4	Sigma Aldrich
Calciumchlorid-Hexahydrat	7774-34-7	Carl Roth
Chloroform-d	865-49-6	Armar Chemicals
Cresol-Polyester		Bio-Bereich
Desmodur ultra N 3600	282109-66-4	Covestro
Desmophen 800	50830-64-3	Covestro
Desmophen VPLS 2328		Covestro
Dibutylzinndilaurat	77-58-7	Sigma Aldrich
Dimethylsulfoxid	67-68-5	Sigma Aldrich
Dimethylsulfoxid-d6	2206-27-1	Armar Chemicals
Disodium 3-Hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonate	135-51-3	TCI Europe
Disodium 4,5-Dihydroxybenzene-1,3-disulfonate monohydrat	149-45-1	TCI Europe
Essigsäure	64-19-7	Sigma Aldrich
Essigsäure-n-butylester	141-78-6	Sigma Aldrich
Essigsäure-n-methylester	123-86-4	Sigma Aldrich
Ethanol (wasserfrei)	64-17-5	Sigma Aldrich
Ethyl 1,4-dihydro-2-hydroxy-6-methyl-4-phenyl-5-pyrimidin-carboxyester	5395-36-8	Sigma Aldrich
Glutaraldehyd (25% ig) in H ₂ O	111-30-8	Sigma Aldrich
Glycerin-1,2-carbonat	931-40-8	Sigma Aldrich
Glyoxal (40% ig) in H ₂ O	107-22-2	Sigma Aldrich
Ipox CL 12	90529-77-4	Ipox Chemicals
Isobutanol	78-83-1	Sigma Aldrich
Isobuttersäure	79-31-2	Alfa Aesar
Isophthalaldehyd	626-19-7	Alfa Aesar
Isopropanol	67-63-0	Sigma Aldrich
Kaliumbromid	7758-02-3	Carl Roth
Kohlensäure-di-(5-formylfurfuryl)ester		Bio-Bereich
Magnesiumsulfat	7487-88-9	Carl Roth
Maprenal MF 800		Prefere Melamines
Mesitylen	108-67-8	Sigma Aldrich
Methanol	67-56-1	Sigma Aldrich
Methoxypolyethylenglycol 350	9004-74-4	Acros Organics

Methylethylketon	78-93-3	Sigma Aldrich
Methylisobutylketon	108-10-1	Carl Roth
N,N'-Dimethylurea	96-31-1	Sigma Aldrich
Natrium-4-Hydroxybenzolsulfonat	825-90-1	TCI Europe
Natriumborhydrid	52010-97-6	Carl Roth
Natriumchlorid	7647-14-5	Carl Roth
Natriumhexadecylsulfat	1120-01-0	TCI Europe
N-Bromsuccinimid	128-08-5	Sigma Aldrich
N-Methylurea	598-50-5	Sigma Aldrich
Pentan	109-66-0	Sigma Aldrich
Petrolether (40-60 °C)		Carl Roth
Phosphorsäure	7664-38-2	Sigma Aldrich
Propionsäure	79-09-4	Sigma Aldrich
p-Toluolsulfonsäure	6192-52-5	Sigma Aldrich
p-Toluolsulfonsäuremethylester	80-48-8	Sigma Aldrich
Salzsäure 2M	7647-01-0	Carl Roth
Schwefelsäure	7664-93-9	Sigma Aldrich
Terephthalaldehyd	623-27-8	TCI Europe
Testbenzin K21	8052-41-3	Bernd Kraft
Triethylamin	121-44-8	Sigma Aldrich
Urea	57-13-6	Carl Roth
Vanillin	121-33-5	Sigma Aldrich
Xylol	1330-20-7	Sigma Aldrich
Zinn(IV)chlorid	7646-78-8	Alfa Aesar
Zitronensäure	77-92-9	Sigma Aldrich

Struktur 2: (2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol
(Isobuttersäure-Oxazolin)



Anhang Abb. 1: (2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Isobuttersäure-Oxazolin) **2** aus AMPD und Isobuttersäure

Die Synthese des Isobuttersäure-Oxazolins **2** erfolgte durch äquimolaren Einsatz von 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) und Isobuttersäure und mithilfe von Xylol als Schleppmittel.

Anhang Tab. 2: Ansatzberechnung zur Synthese von **2** aus Isobuttersäure und AMPD

	AMPD	Isobuttersäure	H ₂ O	Isobuttersäure-Oxazolin (2)
Molekulargewicht (g/mol)	105,13	88,11	18,02	157,21
Stoffmenge (mol)	0,5	0,5	1,0	0,5
Einwaage / theo. Auswaage (g)	52,57	44,06	18,02	78,61

Beispielansatz:

52,57 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol

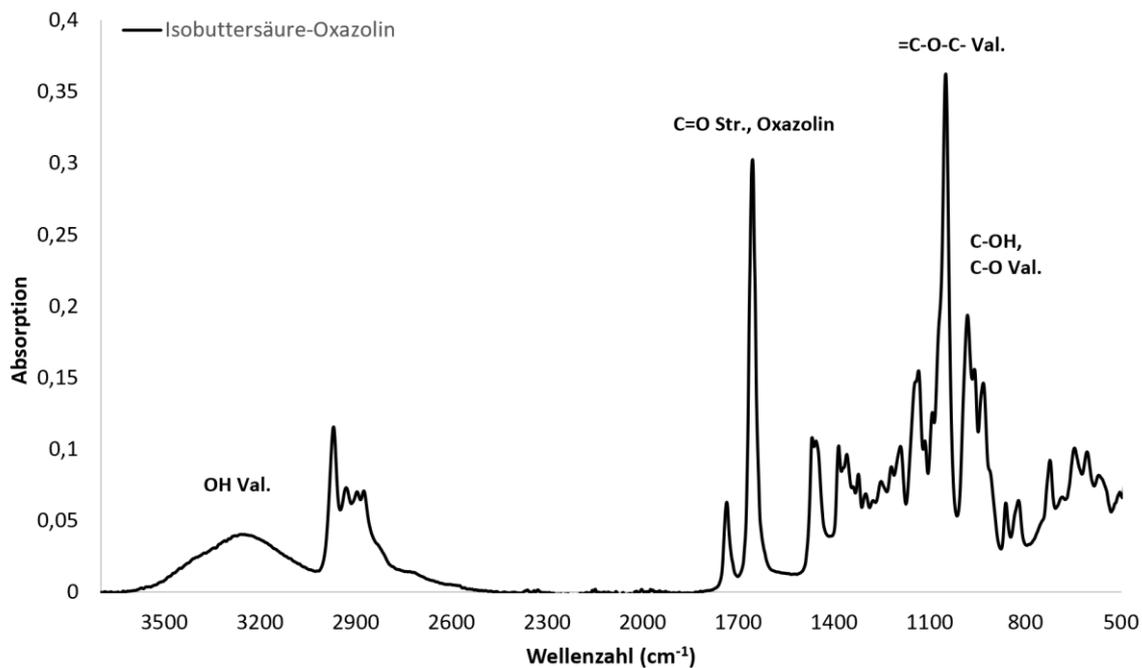
44,06 g Isobuttersäure

96,63 g

Zugabe von Xylol als Schleppmittel

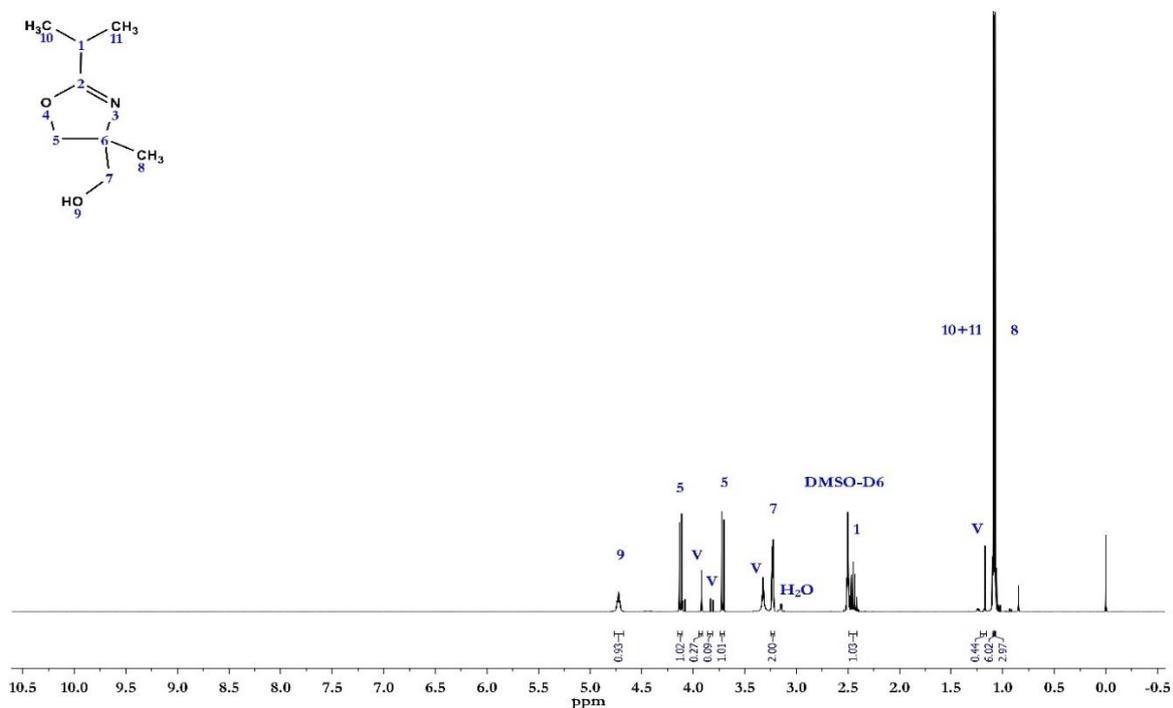
Reaktionsdurchführung:

Die Isobuttersäure und das 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) wurden in einen Zweihalskolben mit Wasserabscheider, welcher zuvor mit Stickstoff geflutet worden ist, eingewogen. Danach wurde das Eduktgemisch mit Xylol überschichtet, sodass der Reaktionskolben etwa zur Hälfte gefüllt war. Das Gemisch wurde langsam auf 120 °C erwärmt, sodass AMPD schmolz und sich eine klare Phase bildete. Diese Temperatur wurde für etwa zwei Stunden gehalten, sodass die Amidbildung des ersten Reaktionsschrittes nahezu abgeschlossen war. Dieses Vorgehen minimiert die abgeschiedene Menge Isobuttersäure, da zum Ringschluss eine Temperatur knapp über dem Siedepunkt von Isobuttersäure nötig ist. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde die Temperatur auf 160 °C erhöht und für 8 - 10 Stunden bis zum Erreichen der theoretisch abgeschiedenen Wassermenge gehalten. Das Schleppmittel Xylol wurde in Folge abdestilliert. Die Produktdestillation des Isobuttersäure-Oxazolins **3** wurde bei ca. 160 °C und 55 mbar durchgeführt. Die Ausbeute nach Aufreinigung betrug etwa 89 %. Das Produkt wurde mittels ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert.



Anhang Abb. 2: IR-Spektrum von (2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Isobuttersäure-Oxazolin) **2** von 3700-500 cm^{-1}

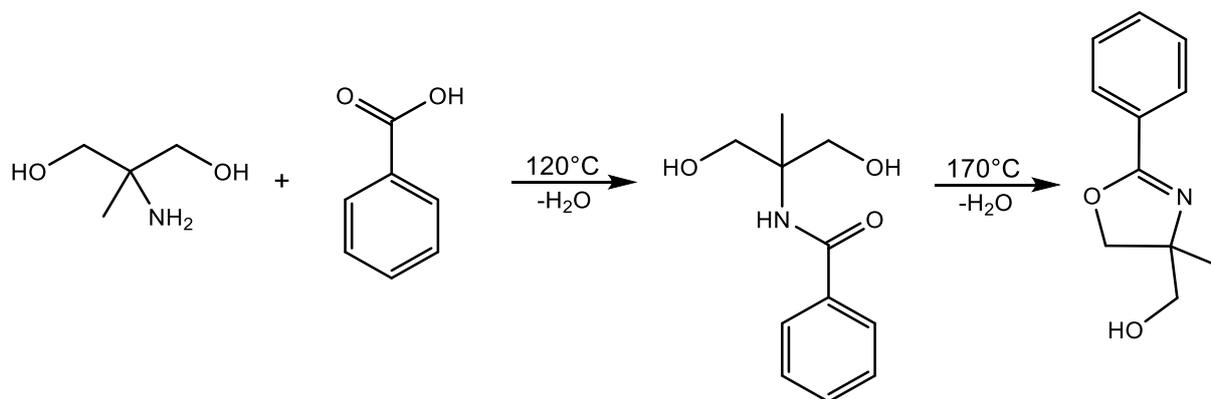
IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3260 (OH Val.), 2970 (CH_3 Str.), 2930 (CH_2 Str.), 2892 (CH_3 Str.), 1659 (C=N Def. Oxazolin), 1463 (CH_3 Str.), 1457 (OH Def.), 1385 (CH_2 Wag.), 1052 (=C-O-C Val.), 1004 (C-OH, C-O Val.), 987, 958 (CH_3 Rock.) [175, 176].



Anhang Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von (2-Isopropyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Isobuttersäure-Oxazolin) **2**

^1H -NMR: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,07 (3H, s, **8**); 1,09 (6H, d, $J = 1,2$ Hz, **10, 11**); 3,23 (2H, d, $J = 5,1$ Hz, **7**); 3,71 (1H, s, **5**); 4,12 (1H, s, **5**); 4,72 (1H, t, $J = 5,6$ Hz, **9**)

Struktur 3: (4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol
(Benzoessäure-Oxazolin)



Anhang Abb. 4: (4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Benzoessäure-Oxazolin) **3** aus AMPD und Benzoessäure

Die Synthese des Benzoessäure-Oxazolins **3** erfolgte durch äquimolaren Einsatz von 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) und Benzoessäure und mithilfe von Mesitylen als Schlepptmittel.

Anhang Tab. 3: Ansatzberechnung zur Synthese von **3** aus Benzoessäure und AMPD

	AMPD	Benzoessäure	H ₂ O	Benzoessäure-Oxazolin (3)
Molekulargewicht (g/mol)	105,13	122,12	18,02	191,23
Stoffmenge (mol)	0,5	0,5	1,0	0,5
Einwaage / theo. Auswaage (g)	52,57	61,06	18,02	95,62

Beispielansatz:

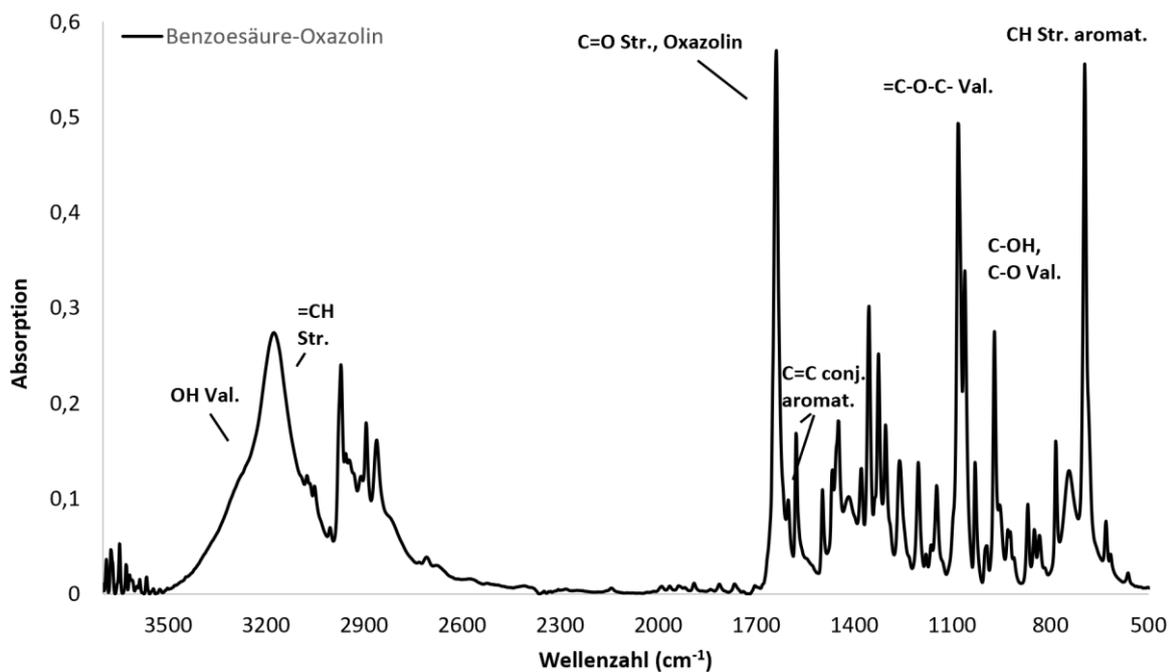
52,57 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol
61,06 g Benzoessäure
 113,63 g

Zugabe von Mesitylen als Schlepptmittel

Reaktionsdurchführung:

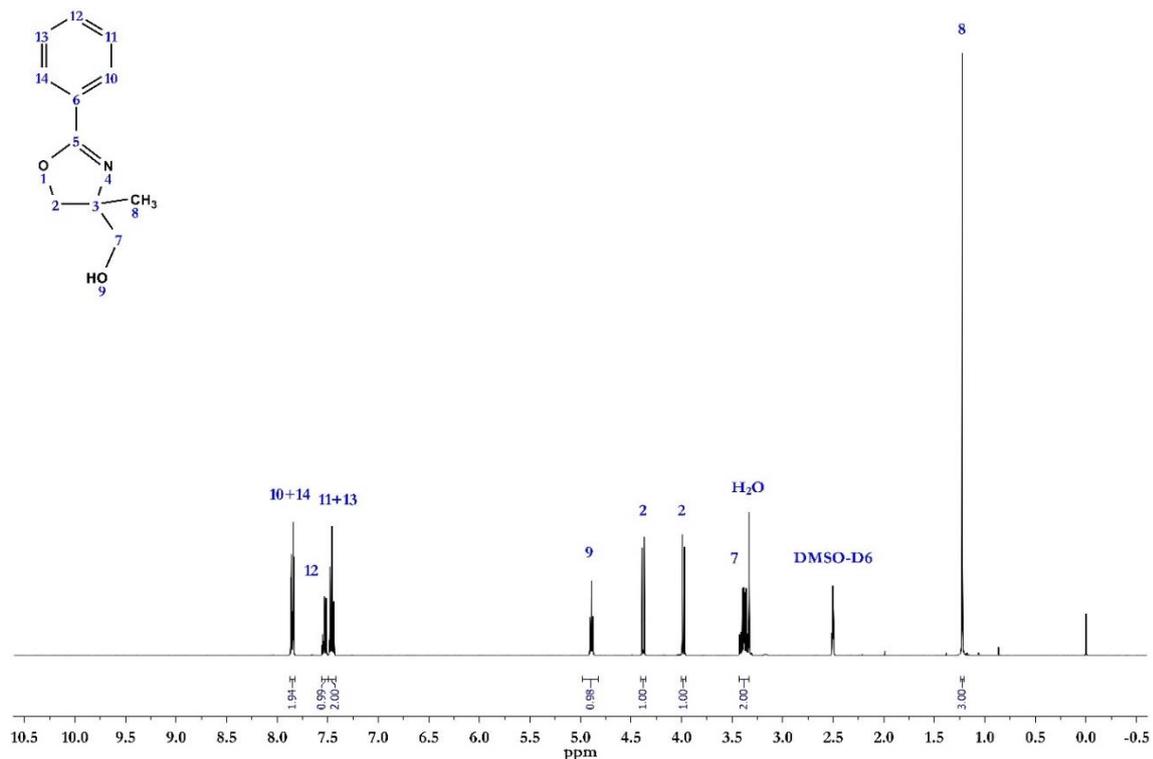
Die Benzoessäure und das 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) wurden in einen Zweihalskolben mit Wasserabscheider, welcher zuvor mit Stickstoff geflutet worden ist, eingewogen. Danach wurde das Eduktgemisch mit Mesitylen überschichtet, sodass der Reaktionskolben etwa zur Hälfte gefüllt war. Das Gemisch wurde langsam auf 120 °C erwärmt, sodass die Edukte geschmolzen sind. Danach wurde die Temperatur langsam auf 170 °C erhöht. Bei dieser Temperatur siedet das Mesitylen. Im Zuge der Reaktion war eine Zweiphasenbildung zu beobachten, sodass mit Siedeverzügen zu rechnen war und die Reaktion überwacht wurde, bis sich die untere Phase, die das Amid enthält, wieder zurückbildete. Die theoretische Wassermenge wurde

nach circa 15 Stunden Reaktionszeit abgeschieden. Während des Abkühlens des Produktgemisches fiel das Benzoessäure-Oxazolin als leicht gelblicher Feststoff aus. Die Mesitylen-Phase wurde abdekantiert und das Oxazolin anschließend zwei Mal in Ethylacetat umkristallisiert und im Abzug getrocknet. Die Ausbeute nach Umkristallisation betrug etwa 71 %. Das Produkt wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie charakterisiert.



Anhang Abb. 5: IR-Spektrum von (4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Benzoessäure-Oxazolin) **3** von 3700-500 cm^{-1}

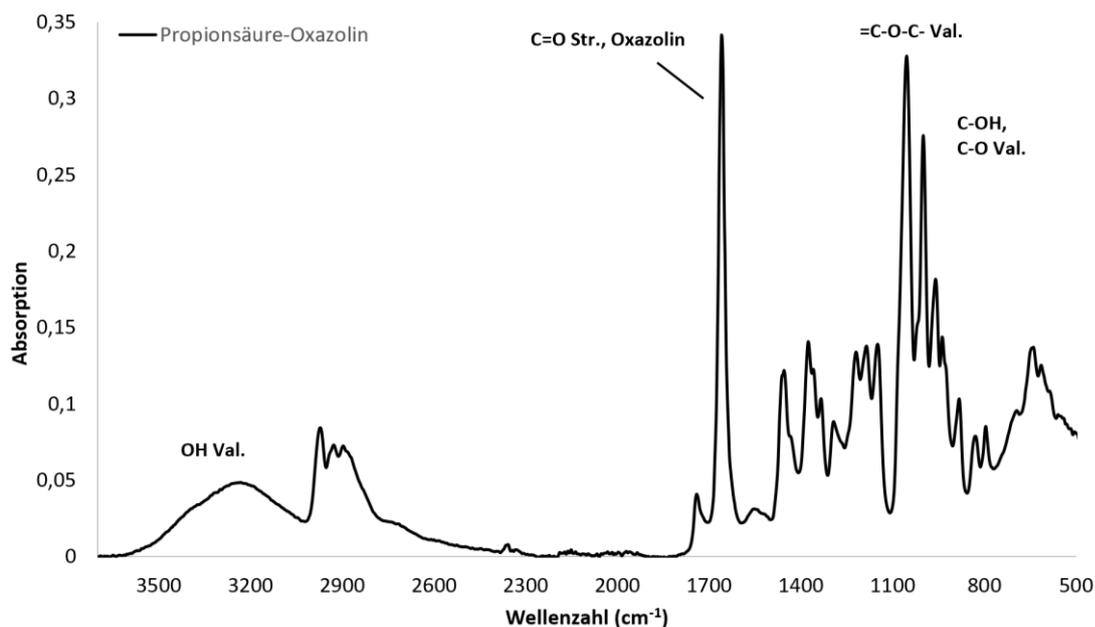
IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3170 (OH Val.) 3100 (=CH Str.), 2969 (CH_3 Str.), 2892 (CH_2 Str.), 2858 (CH_3 Str.), 1640 (C=N Def. Oxazolin), 1623, 1575 (C=C conj. aromat.), 1452 (OH Def.), 1357 (CH_2 Wag.), 1060 (C-OH, C-O Val.), 1034 (=C-O-C Val.), 987 (CH_3 Rock.), 696 (C-H Str. aromat.)



Anhang Abb. 6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Benzoessäure-Oxazolin) **3**

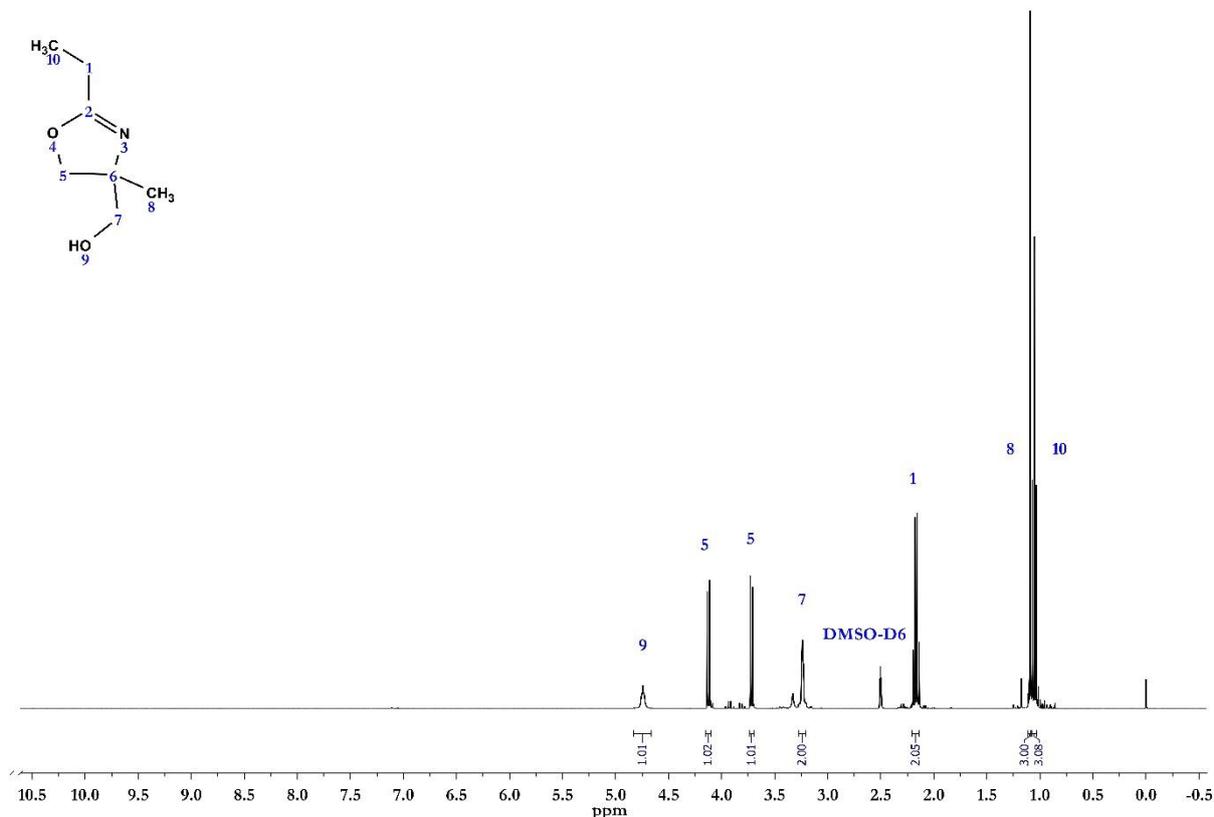
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,22 (3H, s, **8**); 3,38 (2H, qd, $J = 6,2$ Hz, **7**); 3,98 (1H, s, **2**); 4,38 (1H, s, **2**); 4,89 (1H, t, $J = 5,8$ Hz, **9**); 7,46 (2H, tt, $J = 8,3$ Hz, $J = 6,7$ Hz, **11**, **13**); 7,53 (1H, tt, $J = 1,3$ Hz, $J = 3,7$ Hz, **12**); 7,85 (2H, dt, $J = 1,6$ Hz, $J = 7,0$ Hz, **10**, **14**)

Struktur 4: (2-Ethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Propionsäure-Oxazolin)



Anhang Abb. 7: IR-Spektrum (2-Ethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Propionsäure-Oxazolin) **4** von 3700-500 cm^{-1}

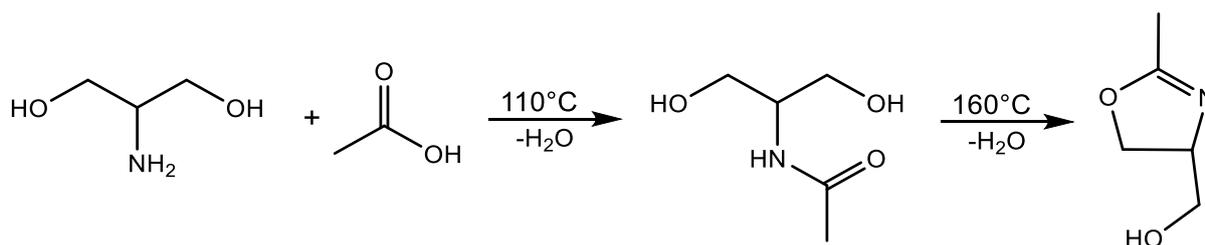
IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3220 (OH Val.), 2966 (CH_3 Str.), 2928 (CH_2 Str.), 2889 (CH_3 Str.), 1659 ($\text{C}=\text{N}$ Def. Oxazolin), 1452 (OH Def.), 1388 (CH_2 Wag.), 1052 ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Val.), 1002 ($\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$ Val.), 959 (CH_3 Rock.), 825 (CH Biege.) [175, 176].



Anhang Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von (2-Ethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Propionsäure-Oxazolin) **4**

^1H -NMR: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,05 (3H, t, $J = 8,8$ Hz, **10**); 1,10 (3H, s, **8**); 2,17 (2H, q, $J = 7,7$ Hz, **1**); 3,25 (2H, d, $J = 4,0$ Hz, **7**); 3,72 (2H, s, **5**); 4,12 (2H, s, **5**); 4,74 (1H, t, $J = 6,1$ Hz, **9**)

Struktur 5: (2-Methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Serinol-Oxazolin)



Anhang Abb. 9: (2-Methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol **5** aus Serinol und Essigsäure

Ansatzberechnung:

Die Synthese des Serinol-Oxazolins **5** erfolgte durch äquimolaren Einsatz von Ethanolamin und Serinol mithilfe von Xylol als Schlepplmittel.

Anhang Tab. 4: Ansatzberechnung zur Synthese von **5** aus Essigsäure und Serinol

	Serinol	Essigsäure	H ₂ O	Serinol-Oxazolin (5)
Molekulargewicht (g/mol)	91,11	60,05	18,02	115,12
Stoffmenge (mol)	0,25	0,25	0,5	0,25
Einwaage / theo. Auswaage (g)	22,78	15,01	9,01	28,78

Beispielansatz:

30,14 g Serinol

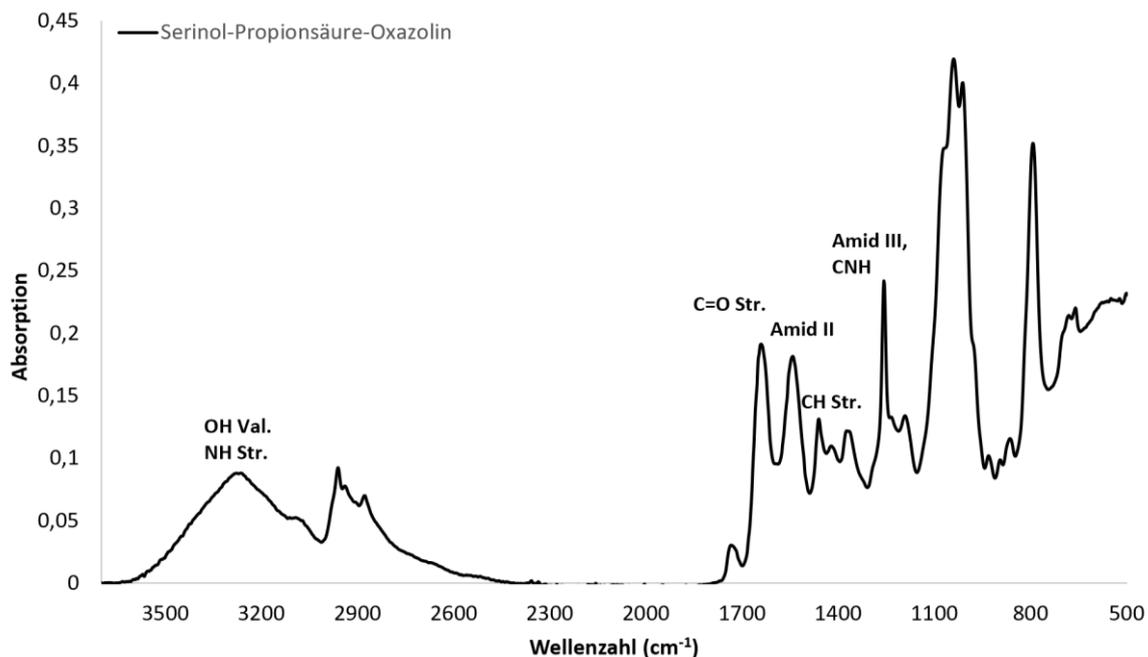
19,86 g Essigsäure

50,00 g

Zugabe von Xylol als Schleppmittel

Reaktionsdurchführung:

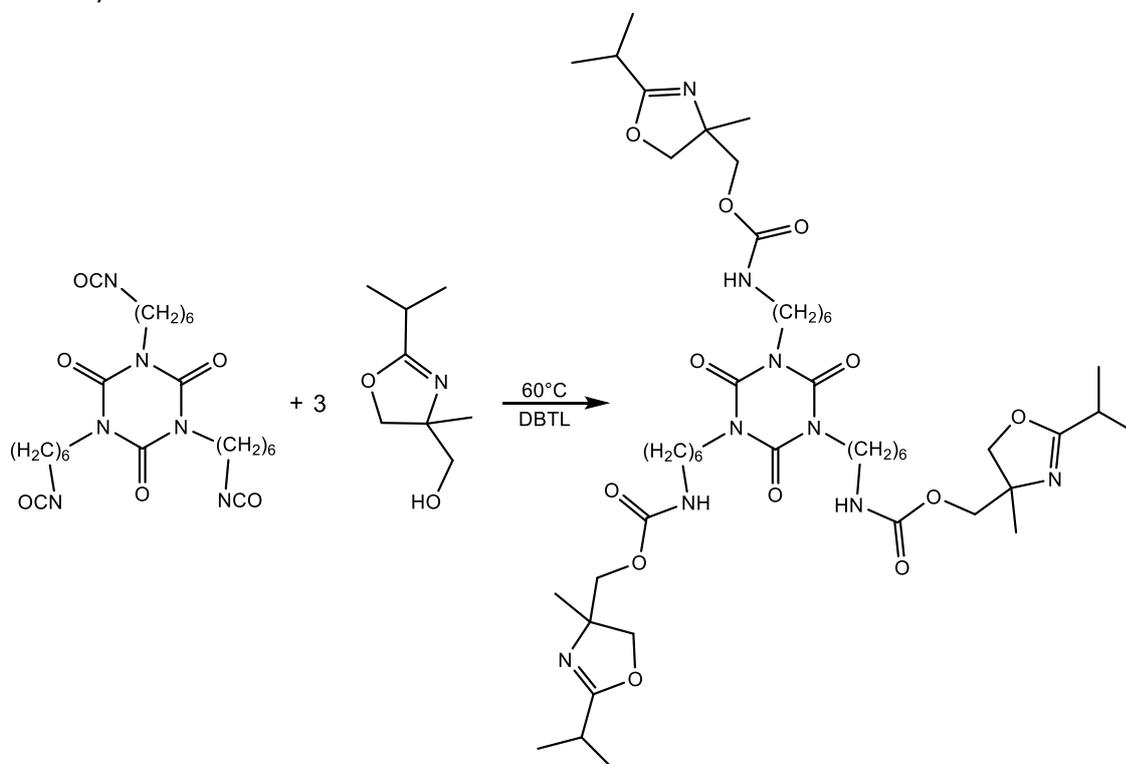
Die Essigsäure und das Serinol wurden in einen Zweihalskolben mit Wasserabscheider, welcher zuvor mit Stickstoff geflutet worden ist, eingewogen. Danach wurde das Eduktgemisch mit Xylol überschichtet, sodass der Reaktionskolben etwa zur Hälfte gefüllt war. Das Gemisch wurde langsam auf 110 °C erwärmt, sodass das Serinol geschmolzen ist. Der Ansatz wurde für 10 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Temperatur langsam auf 160 °C erhöht und das Reaktionsgemisch unter Rückfluss gehalten, bis die theoretisch errechnete Wassermenge abgeschieden wurde. Das IR-Spektrum sowie die Abscheidung von nur 45% der theoretischen Wassermenge lassen den Schluss zu, dass lediglich der erste Reaktionsschritt der Amidbildung abgelaufen ist und der Ringschluss zum Oxazolin nicht erfolgte. Auch nach Temperaturerhöhung auf 200 °C sowie einer Vakuumdestillation konnte der Ringschluss zum Oxazolin nicht nachgewiesen werden. Das IR-Spektrum des Amid-Zwischenproduktes ist nachfolgend dargestellt:



Anhang Abb. 10: IR-Spektrum (2-Methyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl)methanol (Serinol-Oxazolin) **5** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3400 (OH Val.), 3250 (NH Str.), 2966 (CH_3 Str.), 2928 (CH_2 Str.), 2889 (CH_3 Str.), 1660 ($\text{C}=\text{O}$ Str.), 1525 Amid II (NH-COO und NH Biege.), 1460 (CH_2 Def., C-N Def.), 1240 Amid II (C-N Def.), 1052 ($=\text{C}-\text{N}-\text{C}$, C-OH, C-O Val.)

Struktur 7: Isobuttersäure-Oxazolin-HDI-Trimer-Addukt (Isobuttersäure-Oxazolin-Trimer)



Anhang Abb. 11: Trimerisierung des Isobuttersäure-Oxazolins **2** mit HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600 zu Isobuttersäure-Oxazolin-Trimer **7**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Isobuttersäure-Oxazolin **2**: OH-Äquivalentgewicht $\hat{=}$ Molekulargewicht = 157,21 g/mol OH

Somit waren 1,16 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g Isobuttersäure-Oxazolin **2** für die äquimolare Umsetzung zum cyclischen Isobuttersäure-Oxazolin-Trimer nötig. Die Reaktion erfolgte 75 %ig in Methylethylketon (MEK). Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

13,83 g Isobuttersäure-Oxazolin **2**

16,34 g Methylethylketon

19,50 g Desmodur[®] ultra N 3600

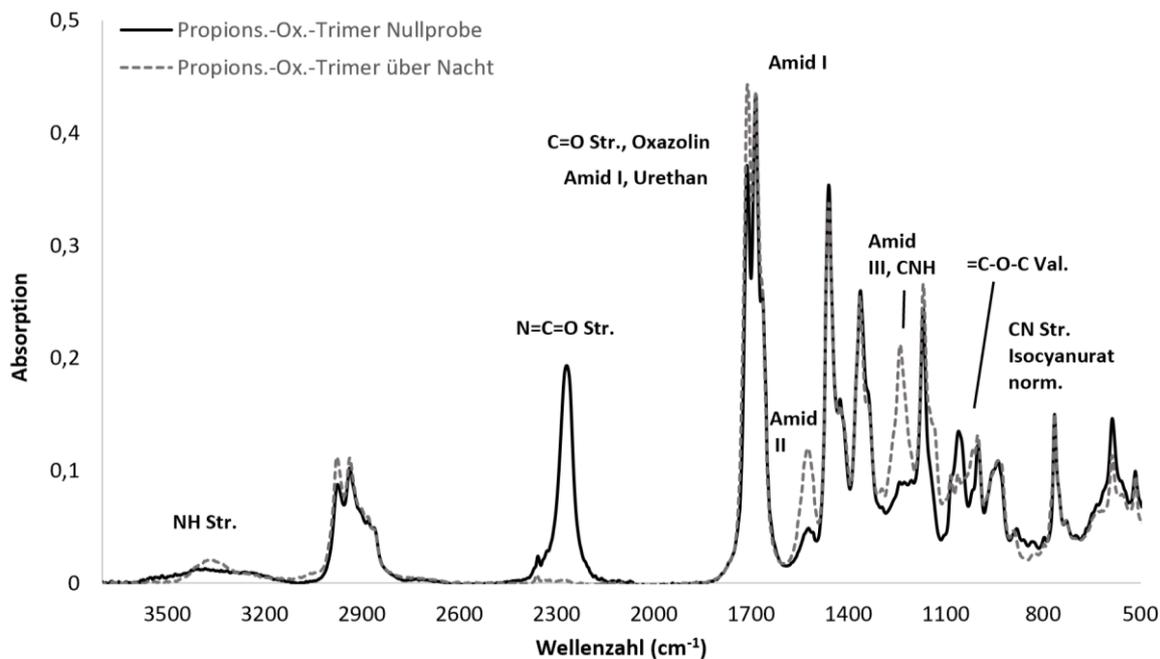
0,33 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

50,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden das Lösemittel und das Isobuttersäure-Oxazolin **2** eingewogen. Danach wurde das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug etwa 10 Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehen der Urethanbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) wurde mit geringen Mengen Methanol gequenchet. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel gelagert.

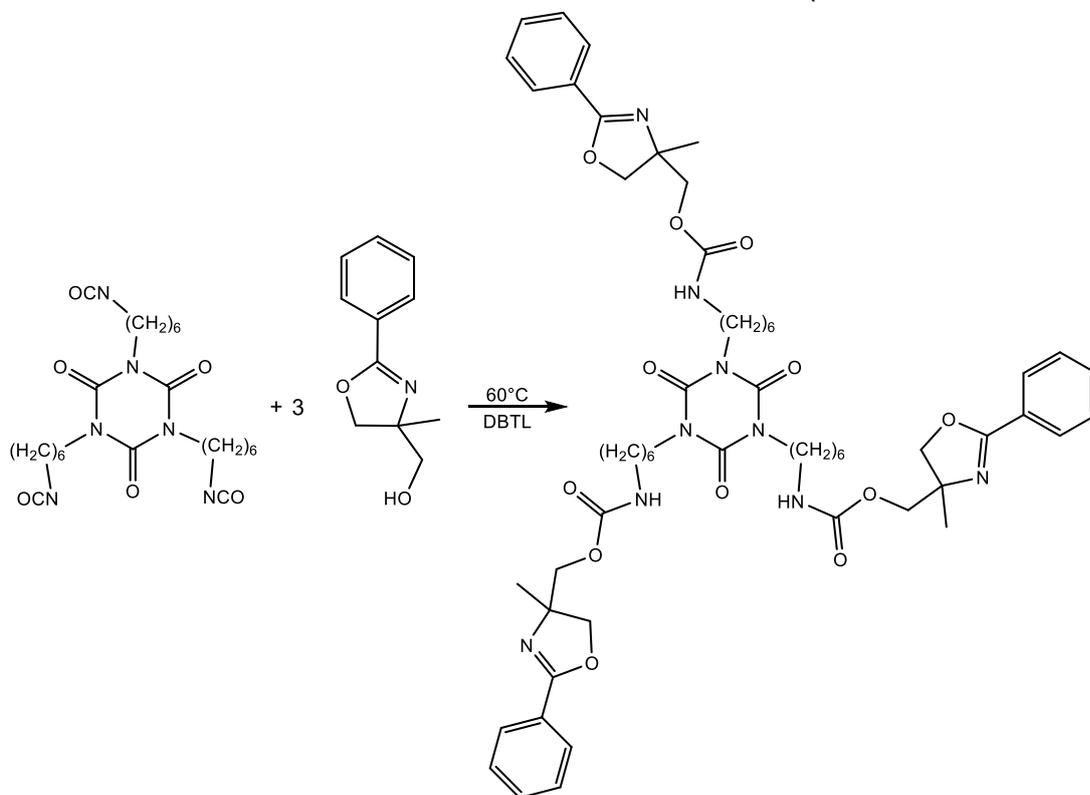
Charakterisierung:



Anhang Abb. 12: IR-Spektrum von Isobuttersäure-Oxazolin-Trimer **7** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3372 (NH-COO und NH Str.), 2971 (CH_3 Str.), 2935 (CH_2 Str.), 2880 (CH_3 Str.), 2277 (N=C=O Str.), 1710 Amid I (C=O, Urethan), 1688 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1530 (NH-COO und NH Biege.), 1460 (CH_3 Def. asym.), 1365 (CH_2 Tw.), 1242 (C-O-C, Urethan), 1020 (=C-O-C Val.), 764 (C-N Str., Isocyanurat, norm.) [133, 175, 176].

Struktur **8**: Benzoessäure-Oxazolin-HDI-Trimer-Addukt (Benzoessäure-Ox.-Trimer)



Anhang Abb. 13: Trimerisierung des Benzoessäure-Oxazolins **3** mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu Benzoessäure-Oxazolin-Trimer **8**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Benzoessäure-Oxazolin **3**: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 191,23 g/mol OH

Somit waren 1,00 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 0,95 g Benzoessäure-Oxazolin **3** für die äquimolare Umsetzung zum cyclischen Benzoessäure-Oxazolin-Trimer nötig. Die Reaktion erfolgte 75 %ig in Methylethylketon (MEK). Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

16,24 g Benzoessäure-Oxazolin **3**

16,34 g Methylethylketon

17,09 g Desmodur[®] ultra N 3600

0,33 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

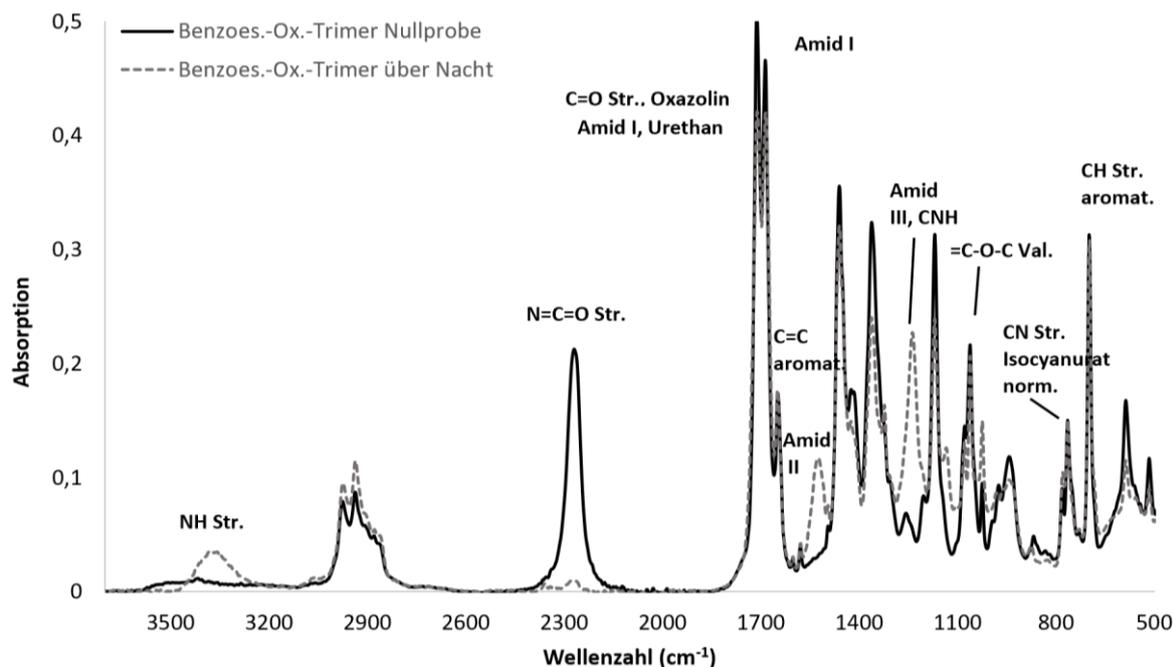
50,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden das Lösemittel das Benzoessäure-Oxazolin **3** eingewogen und das Benzoessäure-Oxazolin **3** unter Rühren gelöst. Danach wurde das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet wird, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug etwa 12 Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehen der Urethan- und Amidbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) wurde mit geringen Mengen Methanol gequenchet.

Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel bis zur Verwendung gelagert.

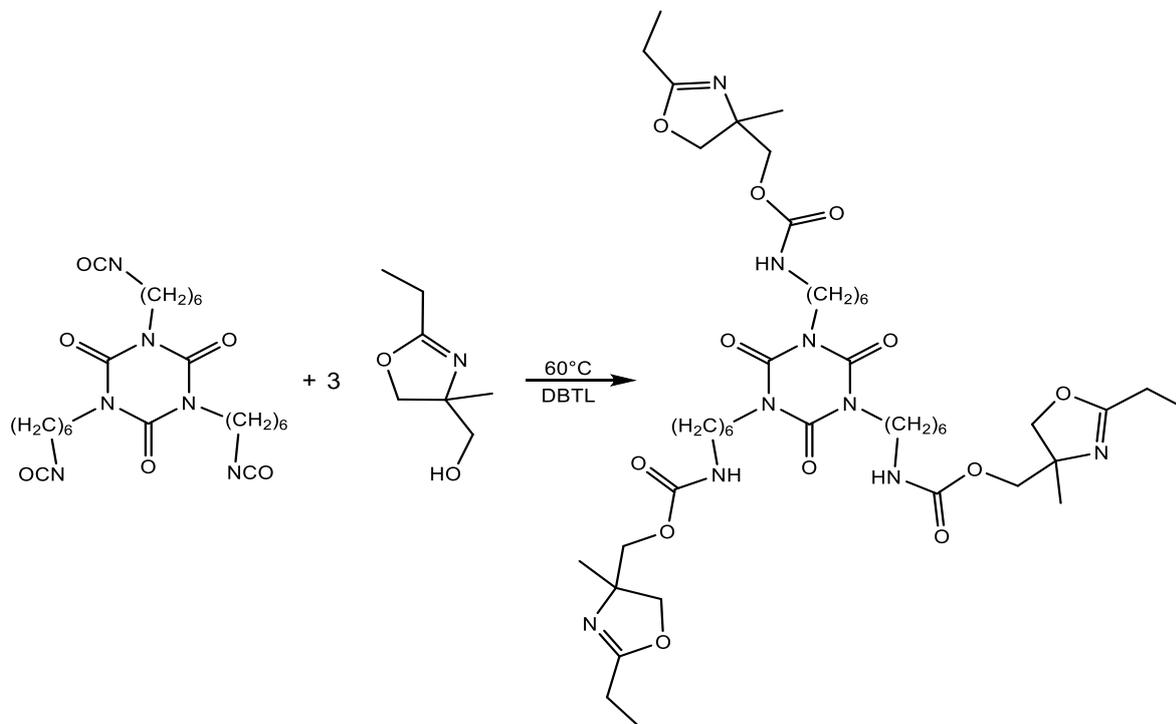
Charakterisierung:



Anhang Abb. 14: IR-Spektrum von Benzoesäure-Oxazolin-Trimer **8** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3380 (NH-COO und NH Str.), 2977 (CH_3 Str.), 2933 (CH_2 Str.), 2880 (CH_3 Str.), 2275 (N=C=O Str.), 1714 Amid I (C=O, Urethan), 1688 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1650, 1577 (C=C conj. aromat.), 1530 (NH-COO und NH Biege.), 1460 (CH_3 Def. asym.), 1242 (C-O-C, Urethan), 1061 (=C-O-C Val.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.), 700 (CH aromat. Wag.) [133, 175, 176].

Struktur 9: Propionsäure-Oxazolin-HDI-Trimer-Addukt (Propionsäure-Ox.-Trimer)



Anhang Abb. 15: Trimerisierung des Propionsäure-Oxazolins **4** mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu Propionsäure-Oxazolin-Trimer **9**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Propionsäure-Oxazolin **4**: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 143,18 g/mol OH

Somit waren 1,28 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 Propionsäure-Oxazolin **4** für die äquimolare Umsetzung zum cyclischen Propionsäure-Oxazolin-Trimer **9** nötig. Die Reaktion erfolgte 75 %ig in Methylethylketon (MEK). Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

18,72 g Propionsäure-Oxazolin **4**

16,74 g Methylethylketon

14,21 g Desmodur[®] ultra N 3600

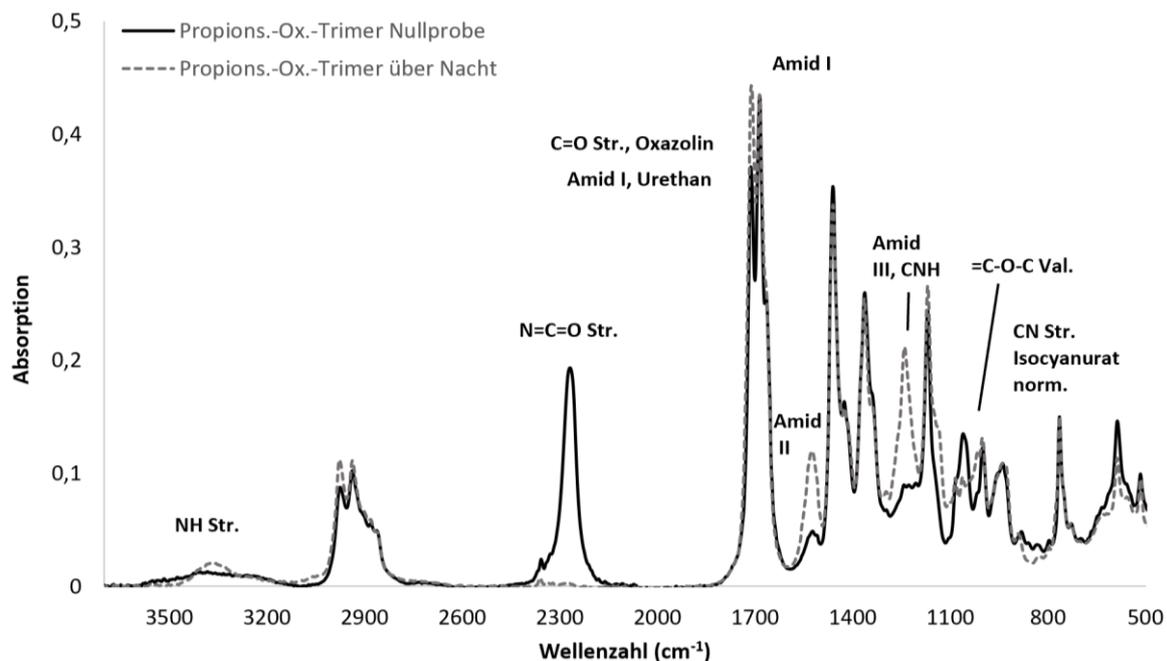
0,33 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

50,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden das Lösemittel und das Propionsäure-Oxazolin **4** eingewogen. Danach wurde das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 10 Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehen der Urethanbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) wurde mit geringen Mengen Methanol gequenchet. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel bis zur Verwendung gelagert.

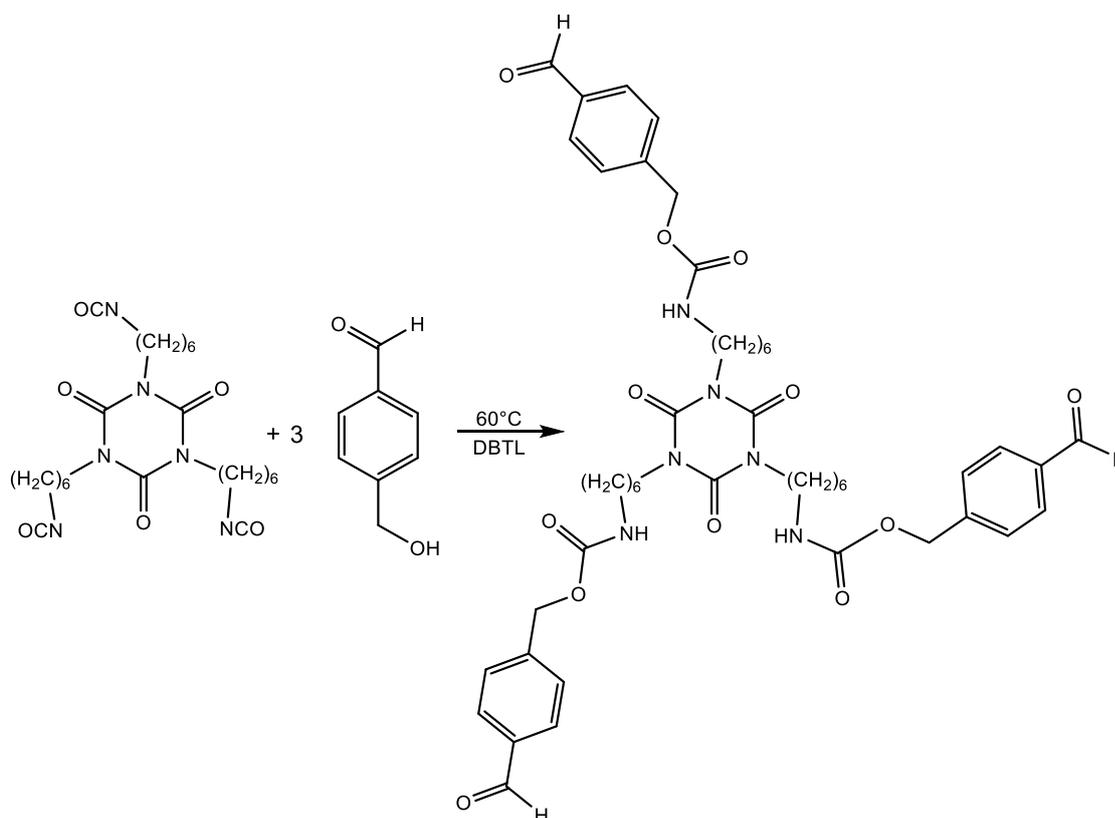
Charakterisierung:



Anhang Abb. 16: IR-Spektrum von Propionsäure-Oxazolin-Trimer **9** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3370 (NH-COO und NH Str.), 2979 (CH_3 Str.), 2943 (CH_2 Str.), 2880 (CH_3 Str.), 2274 (N=C=O Str.), 1712 Amid I (C=O, Urethan), 1688 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1535 (NH-COO und NH Biege.), 1460 (CH_3 Def. asym.), 1365 (CH_2 Tw.), 1244 (C-O-C, Urethan), 1045 (=C-O-C Val.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.) [133, 175, 176].

Struktur 13: 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd-HDI-Trimer-Addukt (HMBA-Trimer)



Anhang Abb. 17: Trimerisierung von HMBA **10** mit HDI-Trimer N 3600 zu HMBA-Trimer **13**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 136,05 g/mol OH

Somit waren 1,34 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd **10** für die äquimolare Umsetzung zum HMBA-Trimer **13** nötig. Die Reaktion erfolgte 50 %ig in Lösemittel. Als Lösemittel eigneten sich Ketone, Ester und Dimethylsulfoxid. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-DBTL-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

10,69 g 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd

24,74 g Dimethylsulfoxid wasserfrei

14,32 g Desmodur[®] ultra N 3600

0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

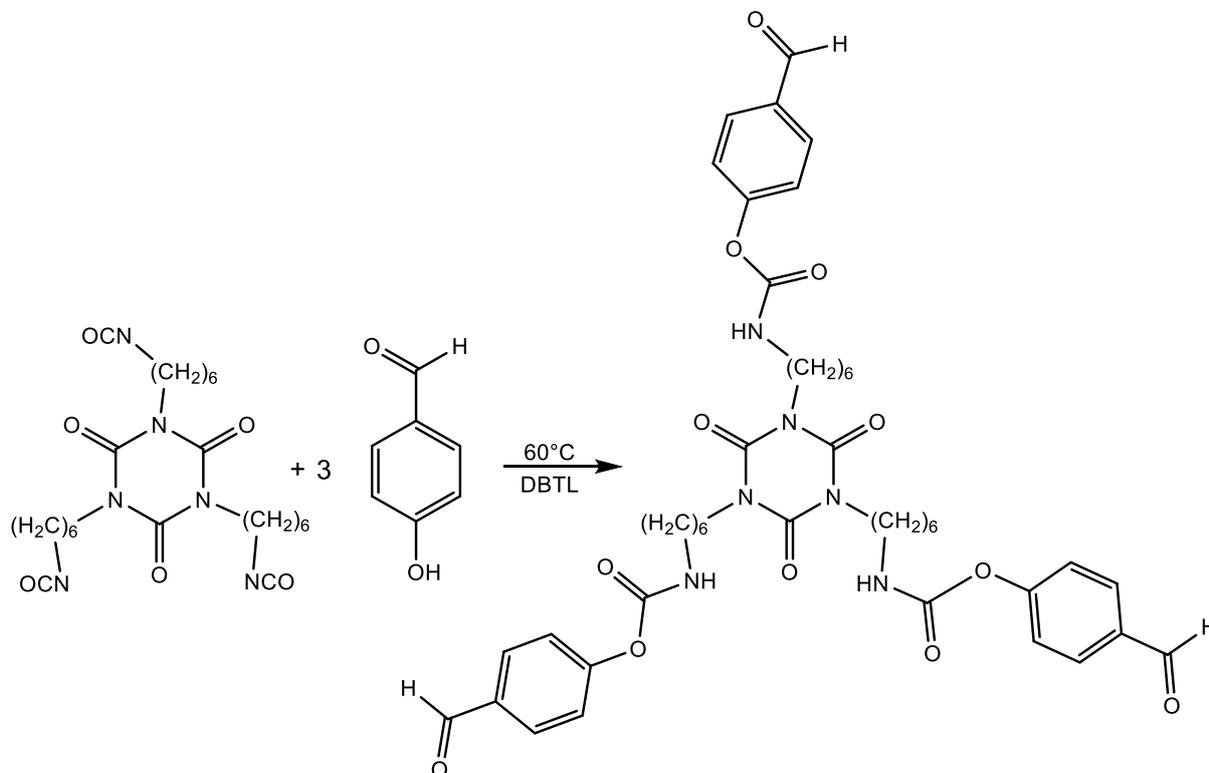
50,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd **10** und das Lösemittel bei Raumtemperatur eingewogen und das HMBA unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Lösen wird das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet wurde, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug je nach Lösemittel zwei bis sechs Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehung der Urethan- und Amidbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) wurde mit geringen Mengen Ethanol gequenchet. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel gelagert. Die Charakterisierung des HMBA-Trimers **13** erfolgte mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 1,26 (4H, m, **24**, **25**); 1,38 (2H, m, **26**); 1,52 (2H, m, **23**); 2,97 (2H, q, $J = 6,5$ Hz, **27**); 3,71 (2H, t, $J = 6,8$ Hz, **8**); 5,14 (2H, s, **12**); 7,34 (1H, tt, $J = 5,7$ Hz, **9**); 7,56 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, **15**, **19**); 7,90 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, **16**, **18**); 10,0 (1H, s, **12**)

Struktur 14: 4-Hydroxybenzaldehyd-HDI-Trimer-Addukt (HBA-Trimer)



Anhang Abb. 20: Trimerisierung von HBA mit HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 zu HBA-Trimer **14**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethyldiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 122,12 g/mol OH

Somit waren 1,50 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g 4-Hydroxybenzaldehyd für die äquimolare Umsetzung zum HBA-Trimer **14** nötig. Die Reaktion erfolgte 50 %ig in Lösemittel. Als Lösemittel eignen sich Ketone, Ester und Dimethylsulfoxid. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

10,00 g 4-Hydroxybenzaldehyd

24,75 g Dimethylsulfoxid wasserfrei

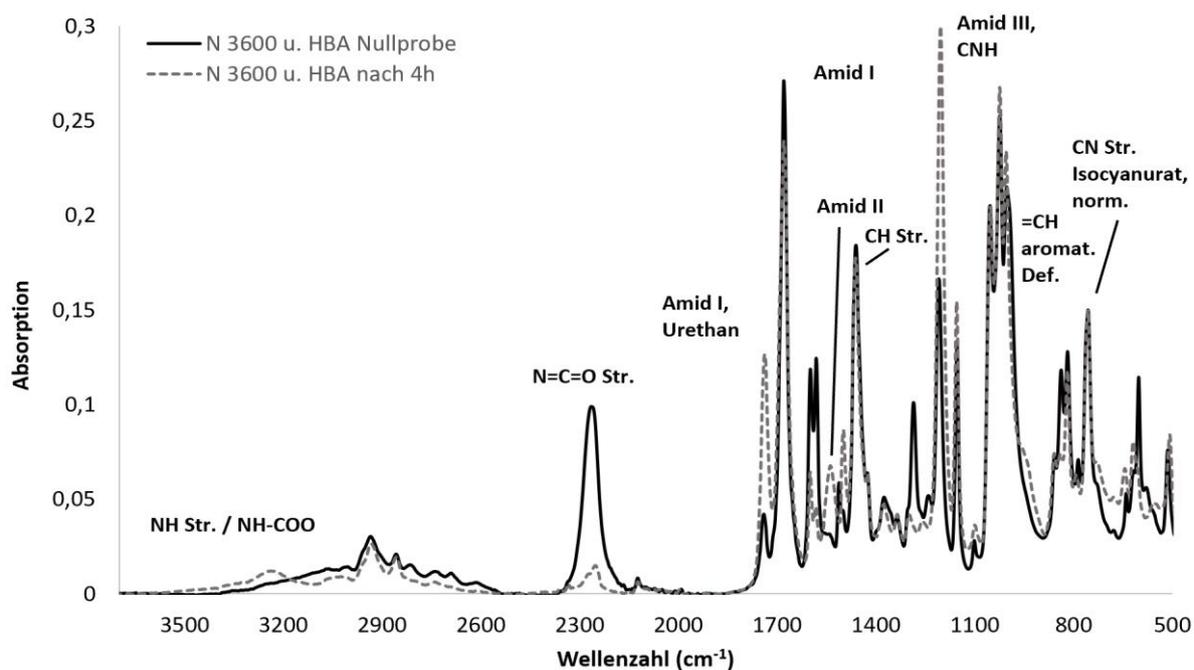
15,00 g Desmodur[®] ultra N 3600

0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

50,00 g

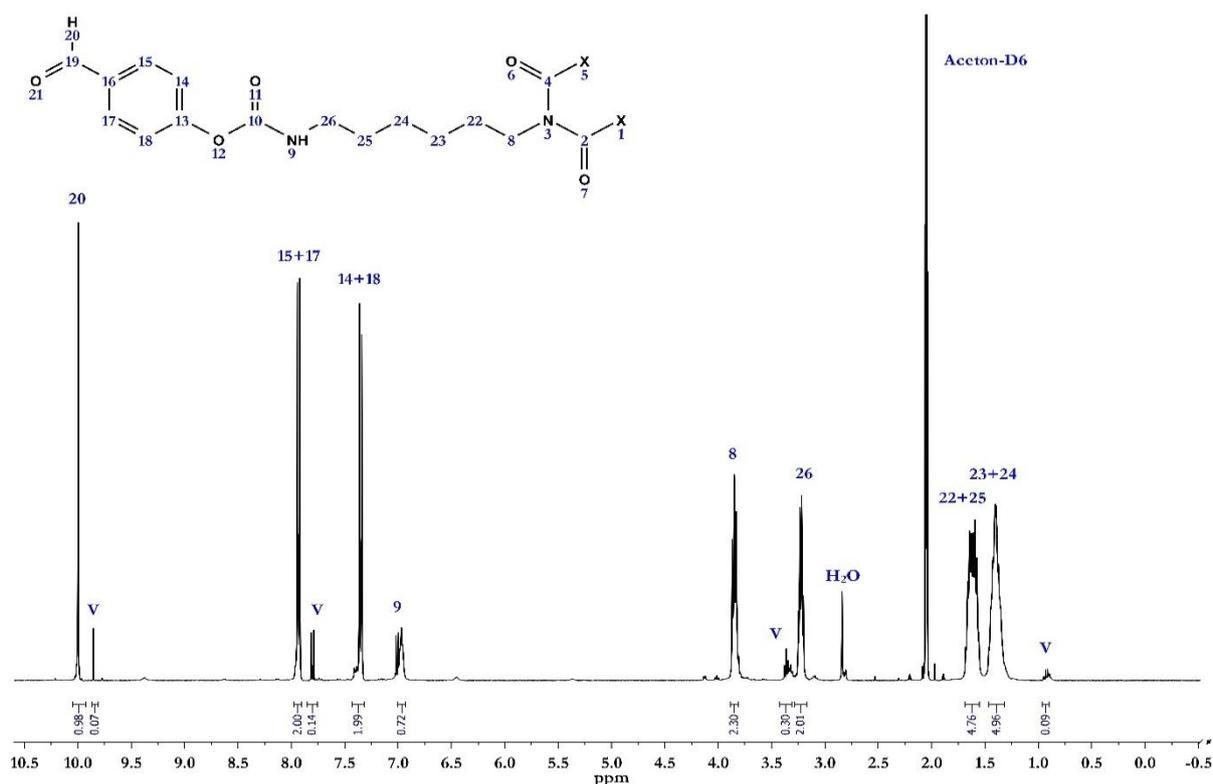
Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden 4-Hydroxybenzaldehyd und das Lösemittel bei Raumtemperatur eingewogen und das 4-Hydroxybenzaldehyd unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Lösen wird das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinn-dilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Anschließend wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug je nach Lösemittel zwei bis sechs Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehung der Urethan- und Amidbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) wurde mit geringen Mengen Ethanol gequenchet. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel gelagert. Die Charakterisierung des HBA-Trimers **14** erfolgte mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie.



Anhang Abb. 21: IR-Spektrum von HBA-Trimer **14** von 3700-500 cm⁻¹

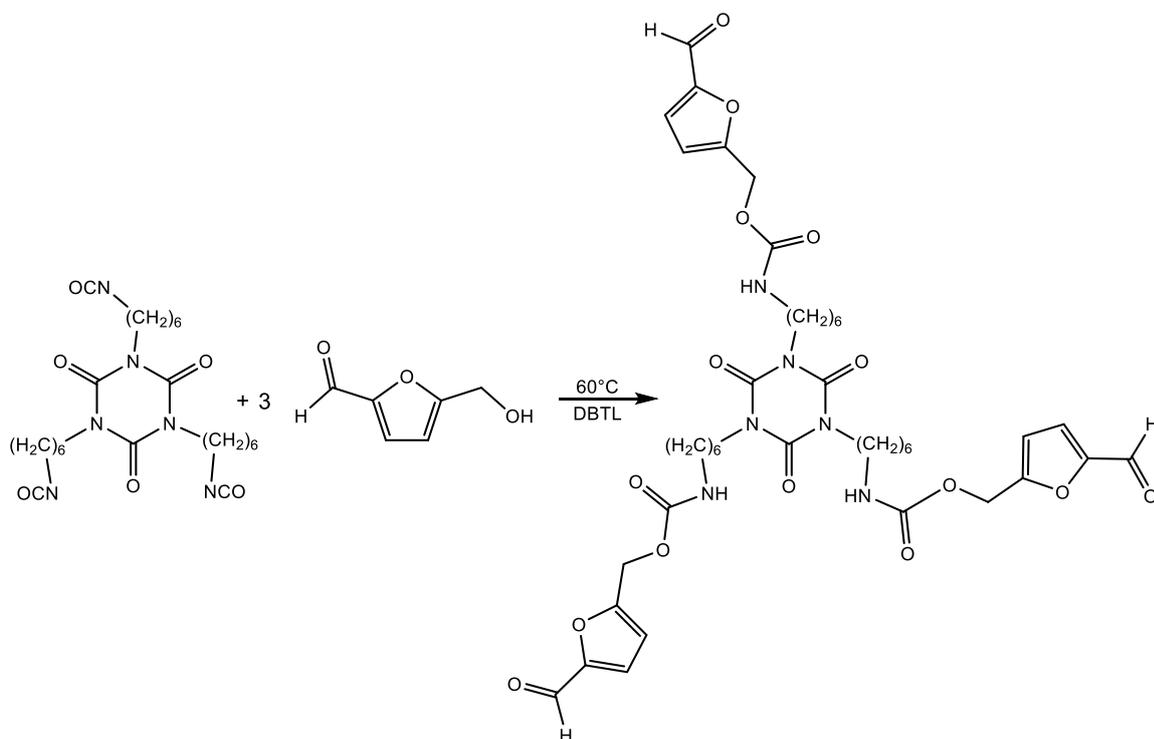
IR (Resonanz in [cm⁻¹] und Typ): 3300 (NH-COO und NH Str.), 2937 (CH₂ Str.), 2860 (CH_x Str.), 2260 (N=C=O Val.), 1740 Amid I (C=O, Urethan), 1680 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1599, 1581 (C=C conj. aromat.), 1535 (NH-COO und NH Biege.), 1462 (CH₂ Def.), 1285 (OH Def.), 1205 Amid V (=C-O-C, Urethan), 1155, 1100 (C-O-C Val.), 759 (C-N Str., Isocyanurat, norm.) [133, 176, 181].



Anhang Abb. 22: ¹H-NMR-Spektrum von 4-Hydroxybenzaldehyd-Trimer (HBA-Trimer) **14**

¹H-NMR: (400 MHz, Aceton, δ in ppm): 1,40 (4H, m, **23**, **24**); 1,55-1,69 (4H, m, $J = 7,4$ Hz, **22**, **25**); 3,23 (2H, q, $J = 6,0$ Hz, **26**); 3,85 (2H, t, $J = 6,0$ Hz, **8**); 6,93 (1H, t, $J = 6,0$ Hz, **9**); 7,37 (2H, d, $J = 9,7$ Hz, **14**, **18**); 7,93 (2H, dd, $J = 9,2$ Hz, **15**, **17**); 10,0 (1H, s, **20**)

Struktur **15**: 5-Hydroxymethylfurfural-HDI-Trimer-Addukt (HMF-Trimer)



Anhang Abb. 23: Trimerisierung von HMF mit HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600 zu HMF-Trimer **15**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur® ultra N 3600 vorlag.

Desmodur® ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

5-Hydroxymethylfurfural: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 122,12 g/mol OH

Somit waren 1,45 g Desmodur® ultra N 3600 und 1,00 g 5-Hydroxymethylfurfural für die äquimolare Umsetzung zum HMF-Trimer **15** nötig. Die Reaktion erfolgte 50 %ig in Lösemittel. Als Lösemittel eigneten sich Ketone, Ester und Dimethylsulfoxid. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

10,16 g 5-Hydroxymethylfurfural (gereinigt)

24,87 g Dimethylsulfoxid wasserfrei

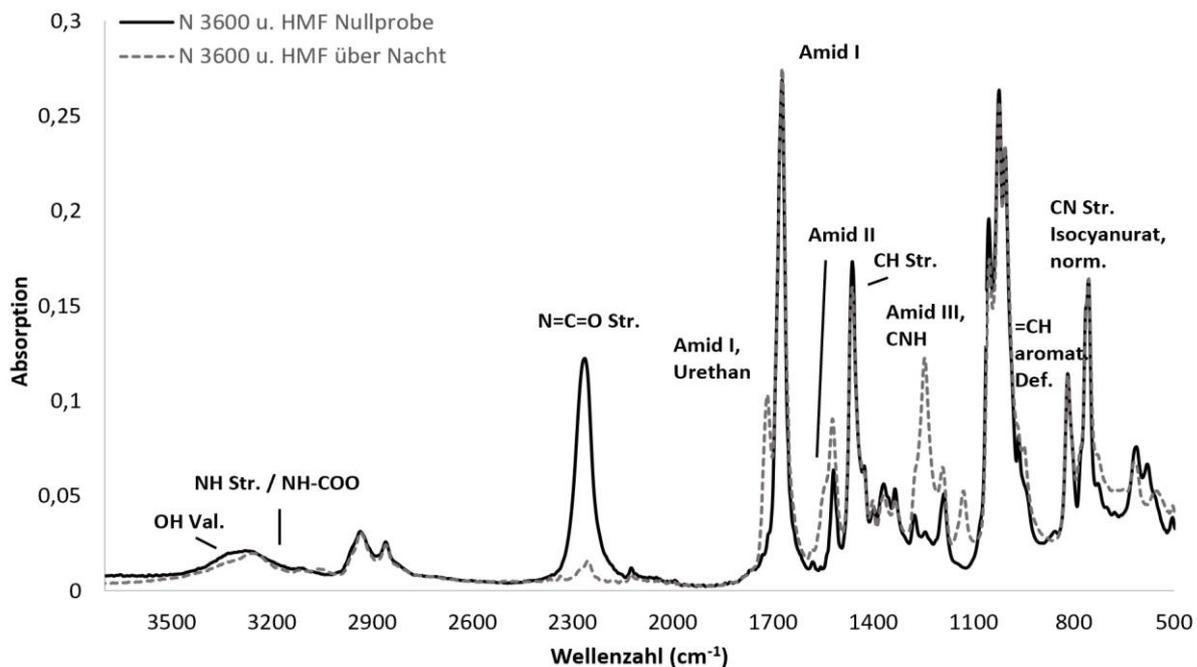
14,72 g Desmodur® ultra N 3600

0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

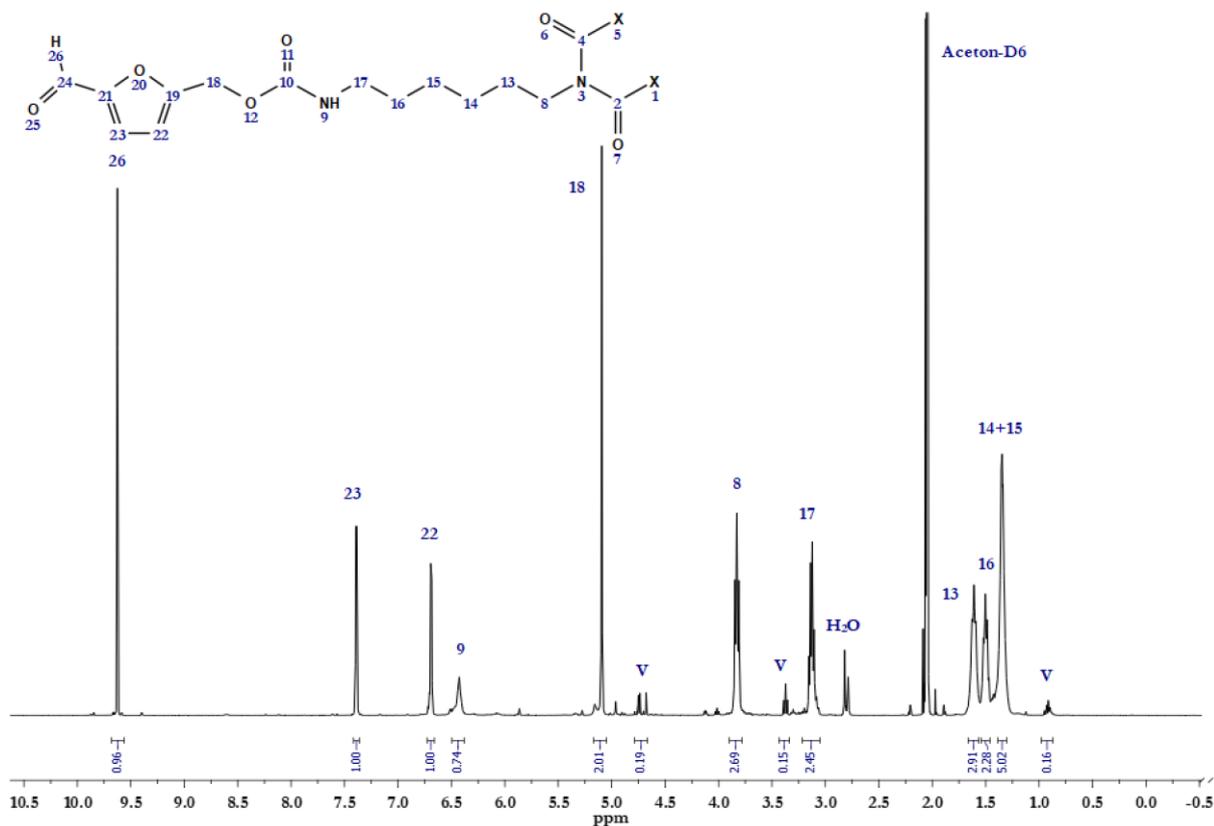
50,00 g

Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden 5-Hydroxymethylfurfural und das Lösemittel bei Raumtemperatur eingewogen und das HMF unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Lösen wurde das Desmodur® ultra N 3600 hinzugegeben und dieses ebenfalls unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug je nach Lösemittel zwei bis sechs Stunden, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehung der Urethan- und Amidbanden) statt. Bei Bedarf (NCO-Gehalt <2 %) wurde mit geringen Mengen Ethanol gequenchet. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel gelagert. Die Charakterisierung des HMF-Trimers **15** erfolgte mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie.

Anhang Abb. 24: IR-Spektrum von HMF-Trimer **15** von 3700-500 cm^{-1}

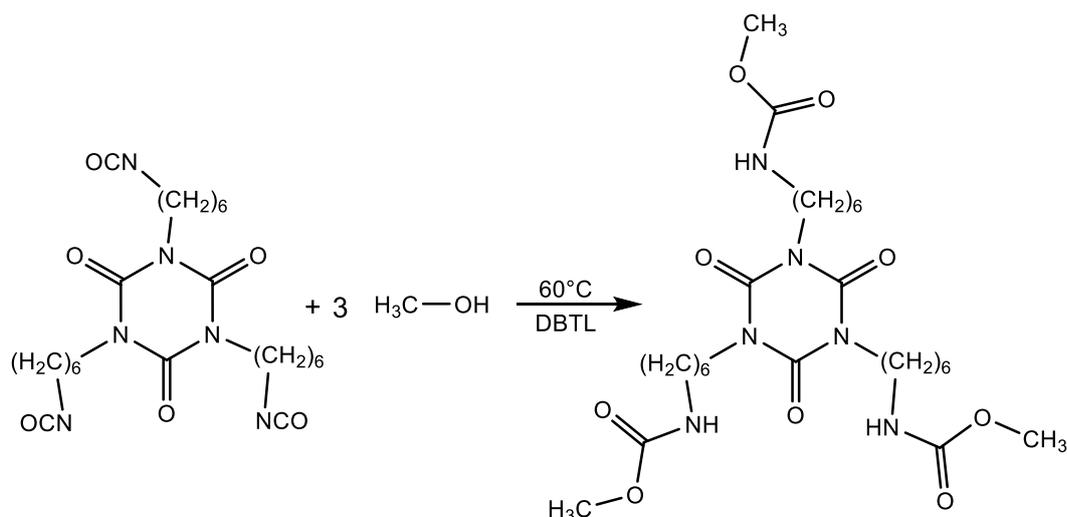
IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3360 (OH Val.), 3200 (NH-COO und NH Str.), 2940 (CH_2 Str.), 2280 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ Val.), 1720 Amid I ($\text{C}=\text{O}$, Urethan), 1670 Amid II ($\text{C}=\text{O}$, Urethan, Isocyanurat), 1555 (NH-COO und NH Biege.), 1463 (CH_2 Def.), 1250 ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$, Urethan), 1150, 1115 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Val.), 940 (CH arom.), (765 ($\text{C}-\text{N}$ Str., Isocyanurat, norm.).

Anhang Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum des HMF-Trimers **15**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton, δ in ppm): 1,35 (4H, m, $J = 3,8$ Hz, **14**, **15**); 1,55 (2H, m, $J = 7,0$ Hz, **16**); 1,65 (2H, m, $J = 7,6$ Hz, **13**); 3,12 (2H, q, $J = 6,1$ Hz, **17**); 3,87 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, **8**); 5,09 (2H, s, **18**); 6,43 (1H, t, **9**); 6,70 (1H, s, **22**); 7,39 (1H, s, **23**); 9,63 (1H, s, **26**)

Struktur 16: Methanol-HDI-Trimer-Addukt (Methanol-Trimer)

Anmerkung: Das Methanol-Trimer **16** wurde als NMR-Referenzprodukt synthetisiert, um die Effekte des Desmodur[®] ultra N 3600, welches synthesebedingt kein reines HDI-Trimer darstellt, auf die Peakverhältnisse zu verdeutlichen, sodass Signale der anderen trimerisierten Aldehyde valide zugeordnet werden können.



Anhang Abb. 26: Trimerisierung von Methanol mit HDI-Trimer N 3600 zu MeOH-Trimer **16**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Methanol: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 32,04 g/mol OH

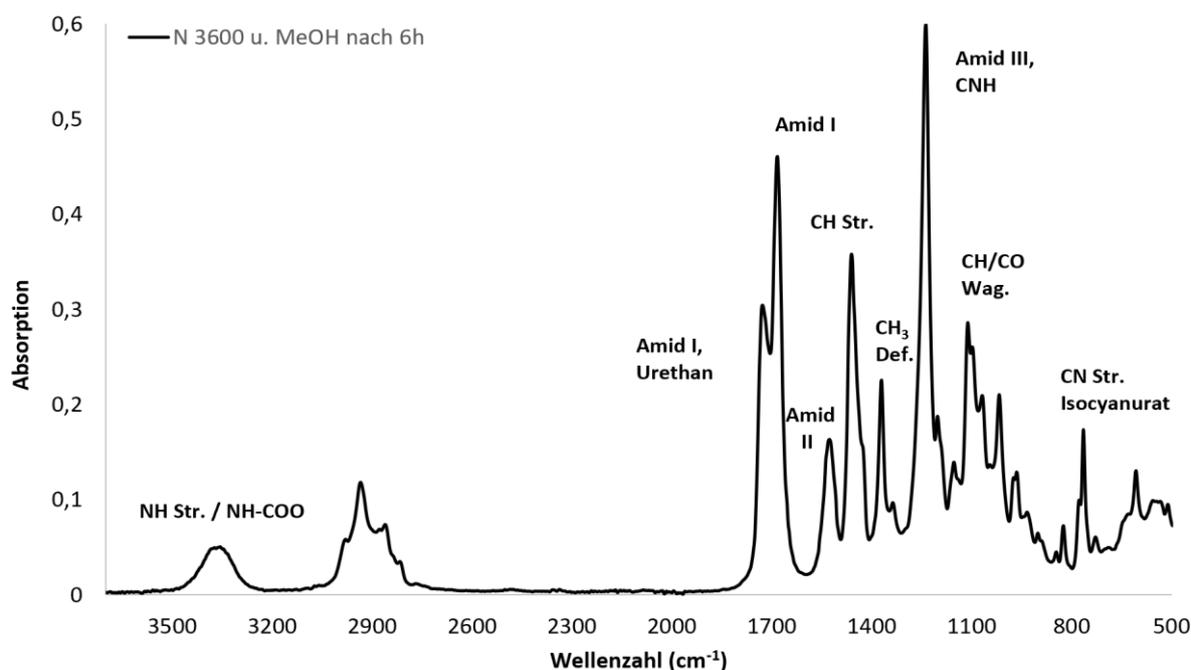
Somit waren 5,70 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g Methanol für die äquimolare Umsetzung zum Methanol-Trimer **16** nötig. Die Reaktion erfolgte 50 %ig in Lösemittel. Als Lösemittel eignen sich Ketone, Ester und DMSO. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-DBTL-Lösung (in BuAc) pro Gramm Festsubstanz. Methanol wurde im 1,5-fachen Überschuss eingesetzt.

Beispielansatz:

3,73 g Methanol
 24,75 g Dimethylsulfoxid wasserfrei
 21,27 g Desmodur[®] ultra N 3600
 0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)
 50,00 g

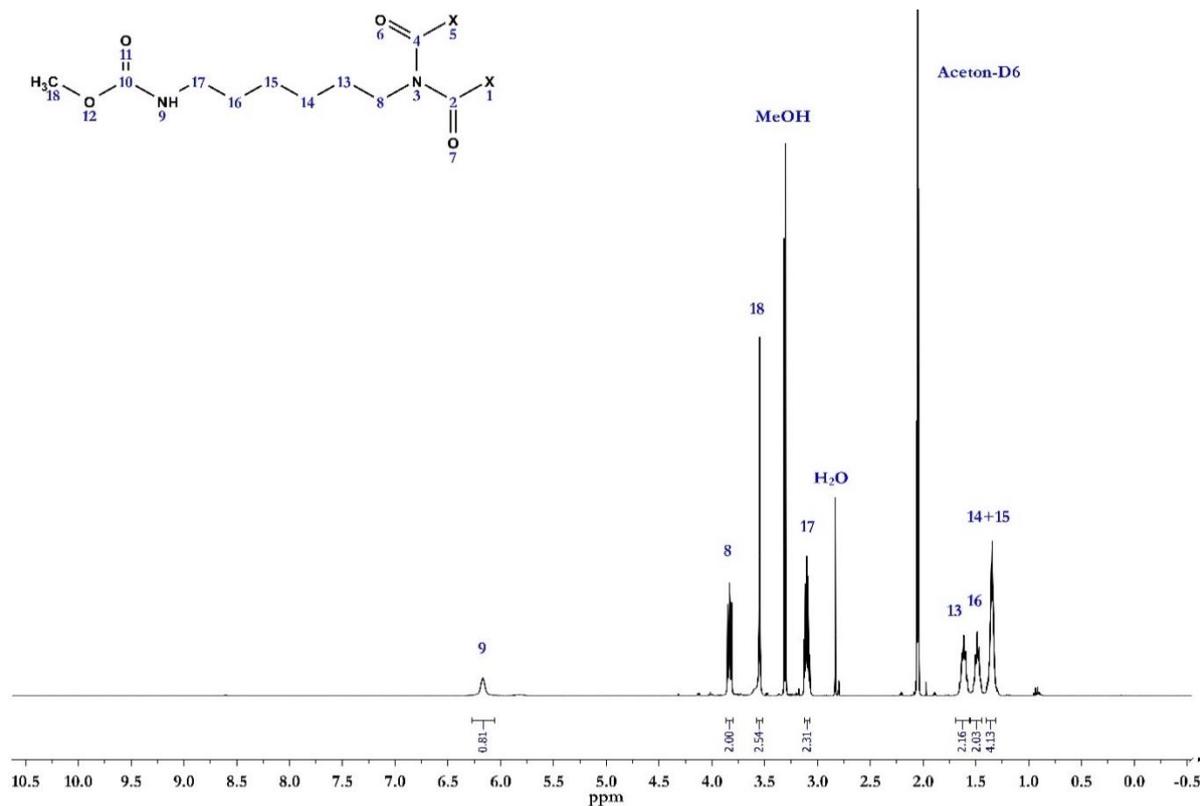
Reaktionsdurchführung:

In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden das Lösemittel und Methanol eingewogen. Danach wurde das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Anschließend wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 40 °C erwärmt. Die Reaktionszeit betrug je nach Lösemittel nur wenige Minuten, die Umsatzkontrolle fand mittels IR-Spektroskopie (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehung der Urethan- und Amidbanden) statt. Nach vollständiger Umsetzung des Isocyanates wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und kühl sowie dunkel gelagert. Die Charakterisierung des MeOH-Trimers **16** erfolgte mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie.



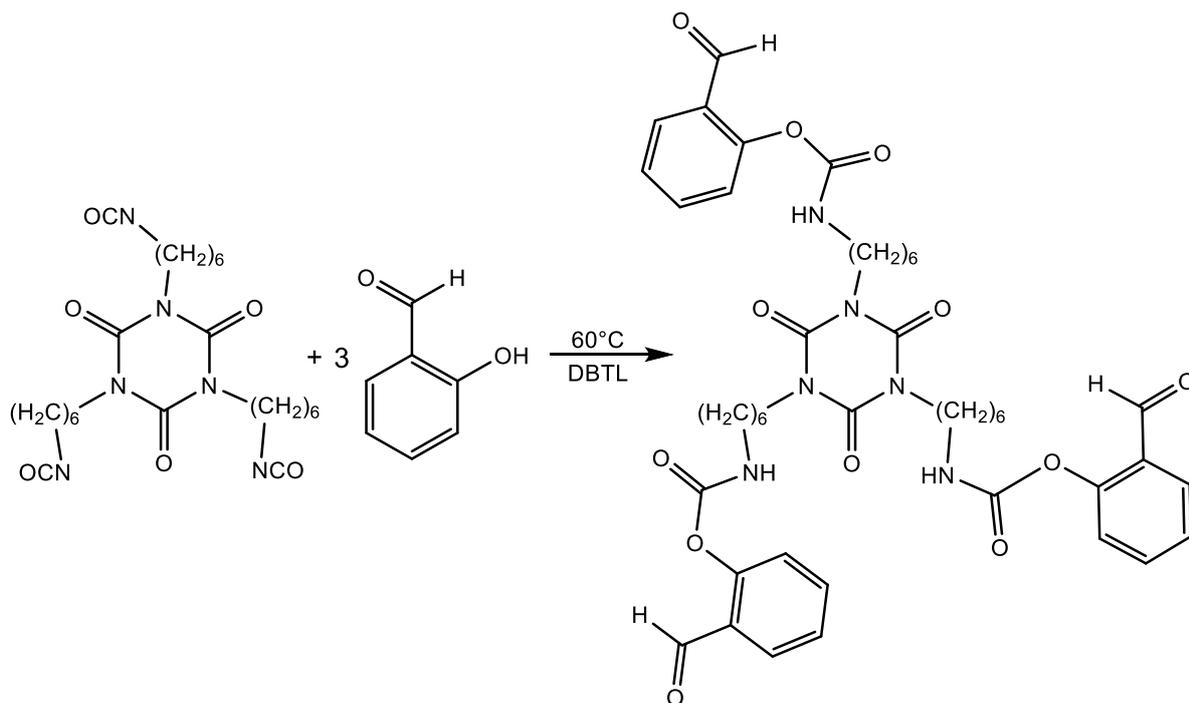
Anhang Abb. 27: IR-Spektrum von MeOH-Trimer **16** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3340 (NH-COO und NH Str.), 2930 (CH_2 Str.), 2860 (CH_x Str.), 1727 Amid I (C=O, Urethan), 1685 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1520 (NH-COO und NH Biege.), 1460 (CH_2 Def., C-N Def.), 1370 (C- CH_3 Biege.), 1110 (C-O-C Val.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.)

Anhang Abb. 28: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methanol-Trimers (MeOH-Trimer) **16**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton, δ in ppm): 1,35 (4H, m, **14**, **15**); 1,38 (2H, qi, $J = 6,9$ Hz, **16**); 1,60 (2H, qi, $J = 7,5$ Hz, **13**); 3,10 (2H, q, $J = 6,3$ Hz, **17**); 3,55 (3H, s, **18**); 3,83 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, **8**); 6,17 (1H, t, **9**)

Struktur **17**: 2-Hydroxybenzaldehyd-HDI-Trimer-Addukt (Salicylaldehyd-Trimer)

Anhang Abb. 29: Trimerisierung von Salicylaldehyd mit HDI-Trimer N 3600 zu SA-Trimer **17**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Produkt Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Salicylaldehyd: OH-Äquivalentgewicht $\hat{=}$ Molekulargewicht = 122,12 g/mol OH

Somit waren 1,50 g Desmodur[®] ultra N 3600 und 1,00 g 2-Hydroxybenzaldehyd für die äquimolare Umsetzung zum Salicylaldehyd-Trimer **17** nötig. Die Reaktion erfolgt 50 %ig in Lösemittel. Als Lösemittel eignen sich Ketone, Ester und Dimethylsulfoxid. Die Katalyse erfolgte mit 0,01 g einer 0,1 %igen-Dibutylzinndilaurat-Lösung (in Butylacetat) pro Gramm Festsubstanz.

Beispielansatz:

10,00 g 2-Hydroxybenzaldehyd

24,75 g Dimethylsulfoxid wasserfrei

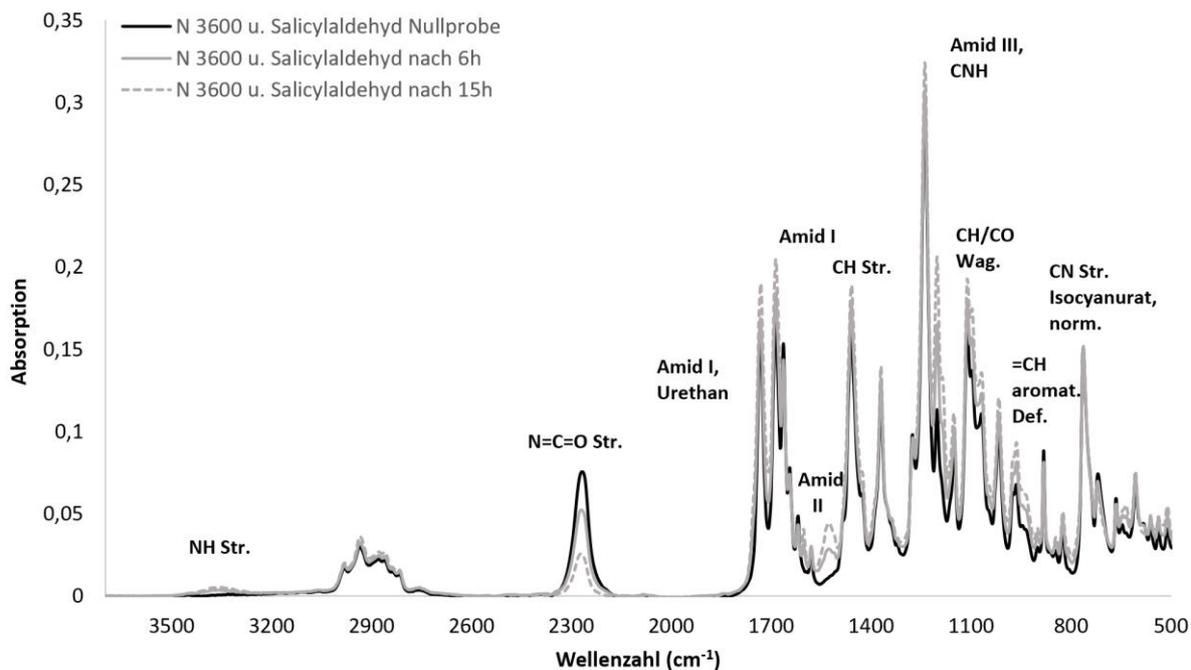
15,00 g Desmodur[®] ultra N 3600

0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat)

50,00 g

Reaktionsdurchführung:

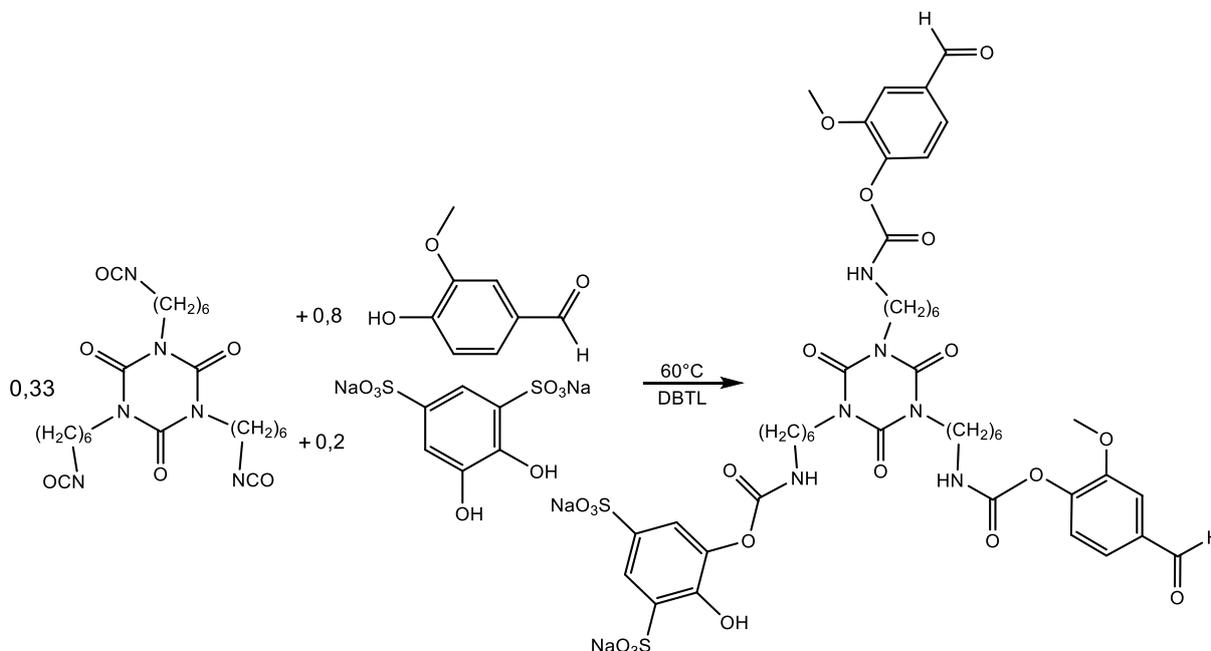
In einen Zweihalskolben mit Kühler wurden 2-Hydroxybenzaldehyd und das Lösemittel bei Raumtemperatur eingewogen und das Salicylaldehyd unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Lösen wurde das Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben und die Edukte unter Rühren homogenisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde mittels Stickstoffgas, welches in die Probe eingeleitet worden ist, eine Inertgasatmosphäre geschaffen. Nach Zugabe der Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01 %ig in Butylacetat) wurde eine Probe für die IR-Nullprobenbestimmung abgenommen. Nun wurde die Probe unter stetigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Nach etwa 15 Stunden Reaktionszeit konnte mittels IR-Spektroskopie lediglich ein Umsatz von 50% nachgewiesen werden (Abnahme der Isocyanatbande und Entstehung der Urethan- und Amidbanden). Aufgrund der weniger reaktiven ortho-Position der Hydroxylgruppe ist eine nur unvollständige oder sehr lange Reaktionszeit im Vorfeld erwartet worden. Als Baustein für Vernetzungen ist das unvollständig trimerisierte Salicylaldehyd nicht geeignet, sodass der Ansatz verworfen wurde.



Anhang Abb. 30: IR-Spektrum von Salicylaldehyd-Trimer **17** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in [cm^{-1}] und Typ): 3250 (NH-COO und NH Str.), 2990 (CH_3 Str.), 2935 (CH_2 Str.), 2260 (N=C=O Val.), 1730 Amid I (C=O, Urethan), 1687 Amid II (C=O, Urethan, Isocyanurat), 1666, 1620 (C=C conj. aromat.), 1528 (NH-COO und NH Biege.), 1455 (CH_2 Def.), 1240 (=C-O-C, Urethan), 1150, 1115 (C-O-C Val.), 880 (=CH aromat. Def.), 765 (C-N Str., Isocyanurat, norm.)

Struktur **24**: Vanillin-Tiron-HDI-Trimer-Addukt (Vanillin-Tiron-Trimer)



Anhang Abb. 31: Umsetzung von Vanillin und Tiron mit HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600 zu Vanillin-Tiron-Trimer **24**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Desmodur® ultra N 3600 vorlag.

Desmodur® ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Vanillin: OH-Äquivalentgewicht \triangleq Molekulargewicht = 152,15 g/mol OH

Tiron (Dinatrium 4,5-Dihydroxybenzol-1,3-disulfonat Monohydrat): OH-Äquivalentgewicht \triangleq Molekulargewicht = 174,18 g/mol OH*

* Aufgrund der beiden Hydroxygruppen in 4,5-Stellung des Aromaten wurde angenommen, dass aus sterischen Gründen nur eine der beiden OH-Gruppen mit dem Isocyanat reagiert.

Die Ansatzberechnung erfolgte so, dass 80% der Isocyanatgruppen mit Vanillin umgesetzt werden und die verbleibenden 20% der Isocyanatgruppen mit Tiron umgesetzt werden konnten. Das Tiron wurde zum Entfernen von Kristallwasser vor Benutzung 24 Std. im Ofen bei 120 °C getrocknet.

Anhang Tab. 5: Ansatzberechnung zur Synthese von **24** aus HDI-Trimer, Vanillin und Tiron

	Desmodur® ultra N 3600	Vanillin	Tiron
Äquivalentgewicht (E_w) (g/mol _x)	182,6	152,15	174,18
Reaktionsverhältnis (RV)	1	0,8	0,2
$E_w \cdot RV$	182,60	121,72	62,84
Einwaage (g)	2,91	1,94	1,00

Somit waren 2,91 g Desmodur® ultra N 3600 (5,31 mmol) und 1,94 g Vanillin (12,75 mmol) notwendig, um 80% der NCO-Gruppen mit Vanillin umzusetzen. Die verbleibenden 20% NCO-Gruppen wurden mit 1,00 g Tiron (3,18 mmol) umgesetzt. Um in der Dispersion einen FK von 40% einzustellen, wurden 4,60 g DMSO (58,9 mmol) als Lösemittel für die Reaktion verwendet.

Beispielansatz:

1. Stufe:

2,91 g Desmodur® ultra N 3600

1,94 g Vanillin

4,60 g Dimethylsulfoxid wasserfrei

9,45 g

2. Stufe:

8,85 g Produkt der 1. Stufe

1,00 g Tiron

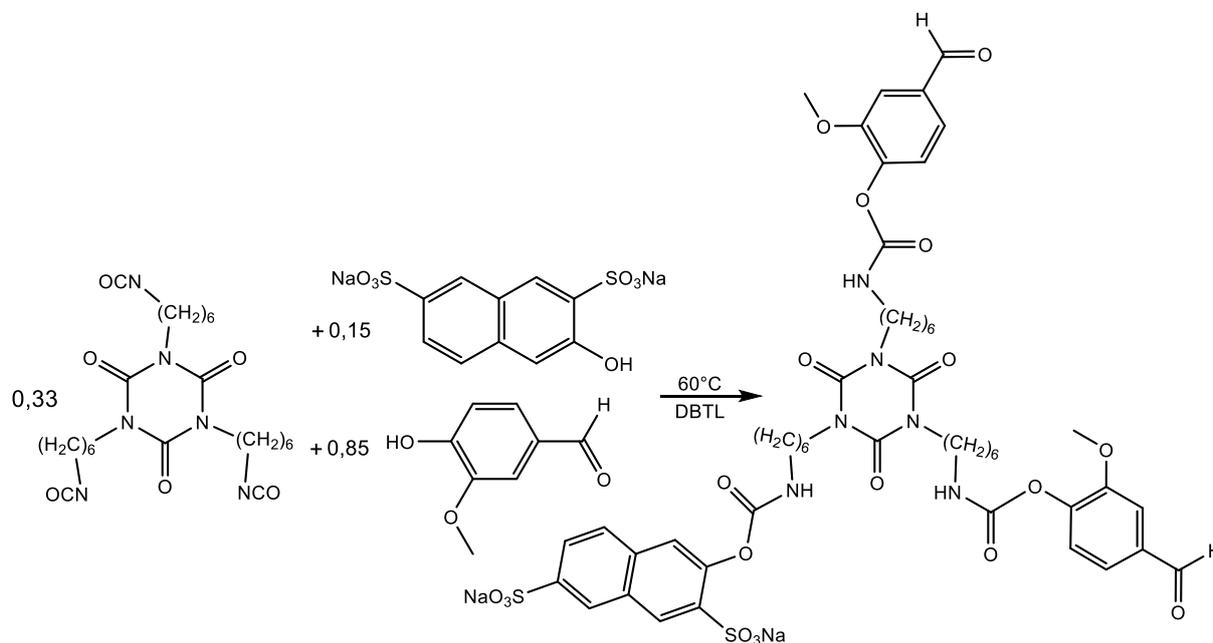
9,85 g

Neutralisation mit Triethylamin, Zugabe von Natriumhexadecylsulfat

Reaktionsdurchführung:

Die Synthese des Vanillin-Tiron-Trimers **24** ist ein dreistufiges Verfahren. Zunächst wurden 80 % der Isocyanatgruppen des HDI-Trimers Desmodur® ultra N 3600 an Vanillin gebunden. In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurde Vanillin in getrocknetem Dimethylsulfoxid gelöst. Dann wurde das HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600 hinzugegeben. Unter Rühren wurde mit einer Nadel Stickstoffgas in die Probe eingeleitet. Die Probe wird auf 60 °C erhitzt und 800 ppm Dibutylzinndilaurat (DBTL) zur Katalyse zugegeben. Der Umsatz wurde durch IR-Spektroskopie kontrolliert. Nach einer Reaktionszeit von 3-4 Stunden war das Vanillin an das HDI-Trimer gebunden und die verbleibenden 20 % Isocyanatgruppen wurden mit Tiron umgesetzt. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde die Temperatur auf 40 °C gesenkt und das Tiron unter Stickstoffatmosphäre unter kräftigem Rühren mit einem KPG-Rührer portionsweise zugegeben. IR-Messungen zeigten, dass bereits nach Zugabe von etwa 70% des Tiron keine Isocyanatbande mehr vorhanden war, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass im Mittel mehr als eine der OH-Gruppen reagierte. Diese These wurde durch die Tatsache gestützt, dass Teile des Produktes unlöslich geworden sind und gelierten. Eine Neutralisation mit Triethylamin bewirkte keine Besserung, sodass die Probe verworfen wurde.

Struktur 25: Vanillin-Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat-HDI-Trimer-Addukt (Vanillin-Na-HNDS-Trimer)



Anhang Abb. 32: Umsetzung von Vanillin und Na-HNDS mit HDI-Trimer Desmodur® ultra N 3600 zu Vanillin-Na-HNDS-Trimer **25**

Ansatzberechnung:

Die Ansatzberechnung erfolgte in Äquivalentgewichten, da das Hexamethylendiisocyanat-Trimer (HDI-Trimer) nicht in reiner Form in dem verwendeten Desmodur[®] ultra N 3600 vorlag.

Desmodur[®] ultra N 3600: Isocyanat-Äquivalentgewicht = 182,6 g/mol NCO

Vanillin: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 152,15 g/mol OH

Na-HNDS: OH-Äquivalentgewicht \cong Molekulargewicht = 174,18 g/mol OH

Die Ansatzberechnung erfolgte so, dass 85% der Isocyanatgruppen mit Vanillin umgesetzt werden und die verbleibenden 15% der Isocyanatgruppen mit Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat (Na-HNDS) umgesetzt werden konnten.

Anhang Tab. 6: Ansatzberechnung zur Synthese von **25** aus HDI-Trimer, Vanillin und Na-HNDS

	Desmodur[®] ultra N 3600	Vanillin	Na-HNDS
Äquivalentgewicht (E_w) (g/mol _x)	182,6	152,15	348,25
Reaktionsverhältnis (RV)	1	0,85	0,15
$E_w \cdot RV$	182,60	129,33	52,24
Einwaage (g)	3,49	2,04	1,00

Somit waren 3,50 g Desmodur[®] ultra N 3600 (6,39 mmol) und 2,48 g Vanillin (16,30 mmol) notwendig, um 85% der Isocyanatgruppen mit Vanillin umzusetzen. Die verbleibenden 15% NCO-Gruppen wurden mit 1,00 g Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat (2,87 mmol) umgesetzt. Um in der Dispersion einen Festkörper von 40% zu erhalten, wurden 5,60 g Dimethylsulfoxid (71,68 mmol) als Lösemittel für die Isocyanat-Alkohol-Reaktion verwendet.

Beispielansatz:

1. Stufe:

3,50 g Desmodur[®] ultra N 3600

2,48 g Vanillin

5,60 g Dimethylsulfoxid wasserfrei

11,58 g

2. Stufe:

11,58 g Produkt der 1. Stufe

1,00 g Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat (Na-HNDS)

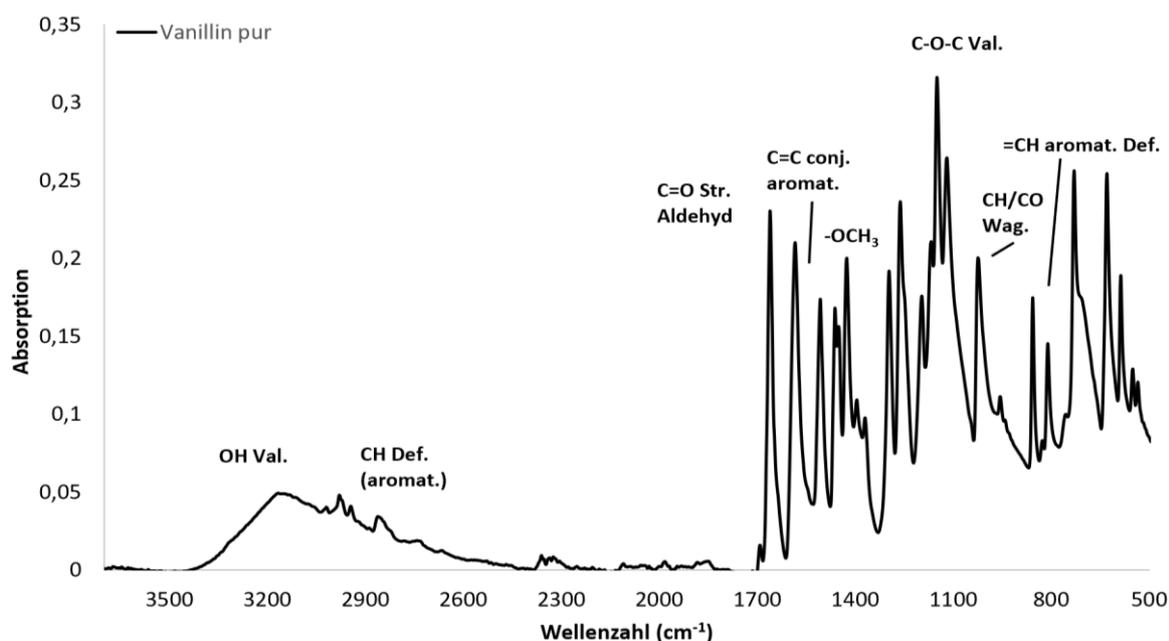
12,58 g

Neutralisation mit Triethylamin, Zugabe von Natriumhexadecylsulfat

Reaktionsdurchführung:

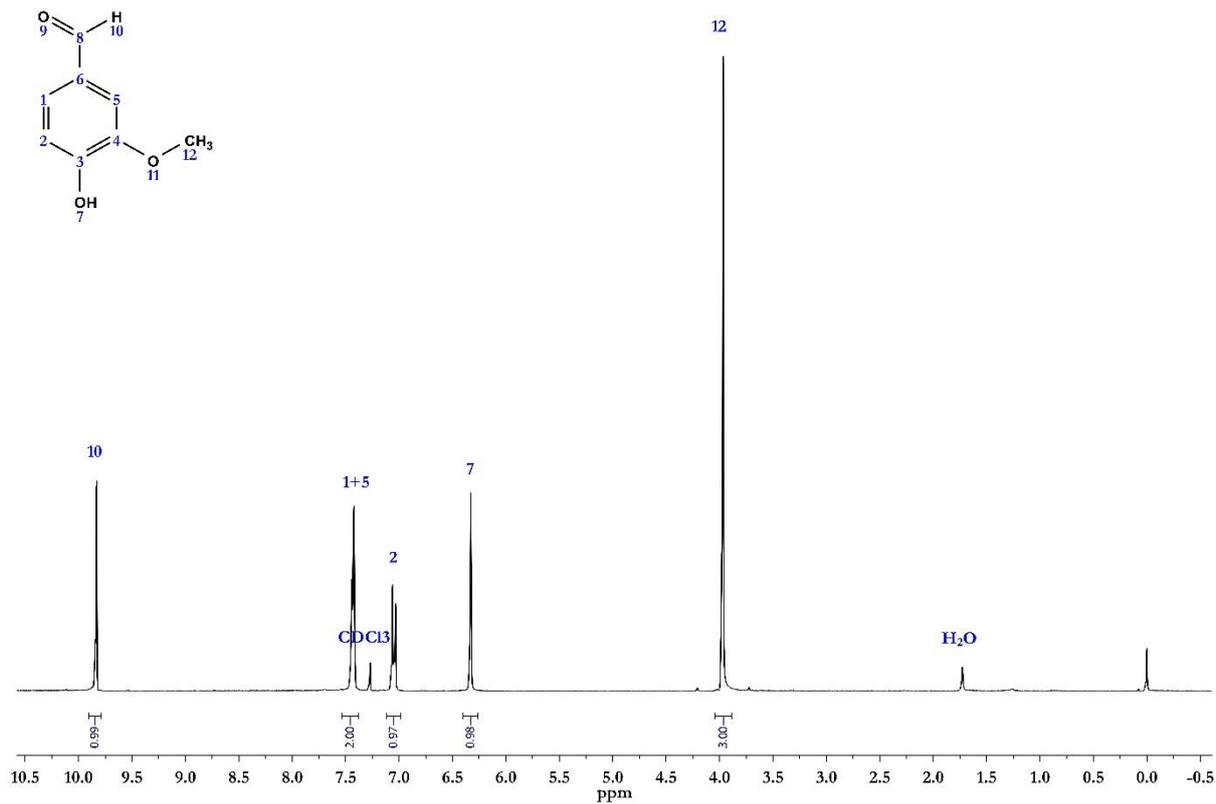
Die Synthese des Vanillin-Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat-Trimers **25** ist ein dreistufiges Verfahren. Zunächst wurden 85 % der NCO-Gruppen des HDI-Trimers Desmodur[®] ultra N 3600 an Vanillin gebunden. In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurde Vanillin in getrocknetem DMSO gelöst. Dann wurde das HDI-Trimer Desmodur[®] ultra N 3600 hinzugegeben. Unter Rühren wurde mit einer Nadel Stickstoffgas in die Probe eingeleitet. Die Probe wurde auf 50 °C erhitzt und 800 ppm DBTL zur Katalyse zugegeben. Der Umsatz wurde IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach einer Reaktionszeit von 3-4 Stunden war das Vanillin vollständig an das HDI-Trimer gebunden. Die verbleibenden 15 % NCO-Gruppen wurden mit Na-HNDS umgesetzt. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde die Temperatur auf 40 °C gesenkt und das Na-HNDS unter Stickstoffatmosphäre unter kräftigem Rühren mit einem KPG-Rührer portionsweise zugegeben. Die Löslichkeit des Na-HNDS in der Probe war unzureichend, sodass auch nach mehreren Std. Reaktionszeit keine signifikante Abnahme der NCO-Bande messbar war. Auch der Versuch im ersten Reaktionsschritt das Dinatrium-3-Hydroxy-2,7-naphthalin-disulfonat an das HDI-Trimer zu binden, schlug aufgrund zu geringer Löslichkeit fehl. Löslichkeitsversuche zeigten, dass Na-HNDS lediglich in einigen polar protischen Lösemitteln, wie bspw. Wasser oder Ethanol löslich war, welche allerdings als Lösemittel reaktionsbedingt nicht infrage kamen. Die Ansätze wurden daraufhin verworfen, eine Charakterisierung der Produkte war nicht möglich.

Struktur 27: Vanillin

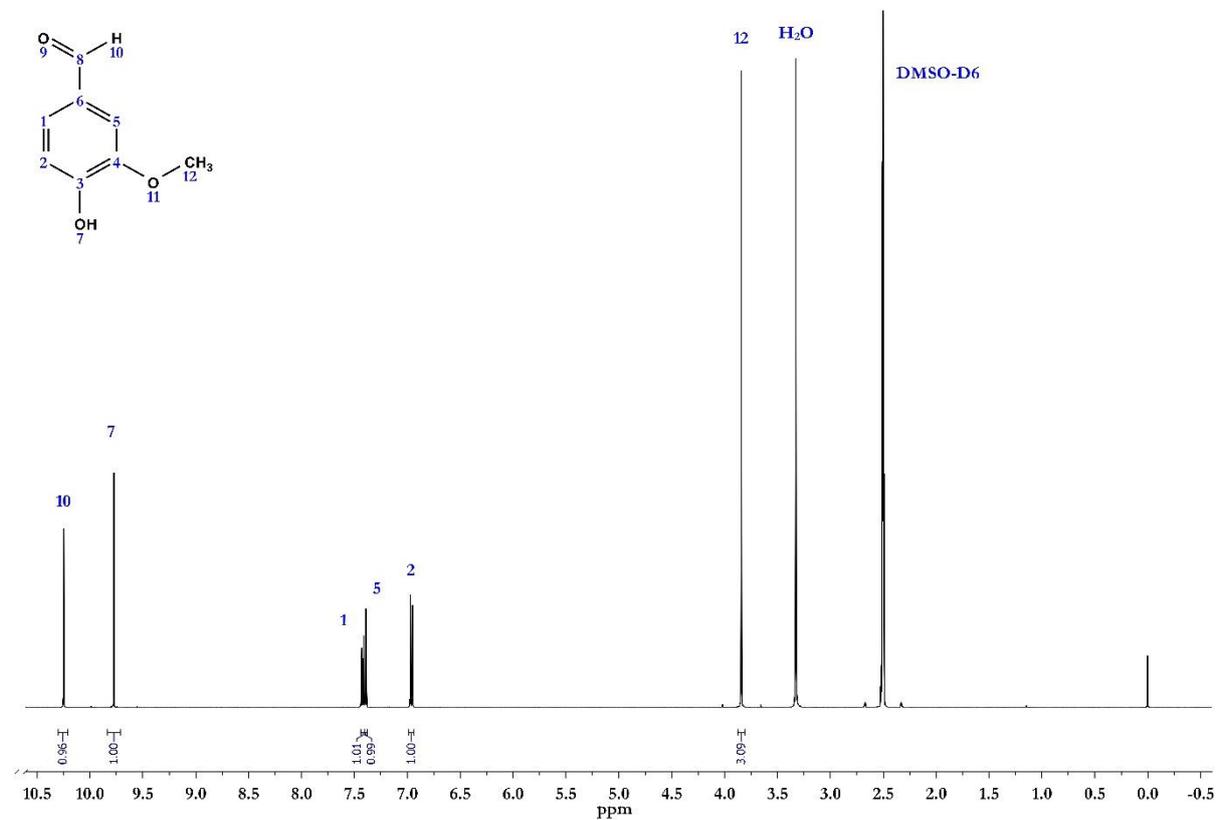


Anhang Abb. 33: IR-Spektrum von Vanillin **27** von 3700-500 cm^{-1}

IR (Resonanz in $[\text{cm}^{-1}]$ und Typ): 3160 (OH Val.), 2980 (CH_3 Str.), 2856 (CH_2 Str.), 1740 ($\text{C}=\text{O}$ Str. Aldehyd), 1585, 1508 ($\text{C}=\text{C}$ conj. aromat.), 1425 ($\text{O}-\text{CH}_3$), 1155, 1125 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Val.), 1018 (CO/CH Wag.), 856, 810 (CH aromat. Wag.) [166, 176, 181].

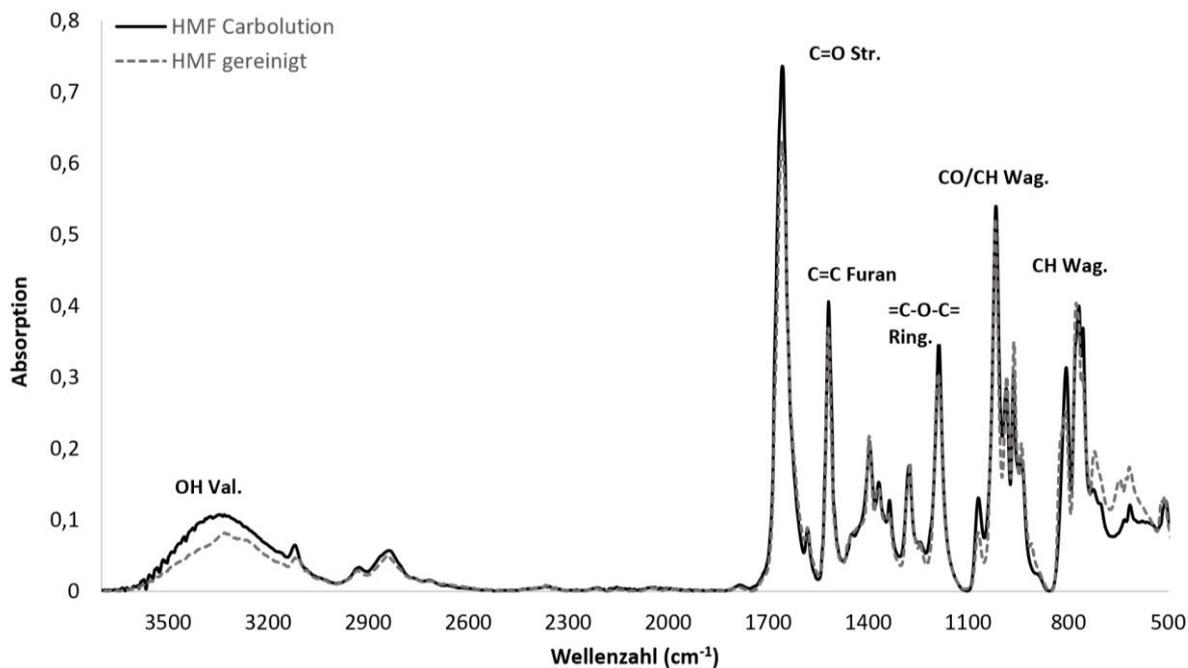
Anhang Abb. 34: ¹H-NMR-Spektrum von Vanillin (in Chloroform-D)

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 3,97 (3H, s, **12**); 6,33 (1H, s, **7**); 7,05 (1H, dd, *J* = 8,5 Hz, **2**); 7,42 (1H, s, **5**); 7,43 (1H, d, *J* = 4,5 Hz, **1**); 9,85 (1H, s, **10**)

Anhang Abb. 35: ¹H-NMR-Spektrum von Vanillin (in DMSO-D6)

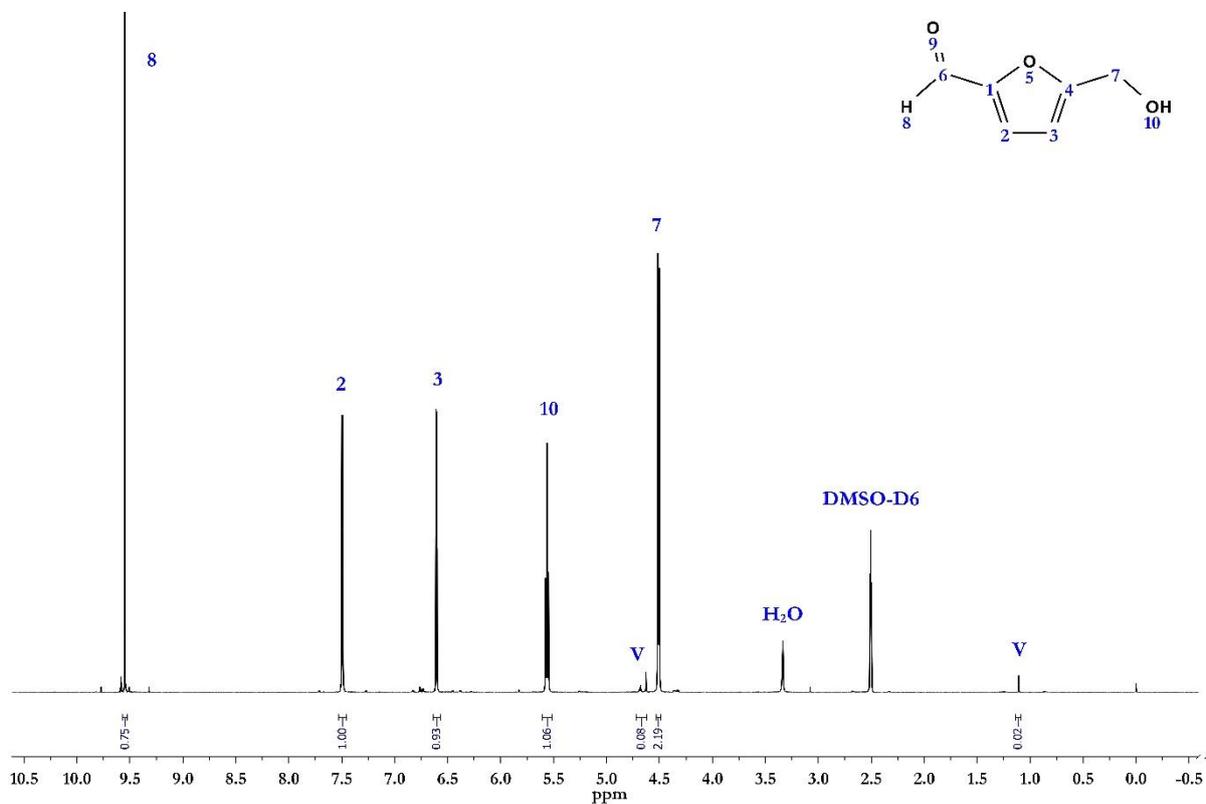
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 3,84 (3H, s, **12**); 6,96 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, **5**); 7,39 (1H, s, **2**), 7,42 (1H, dd, $J = 8,0$ Hz, **1**); 9,77 (1H, s, **7**); 10,25 (1H, s, **10**)

Struktur **28**: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)



Anhang Abb. 36: IR-Spektrum von gereinigtem HMF **28** von 3700-500 cm⁻¹

IR (Resonanz in [cm⁻¹] und Typ): 3335 (OH Val.), 2930 (CH₂ Str.), 1660 (C=O Str.), 1518 (C=C Furan), 1395 (CH Rock.), 1185 (=C-O-C= Ring.), 1018 (CO/CH Wag.), 810 (CH Wag.) [176, 187].



Anhang Abb. 37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5-Hydroxymethylfurfural **28** (gereinigt)

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO, δ in ppm): 4,51 (2H, d, $J = 5,9$ Hz, **7**); 5,56 (1H, t, $J = 4,2$ Hz, **10**); 6,61 (2H, d, $J = 3,5$ Hz, **3**); 7,50 (2H, d, $J = 4,2$ Hz, **2**); 9,60 (1H, s, **8**)

Tabelle: Biginelli-Vernetzungsversuche

Anhang Tab. 7: Rezepturen für Biginelli-Vernetzungsversuche

Probennummer	1	2	3	4	5
Edukt	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
Urea	0,25		0,25		
Benzaldehyd	0,44	0,44			
Acetessigester	1,09	0,47	1,08	0,50	
NH ₃ -Trimer 18		0,77		0,18	0,10
Vanillin-Trimer 12			2,67	0,62	0,35
DMSO	1,00	4,00	1,00	1,00	1,00
Isopropanol	0,50	1,00	0,50	0,50	0,25
[bmim][MeSO ₄]	0,02	0,06	0,03	0,02	0,02

Tabelle: Äquivalentgewichte von Aldehyd- und Amid-Bausteinen

Anhang Tab. 8: Parameter für die Vernetzung der eingesetzten Aldehyd- und Amidbausteine

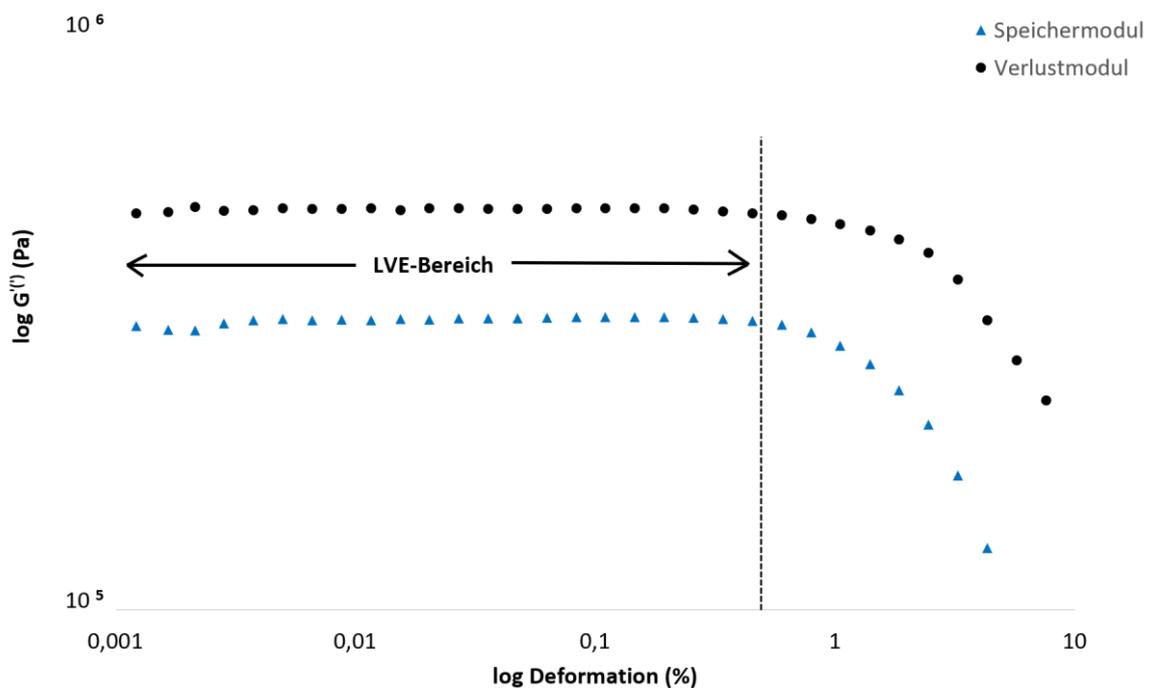
Vernetzungsbaustein	Molekulargewicht (g/mol)	Funktionalität F	Äquivalentgewicht (g/mol _x)
HMF-Dimer 11	278,00	4	69,50
HMF-Trimer 15	882,92	6	147,15
HMBA-Trimer 13	913,01	6	152,17
Glyoxal	58,04	4	14,51
MPEG-NH ₃ -Trimer 19	948,80	7	135,54
Urea	60,06	4	15,02
N-Methylurea	74,08	3	24,69
N,N'-Dimethylurea	88,11	2	44,06

Tabelle: Polyester-Vernetzungsversuche

Anhang Tab. 9: Lackrezepturen für Vernetzung von Polyestern mit versch. Härtersystemen

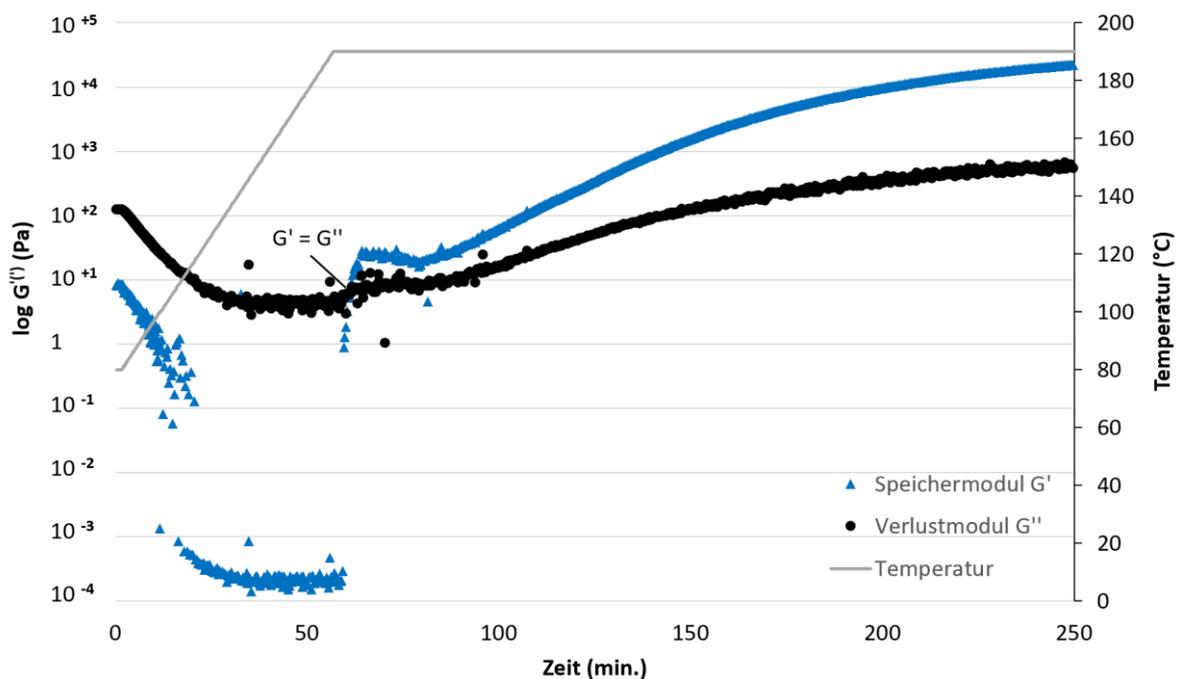
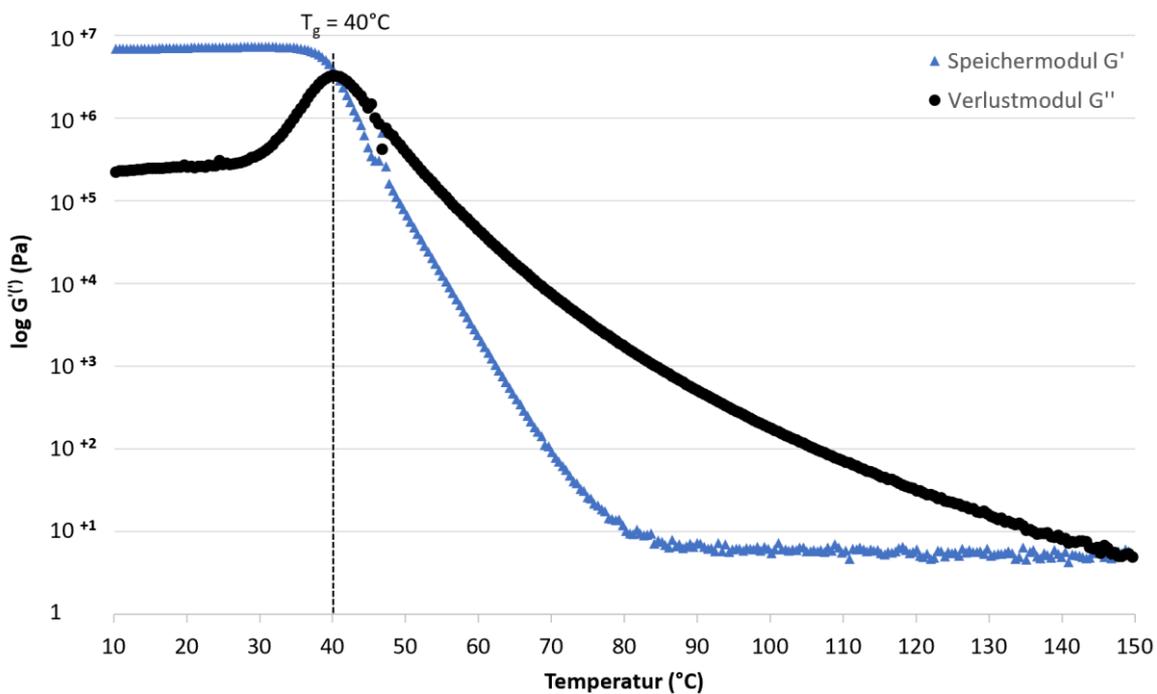
Formulierung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rohstoff	(g)								
Desmophen [®] VPLS 2328		3,24			3,00			5,34	
Desmophen [®] 800	2,84			2,97			4,75		
Enzymatischer Polyester			2,85			3,69			4,15
Maprenal [®] MF 800/55iB	5,68	5,28	5,67						
IpoX [®] CL 12							3,32	3,05	2,27
Desmodur [®] N 3600				2,25	2,24	2,02			
Butylglycol	1,14	1,14	1,14						
Butyldiglycol	0,28	0,28	0,28						0,34
PTSA	0,06	0,06	0,06						
Butylacetat				2,25	2,24	2,02			
Aceton				1,80	1,79	1,61			
DMSO				0,68	0,67	0,60			
MEK							0,83	0,76	1,59
DBTL (10% in BuAc)				0,05	0,07	0,06			
Ethylacetat							0,83	0,76	1,59
Butyldiglycolacetat								0,17	
DABCO							0,10	0,09	0,07

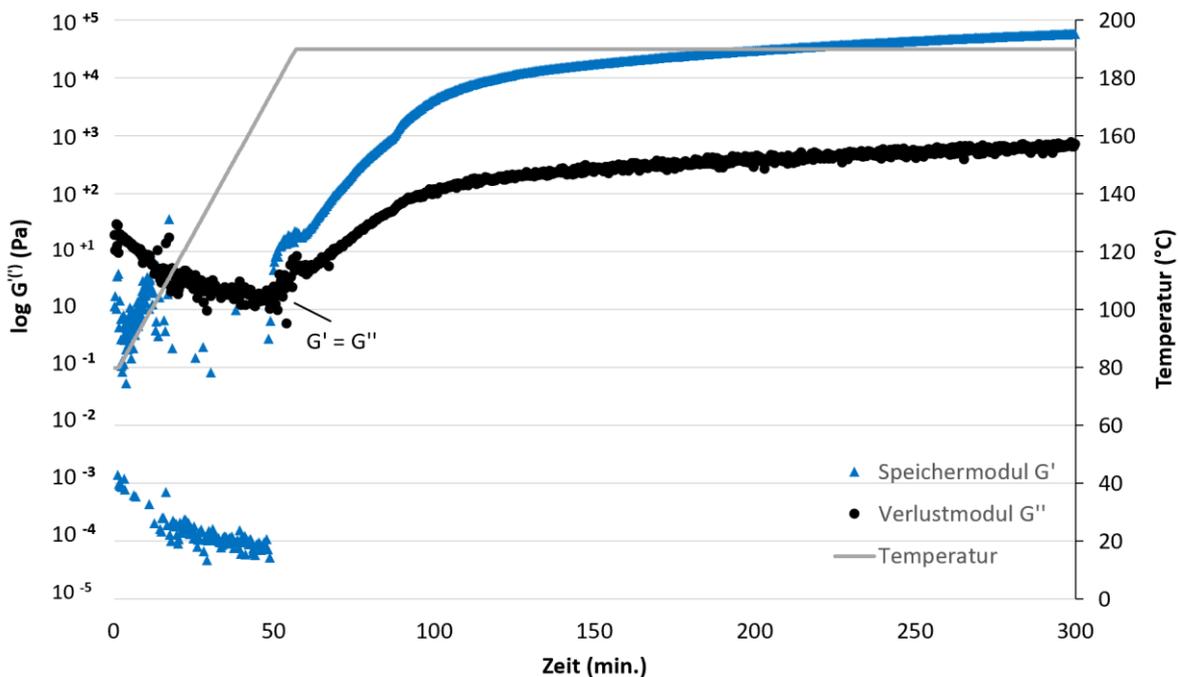
Beispiel: Bestimmung des LVE-Bereiches:



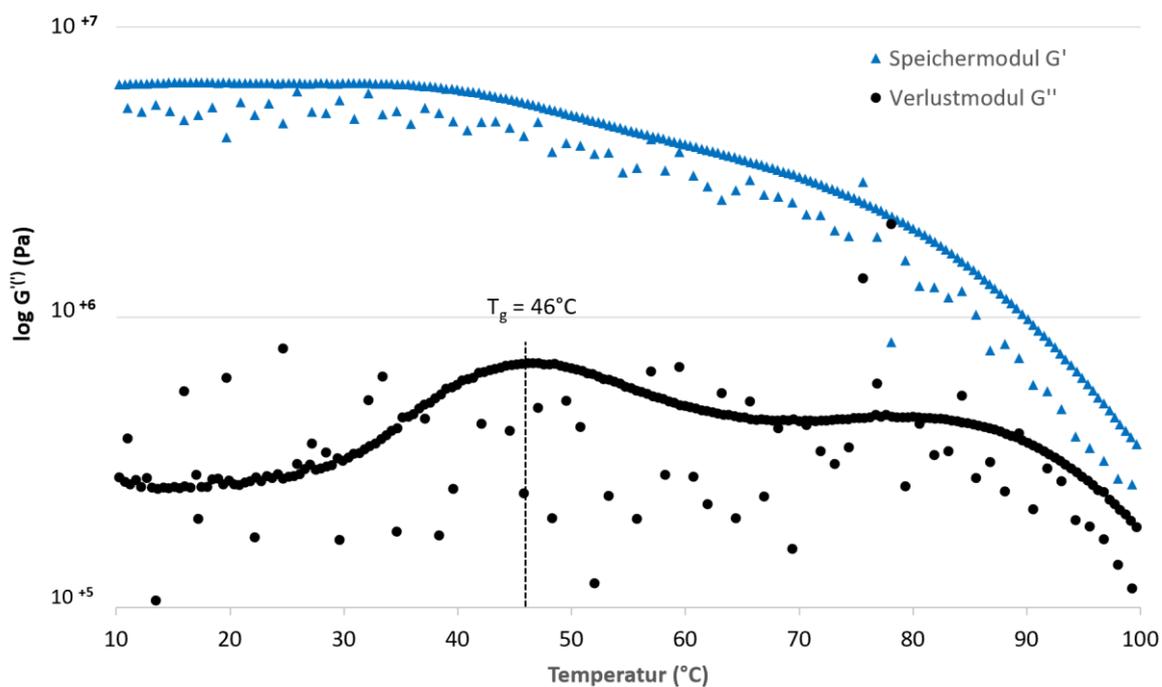
Anhang Abb. 38: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, $\gamma = 0,001 - 10 \%$, $0,5 \%$ HAc, LVE-Bereich

DMTA-Messungen: Oxazolin Katalysatorversuche

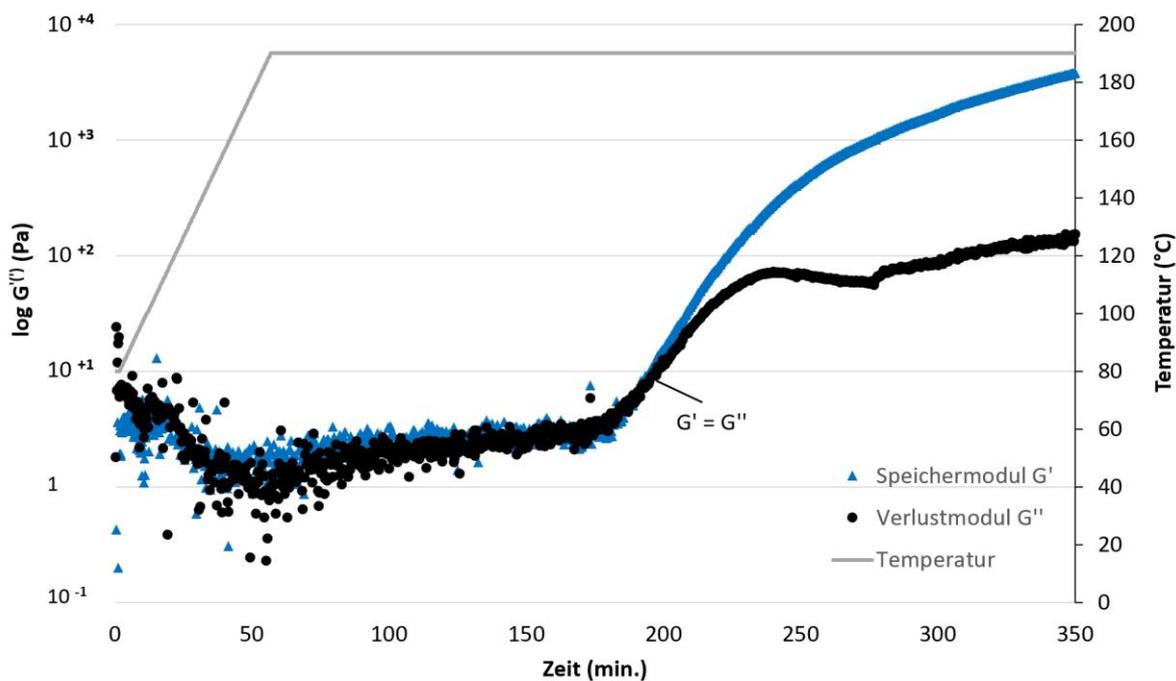
Anhang Abb. 39: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % SnCl₄Anhang Abb. 40: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 2. Heizlauf, 150 °C, 1 °C/min., 0,5 % SnCl₄



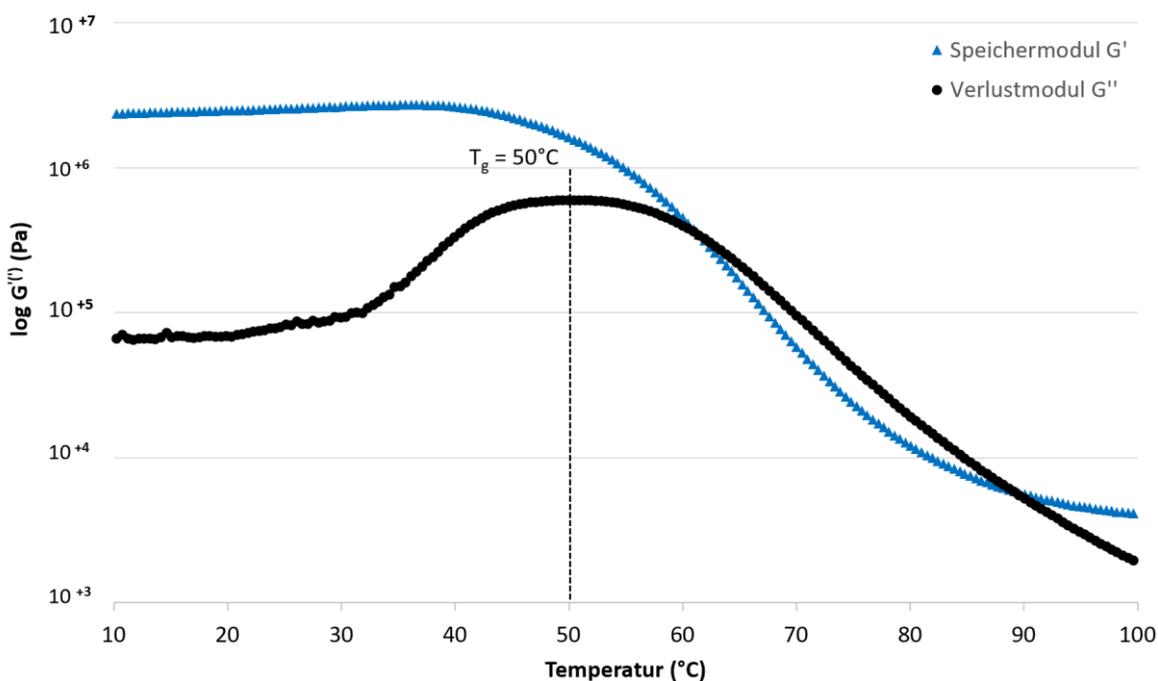
Anhang Abb. 41: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % Cd(CH₃COO)₂



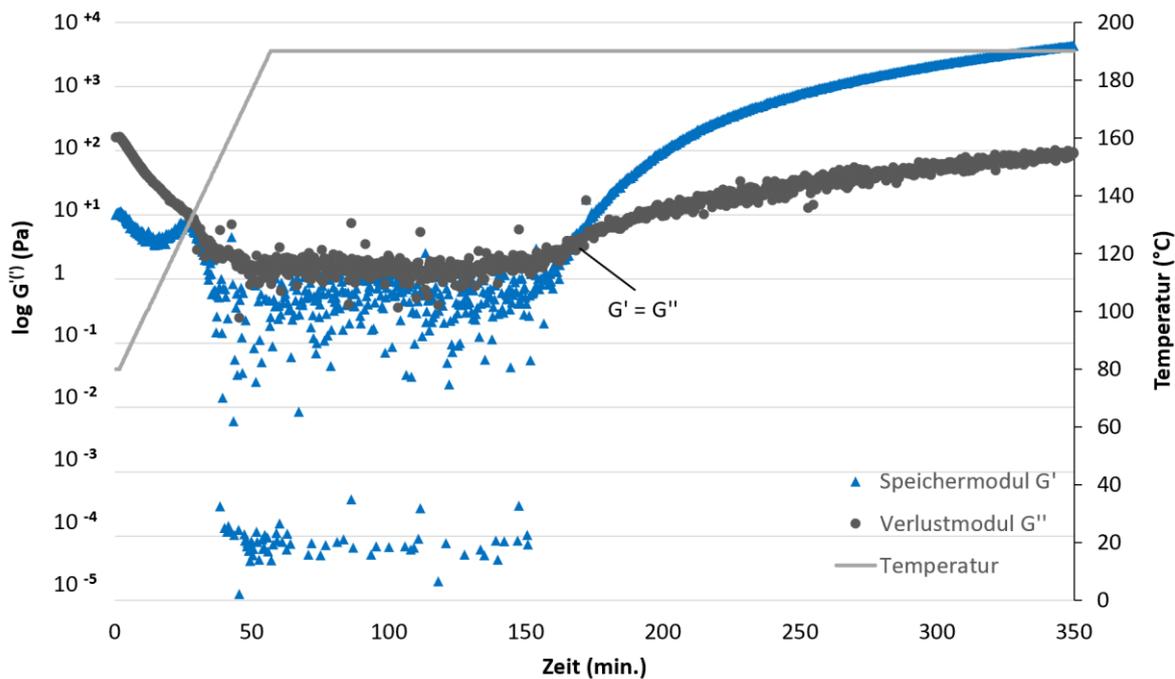
Anhang Abb. 42: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, 2. Heizlauf, 100 °C, 1 °C/min., 0,5 % Cd(CH₃COO)₂



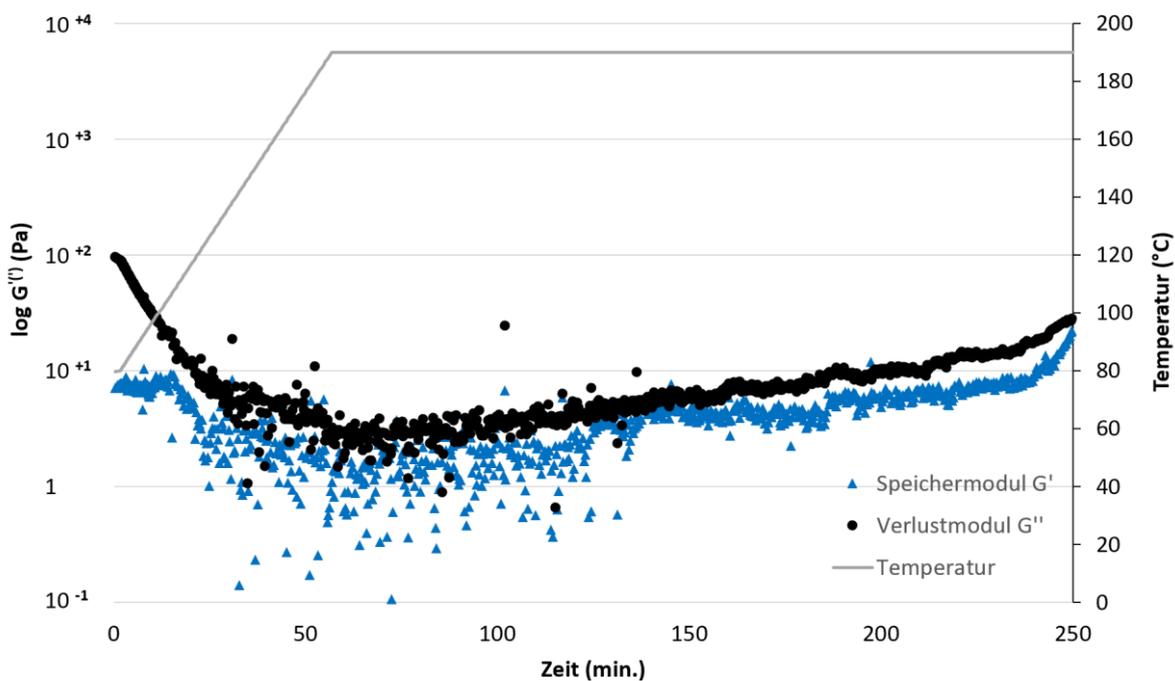
Anhang Abb. 43: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % H₂SO₄



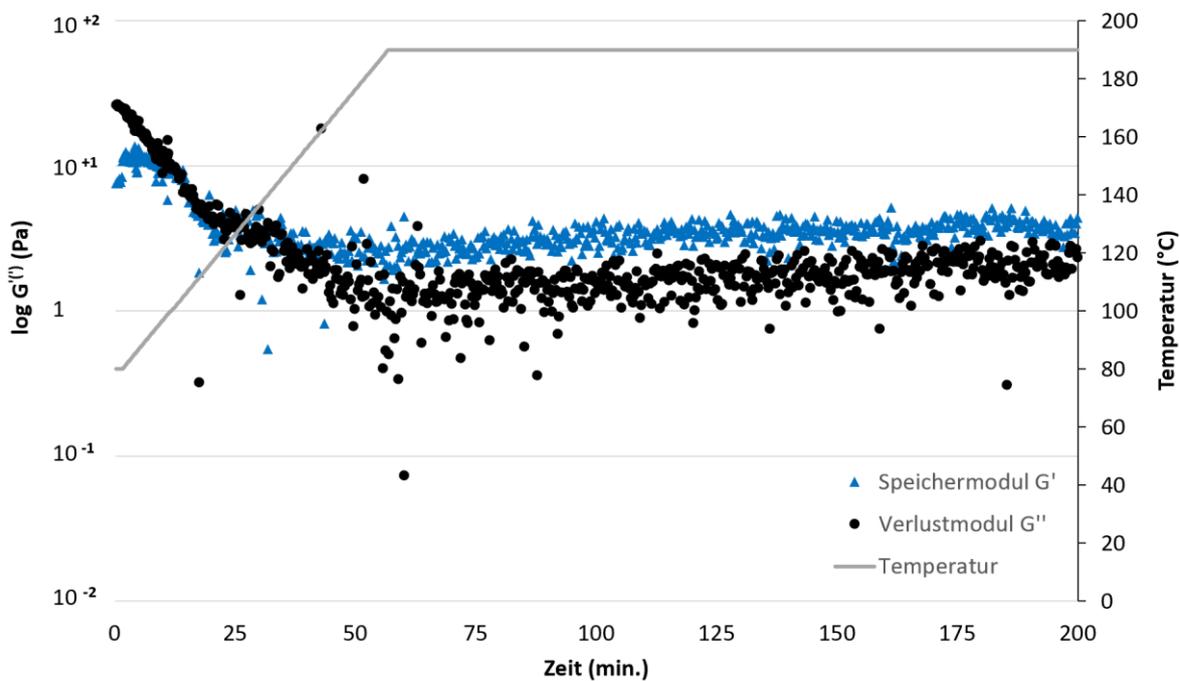
Anhang Abb. 44: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 2. Heizlauf, 100 °C, 1 °C/min., 0,5 % H₂SO₄



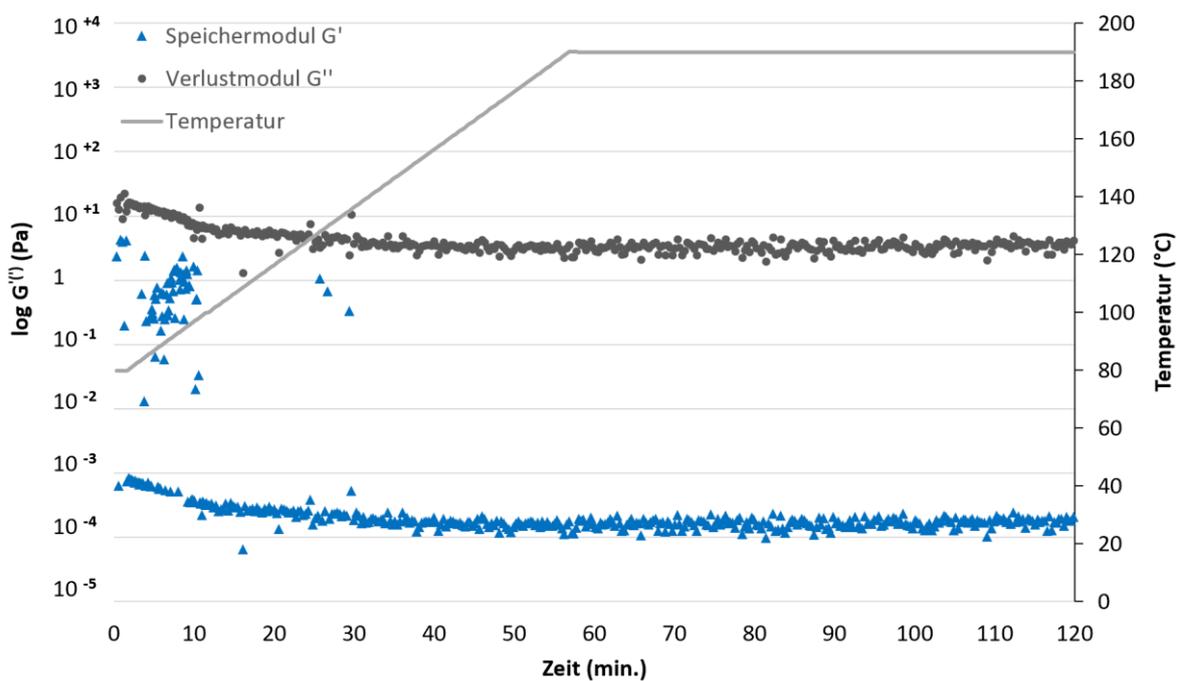
Anhang Abb. 45: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % Bernsteinsäure



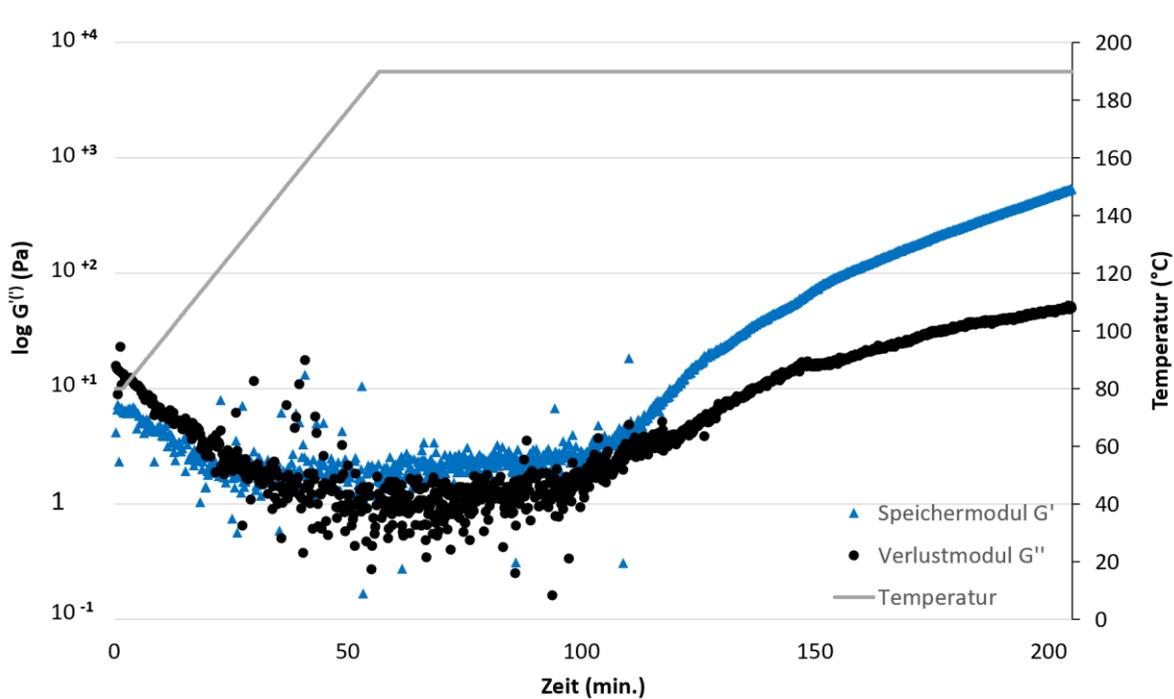
Anhang Abb. 46: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % H_3PO_4



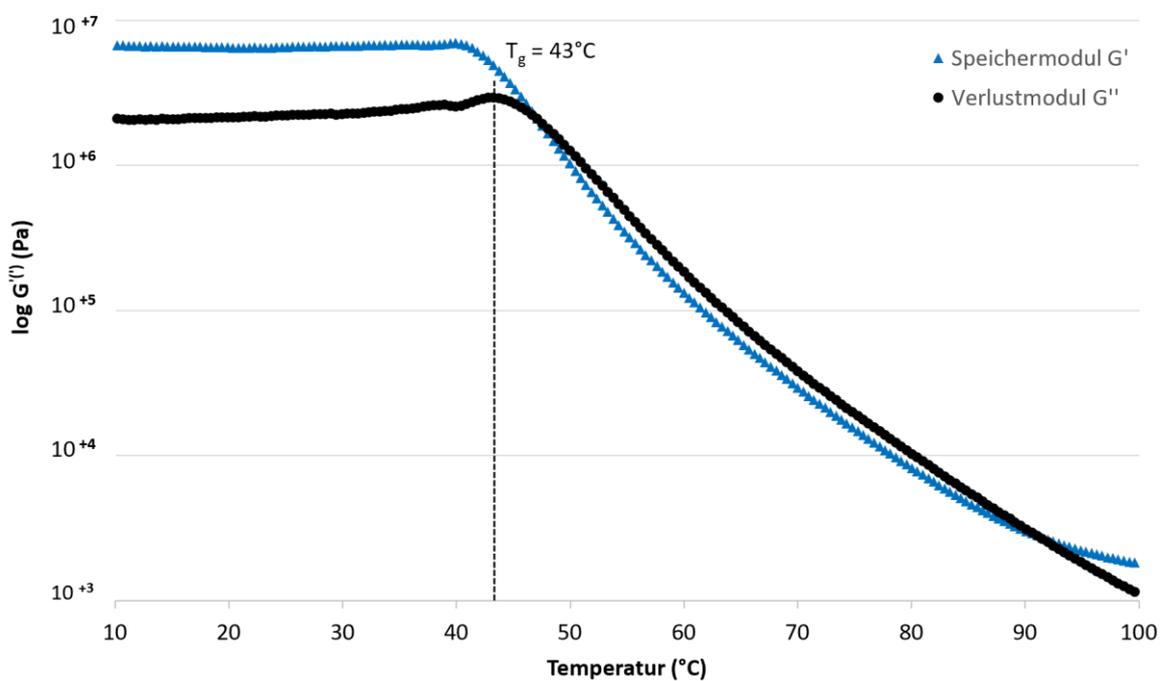
Anhang Abb. 47: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % Zitronensäure



Anhang Abb. 48: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % Ameisensäure

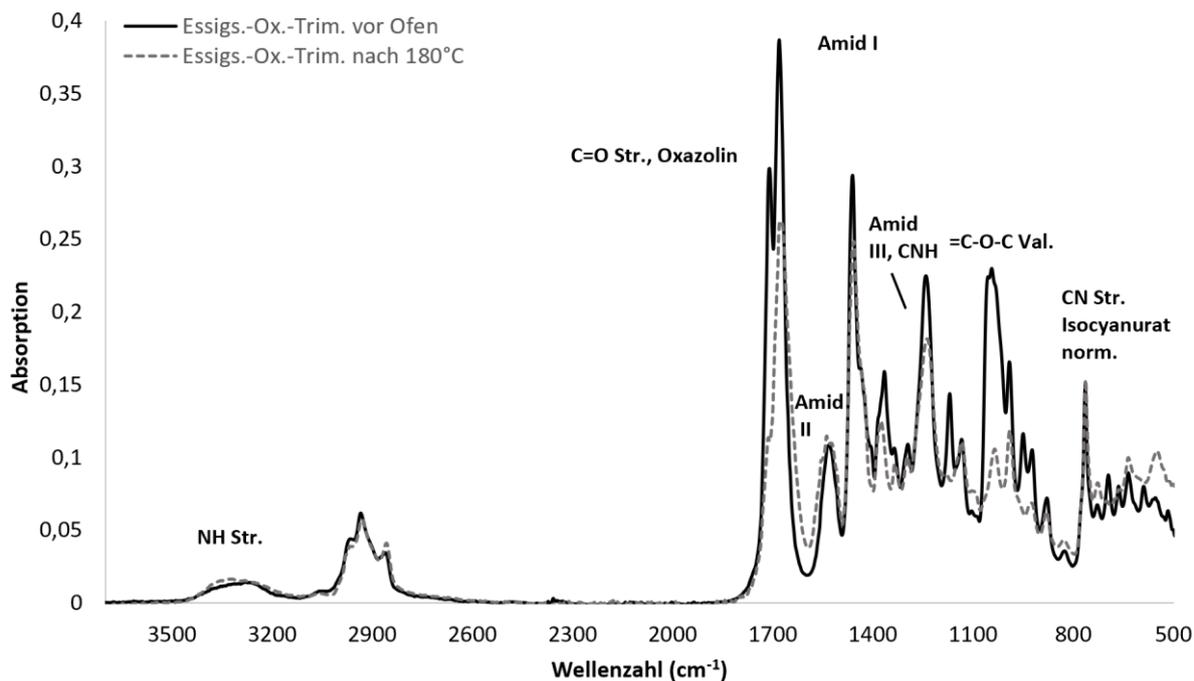


Anhang Abb. 49: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 1. Heizlauf, 190 °C, 2 °C/min., 0,5 % ZnCl₂

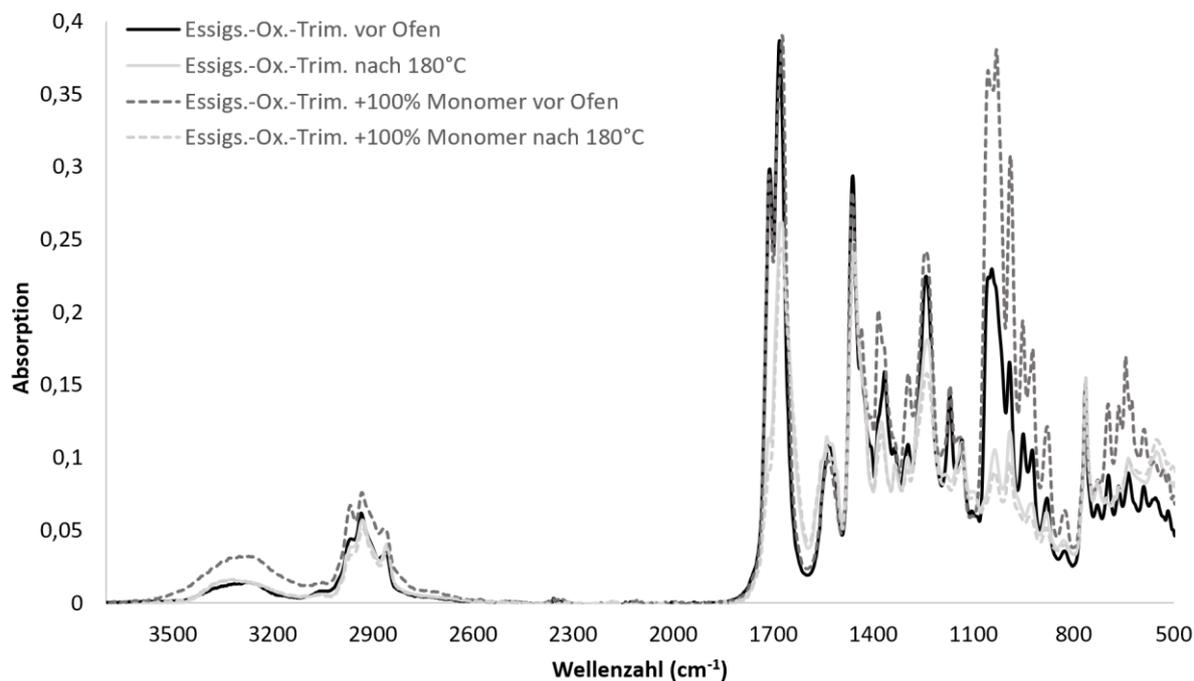


Anhang Abb. 50: DMTA-Messung Essigsäure-Oxazolin-Trimer 6, 2. Heizlauf, 100 °C, 1 °C/min., 0,5 % ZnCl₂

IR-Spektren: Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6** +0,5 % SnCl₄, mit und ohne Monomer **1** vor und nach Einbrennen bei 180 °C

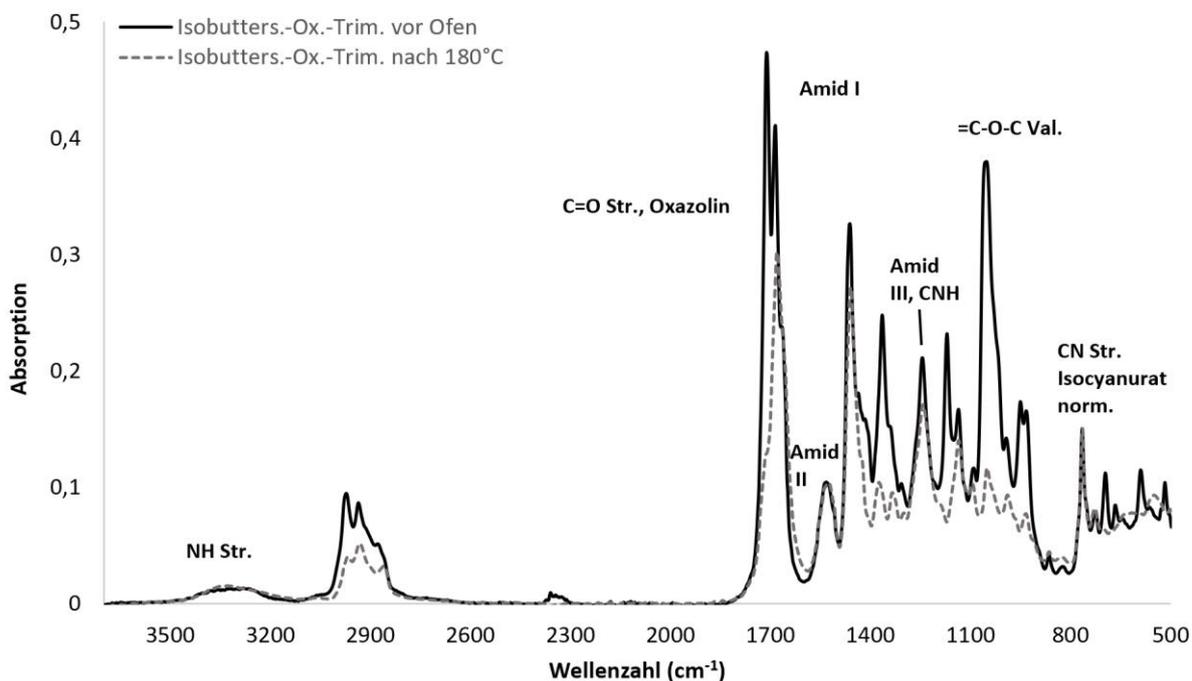


Anhang Abb. 51: IR-Spektrum von Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, +0,5 % SnCl₄ vor und nach Einbrennen von 3700-500 cm⁻¹

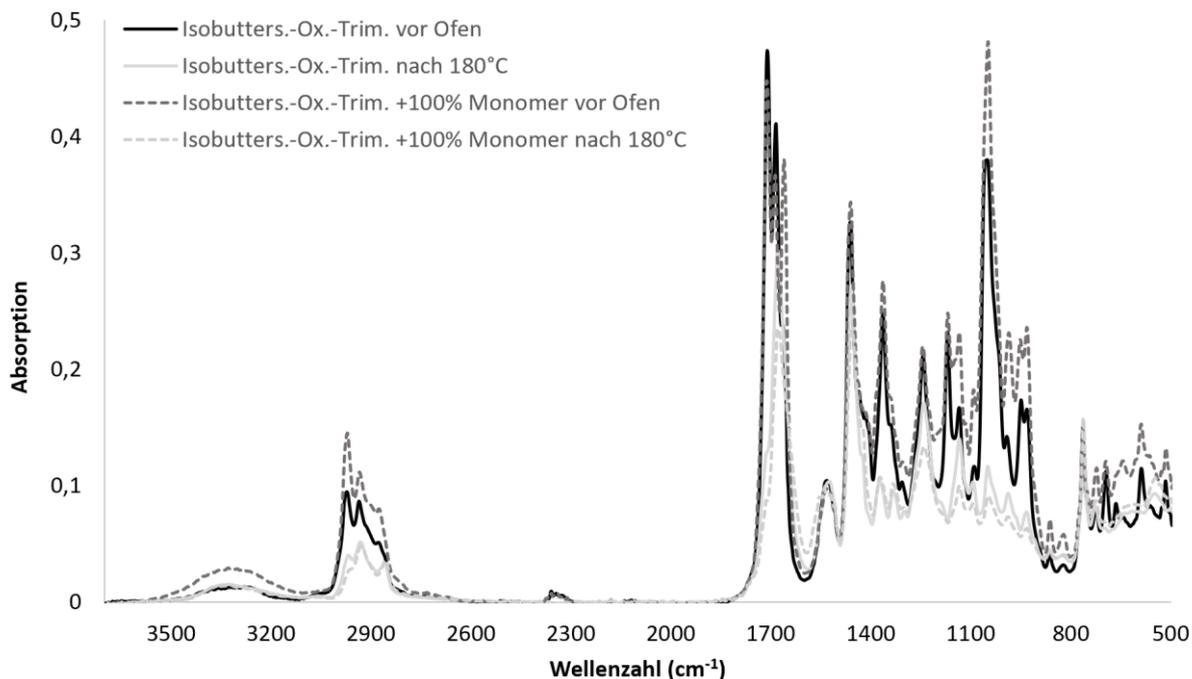


Anhang Abb. 52: IR-Spektrum von Essigsäure-Oxazolin-Trimer **6**, +0,5 % SnCl₄ vor und nach Einbrennen, mit und ohne Monomer **1**, von 3700-500 cm⁻¹

IR-Spektren: Isobuttersäure-Oxazolin-Trimer **7** +0,5 % SnCl₄, mit und ohne Monomer **2** vor und nach Einbrennen bei 180 °C

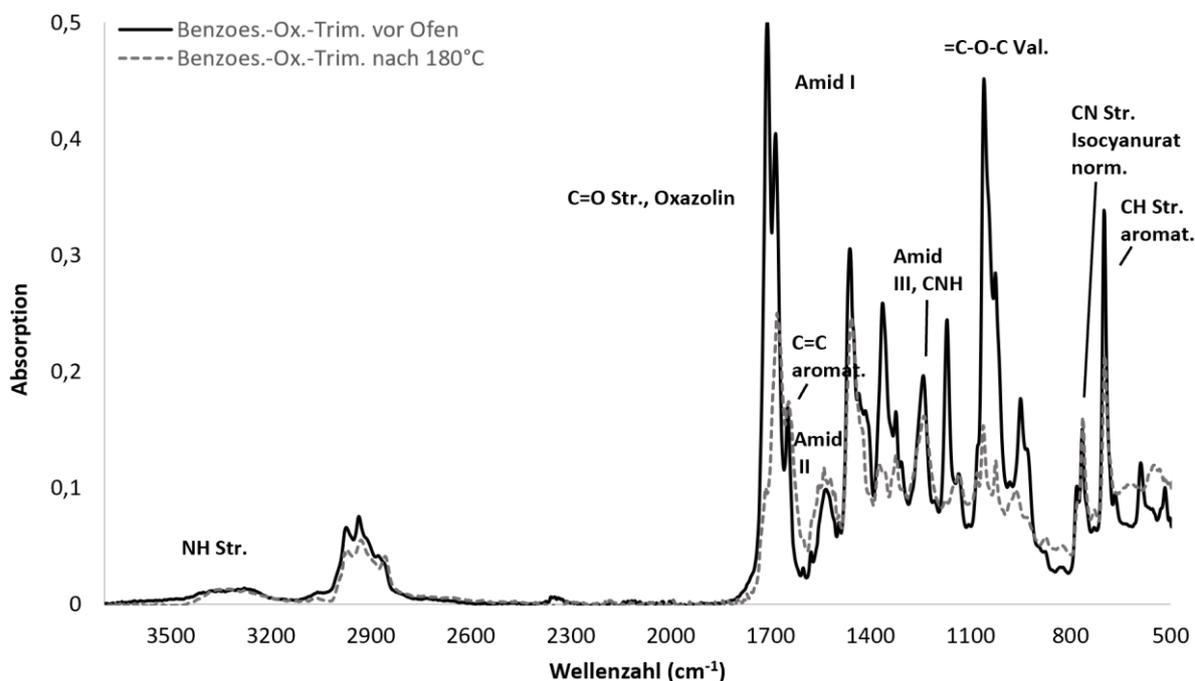


Anhang Abb. 53: IR-Spektrum von Isobuttersäure-Oxazolin-Trimer **7**, +0,5 % SnCl₄ vor und nach Einbrennen von 3700-500 cm⁻¹

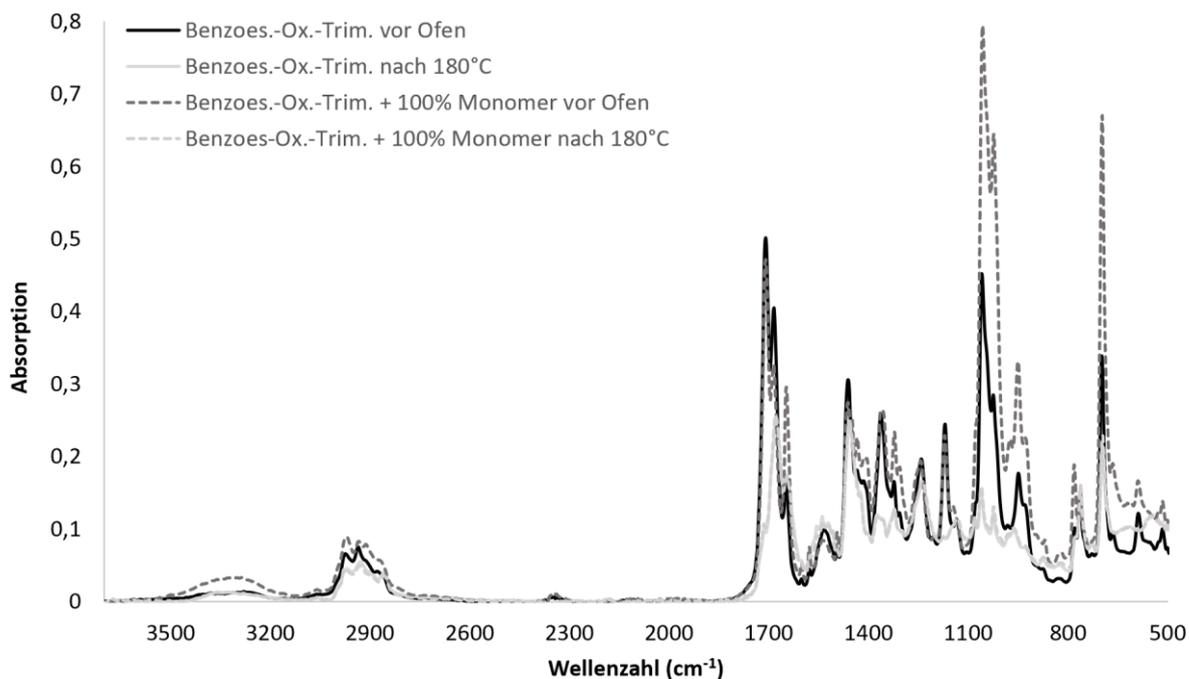


Anhang Abb. 54: IR-Spektrum von Isobuttersäure-Oxazolin-Trimer **7**, +0,5 % SnCl₄ vor und nach Einbrennen, mit und ohne Monomer **2**, von 3700-500 cm⁻¹

IR-Spektren: Benzoessäure-Oxazolin-Trimer **8** +0,5 % SnCl₄, mit und ohne Monomer **3** vor und nach Einbrennen bei 180 °C

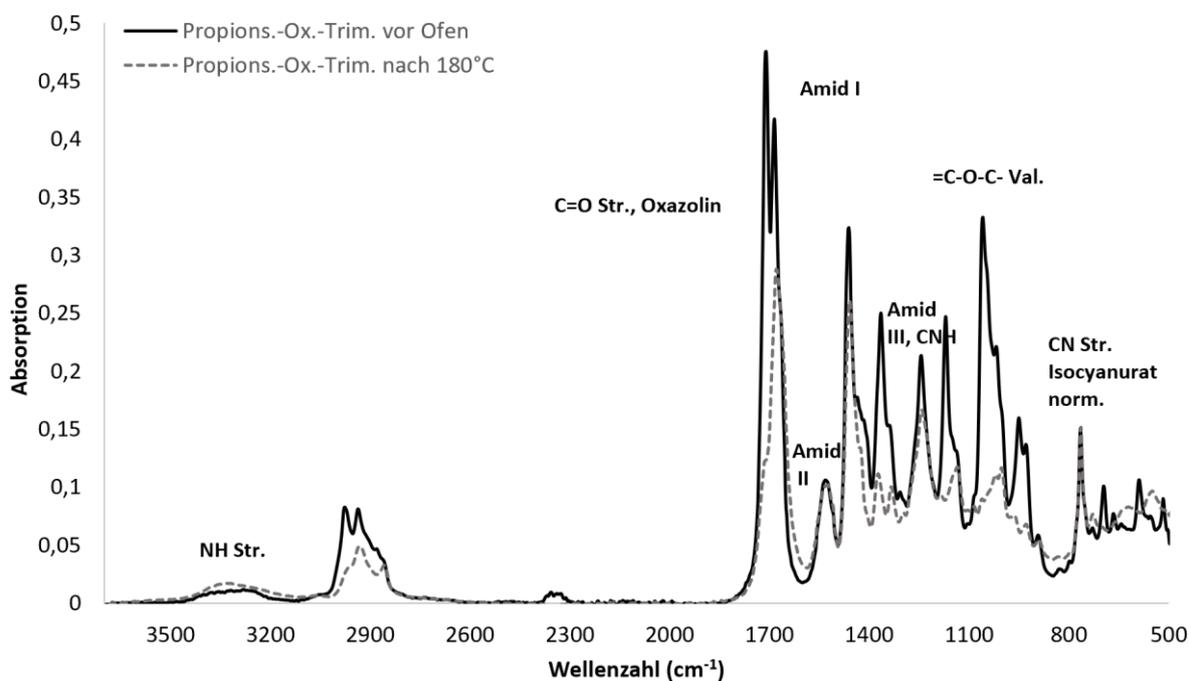


Anhang Abb. 55: IR-Spektrum von Benzoessäure-Oxazolin-Trimer **8**, +0,5 % SnCl₄ vor und nach Einbrennen von 3700-500 cm⁻¹

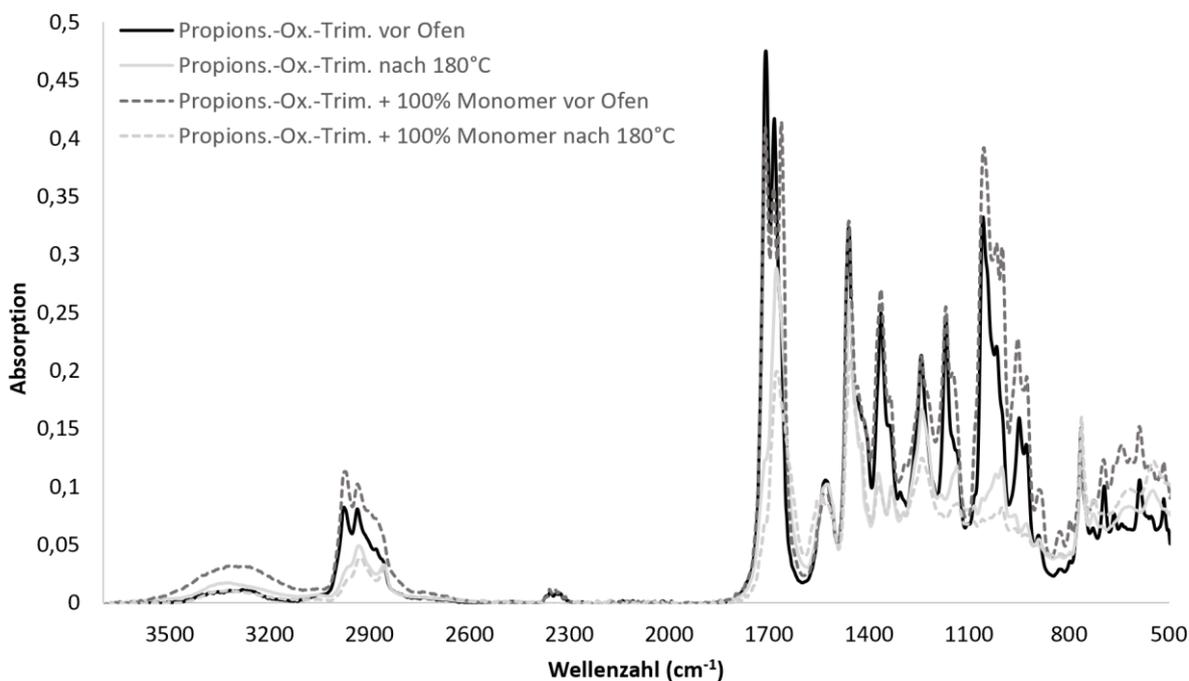


Anhang Abb. 56: IR-Spektrum von Benzoessäure-Oxazolin-Trimer **8**, +0,5 % SnCl₄ vor und nach Einbrennen, mit und ohne Monomer **3**, von 3700-500 cm⁻¹

IR-Spektren: Propionsäure-Oxazolin-Trimer **9** +0,5 % SnCl₄, mit und ohne Monomer **4** vor und nach Einbrennen bei 180 °C



Anhang Abb. 57: IR-Spektrum von Propionsäure-Oxazolin-Trimer **9**, +0,5 % SnCl₄ vor und nach Einbrennen, von 3700-500 cm⁻¹



Anhang Abb. 58: IR-Spektrum von Propionsäure-Oxazolin-Trimer **9**, +0,5 % SnCl₄ vor und nach Einbrennen, mit und ohne Monomer **4**, von 3700-500 cm⁻¹

Tabelle: AWETA-Ergebnisse des Oxazolin-Monomer-Versuches

Anhang Tab. 10: Anwendungstechnische Ergebnisse von **8** in Abhängigkeit der prozentualen Monomerzugabe

Probe	PD (\bar{x})	GT (\bar{x})	Gel-Anteil (%)	Chemikalienbeständigkeit			
				H ₂ O	DMSO	MEK	EtOH
8	126	5	40,5	1	2	1	1
8 +20 % Mono. 3	130	5	40,2	1	2	1	1
8 +40 % Mono. 3	142	5	64,4	1	2	2	2
8 +60 % Mono. 3	146	5	56,7	1	2	2	2
8 +80 % Mono. 3	147	5	72,1	1	2	2	2
8 +100 % Mono. 3	152	5	90,1	1	2	2	2

Tabellen: Probenübersicht und Ergebnisse der Biginelli-Vernetzungsversuche

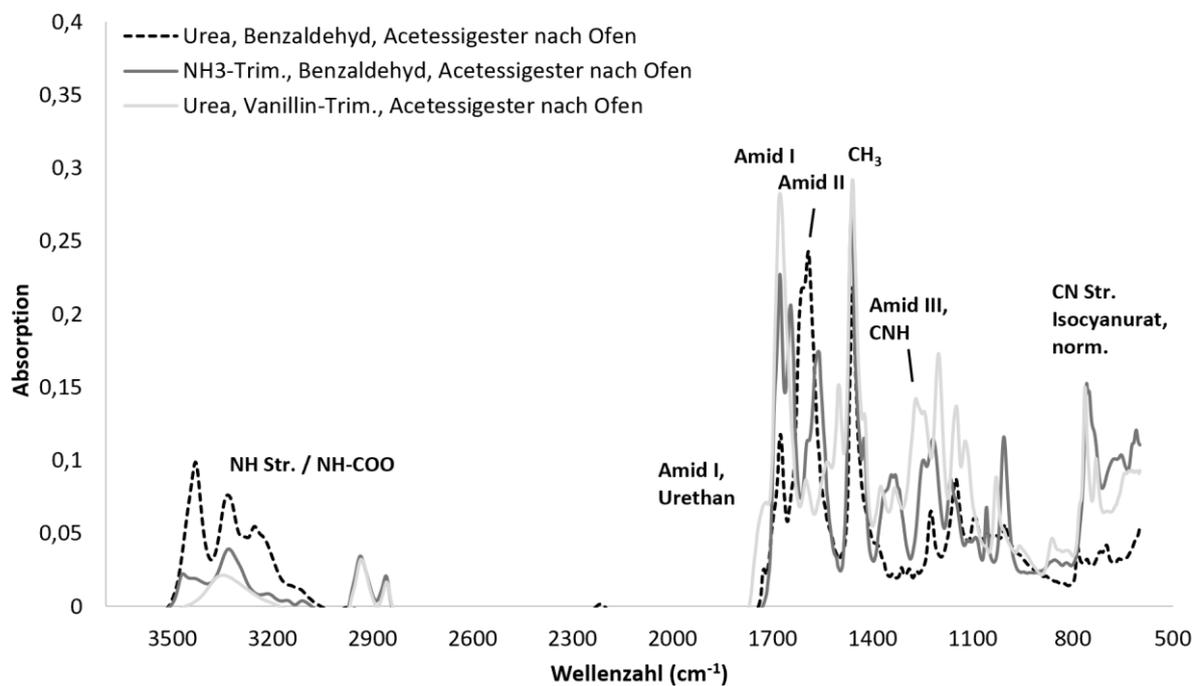
Anhang Tab. 11: Erwartungen und Ergebnisse der Biginelli-Vernetzungsversuche nach dem Einbrennen, 140 °C

Proben- nummer	Eingesetzte Edukte (+ 1 mol% [bmim][MeSO ₄] 140 °C, 15 Min.)	Erwartung	Ergebnis
1	Urea, Benzaldehyd, Acetessigester	nicht vernetzt	nicht vernetzt
2	NH ₃ -Trimer 18 , Benzaldehyd, Acetessigester	Molekülvergrößerung, nicht vernetzt	nicht vernetzt
3	Urea, Vanillin-Trimer 12 , Acetessigester	Molekülvergrößerung, nicht vernetzt	vernetzt
4	NH ₃ -Trimer 18 , Vanillin-Trimer 12 , Acetessigester	vernetzt	vernetzt
5	NH ₃ -Trimer 18 , Vanillin-Trimer 12	nicht vernetzt	vernetzt

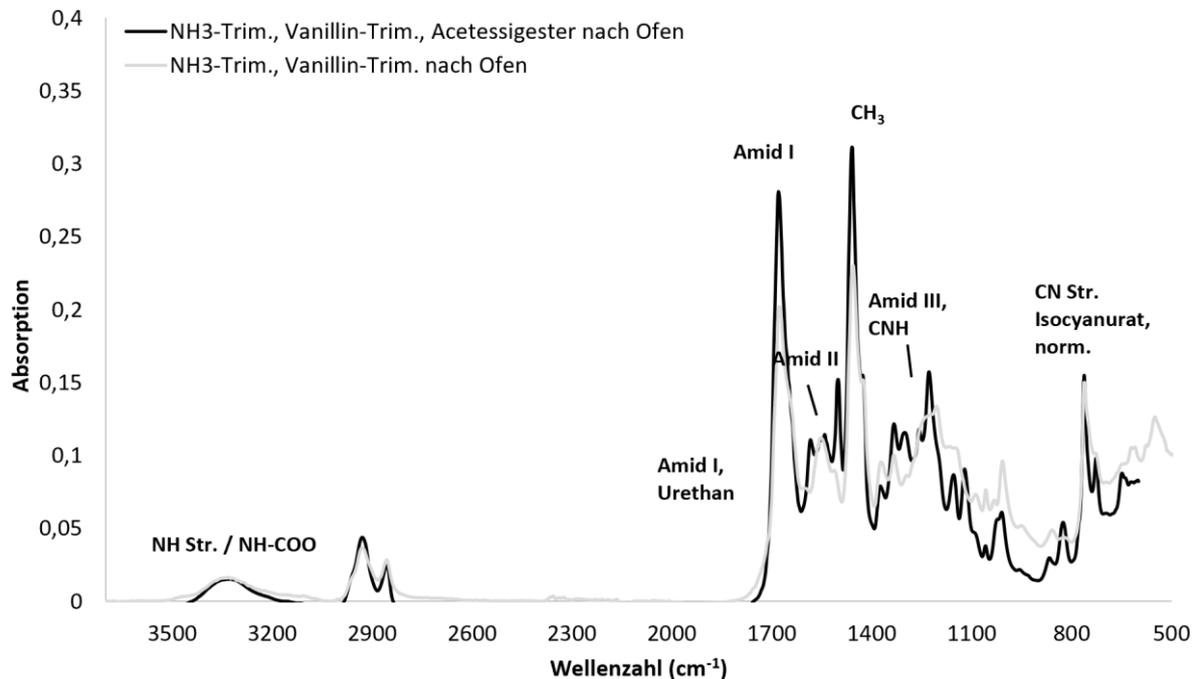
Anhang Tab. 12: Anwendungstechnische Auswertung der Proben der Biginelli-Vernetzungsversuche

Proben- Nummer	Optisch	PD (\bar{x})	Gel-Anteil (%)	Chemikalienbeständigkeit			
				H ₂ O	DMSO	MEK	MeOH
1	Auskristallisiert	-	0,00	6	6	6	6
2	sehr weich, klebrig	3	7,40	6	6	5	6
3	gelb, vernetzt	64	36,40	2	3	1	3
4	gelb, vernetzt	76	30,20	1	3	1	3
5	gelb, vernetzt, härter	79	39,90	1	2	1	3

IR-Spektren: Ergebnisse der Biginelli-Vernetzungsversuche

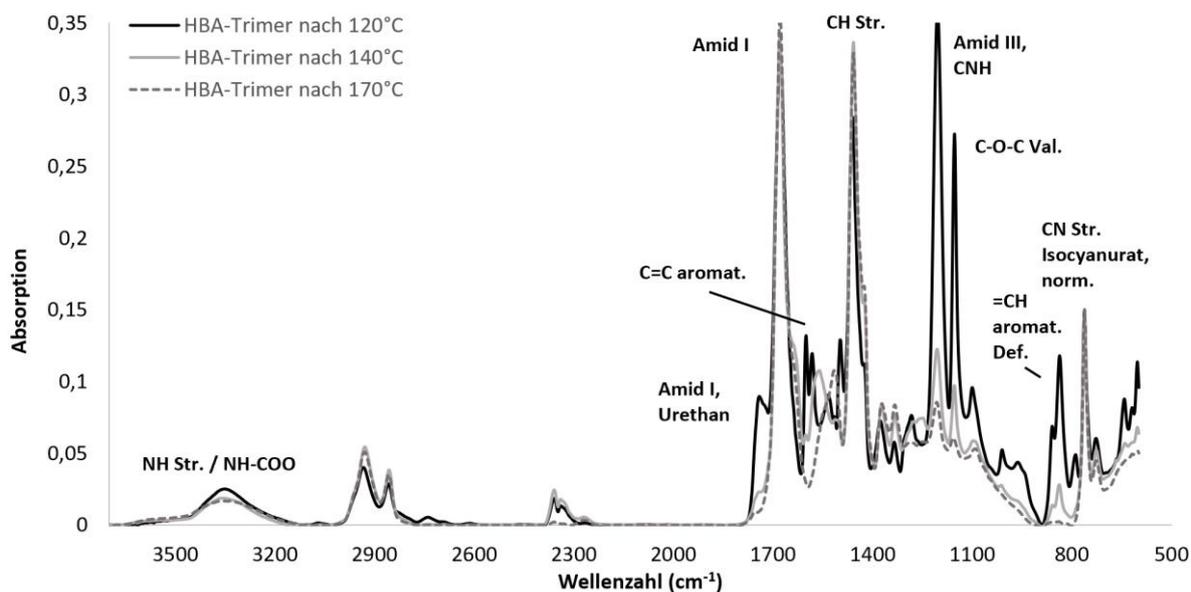


Anhang Abb. 59: IR-Spektren, Biginelli-Vernetzungsversuche (Probe: 1-3), 15 Min. 140 °C, von 3700-500 cm⁻¹

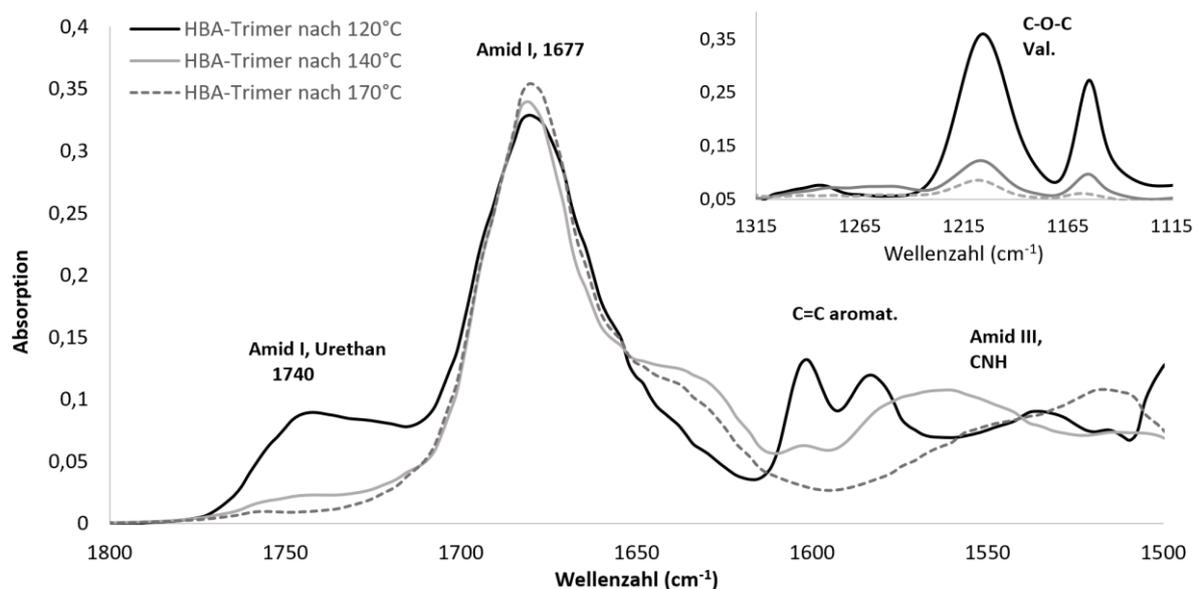


Anhang Abb. 60: IR-Spektren, Biginelli-Vernetzungsversuche (Probe: 4-5), 15 Min. 140 °C, von 3700-500 cm⁻¹

IR-Spektren: Ergebnisse der Deblockierungsversuche des HBA-Trimers **14**

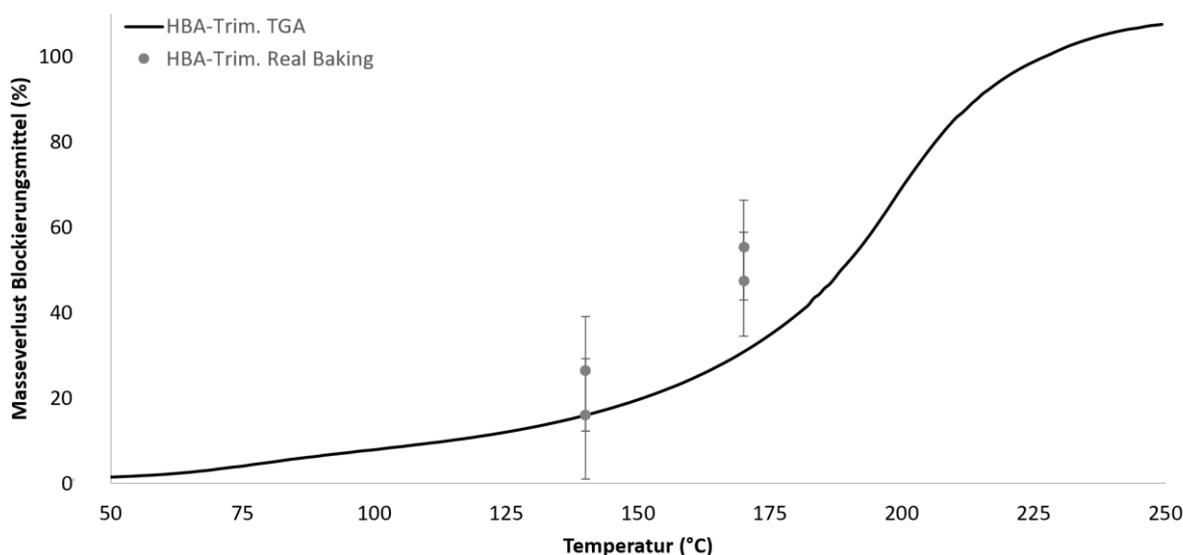


Anhang Abb. 61: IR-Spektrum von **12** im Rahmen der Deblockierungsversuche von 3700-500 cm^{-1}



Vergrößerung der Anhang-Abbildung 61 von 1800-1500 cm^{-1}

TGA-Messung: Vergleich Masseverlust des HBA-Trimers 14 von TGA-Messung und Real-Baking-Messung



Anhang Abb. 62: Vergleich des TGA-Masseverlusts mit Masseverlust von **14** unter realen Bedingungen

Tabellen: Parameter zur Berechnung des Masseverlusts von **12** nach DSC-Messung

Anhang Tab. 13: Masseverlust der ersten Vanillin-Trimer-Probe **12** nach DSC-Heizlauf bis 180°C

	m (mg)	Stoff	M (g/mol)	n (mmol)	Ratio*
Einwaage (mg)	12,674	Vanillin-Trimer 12	960,77	0,013	1,00
Masse nach DSC	6,890	HDI-Trimer N 3600	476,53	0,014	1,10
Masseverlust (mg)	5,784	Vanillin	152,14	0,038	2,88

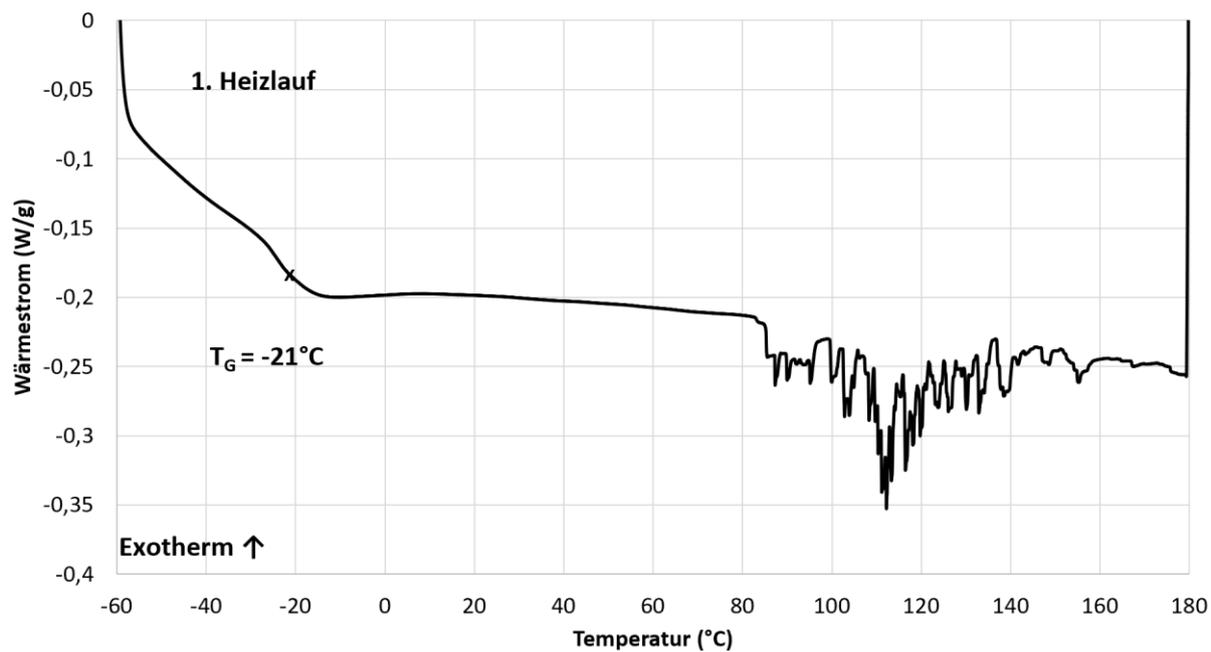
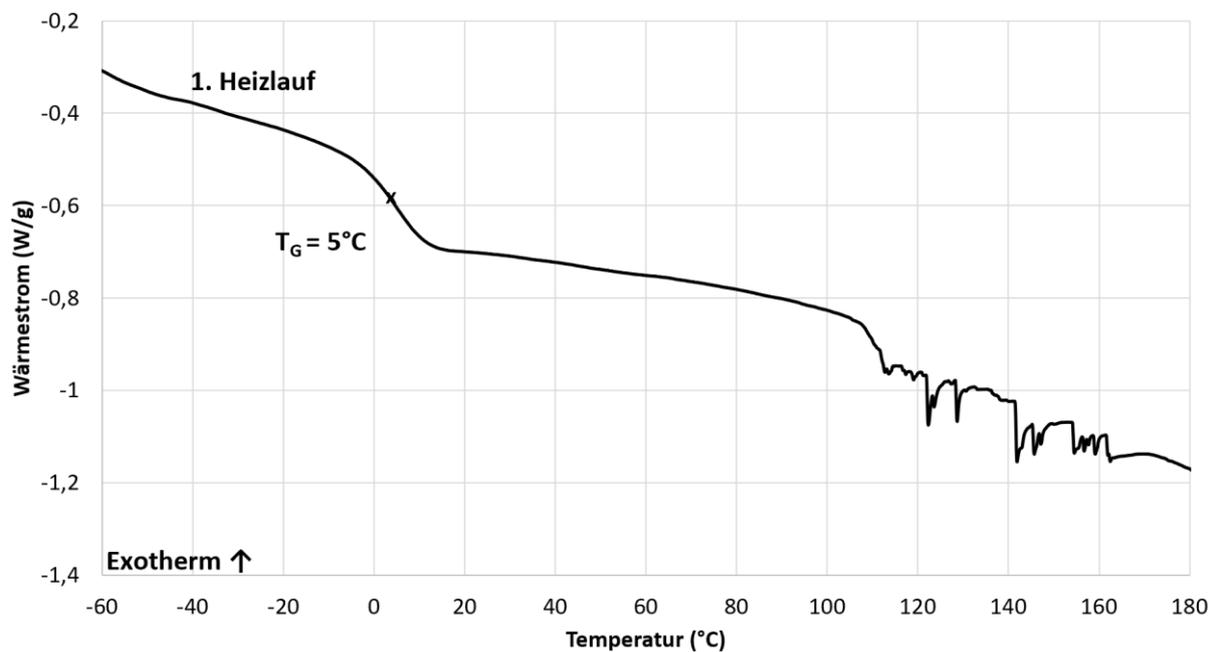
* Ratio: jeweilige Stoffmenge geteilt durch Stoffmenge Vanillin-Trimer **12**

Anhang Tab. 14: Masseverlust der zweiten Vanillin-Trimer-Probe **12** nach DSC-Heizlauf bis 180°C

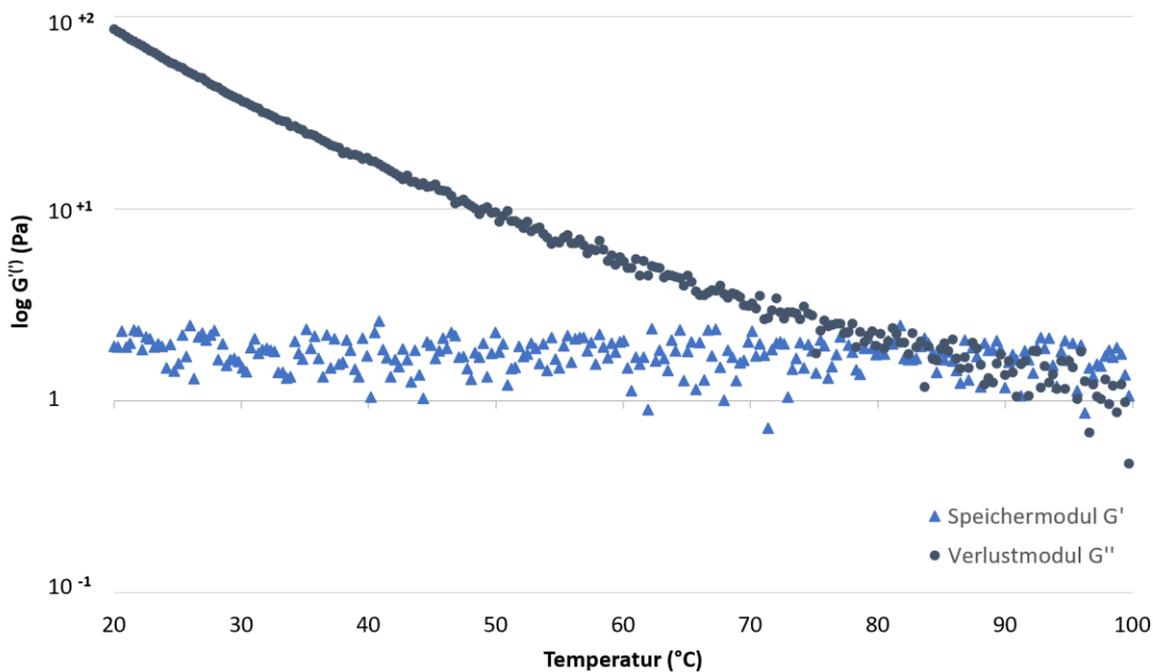
	m (mg)	Stoff	M (g/mol)	n (mmol)	Ratio*
Einwaage (mg)	13,882	Vanillin-Trimer 12	960,77	0,0144	1,00
Masse nach DSC	7,4351	HDI-Trimer N 3600	476,53	0,0156	1,08
Masseverlust (mg)	6,4469	Vanillin	152,14	0,0424	2,94

* Ratio: jeweilige Stoffmenge geteilt durch Stoffmenge Vanillin-Trimer **12**

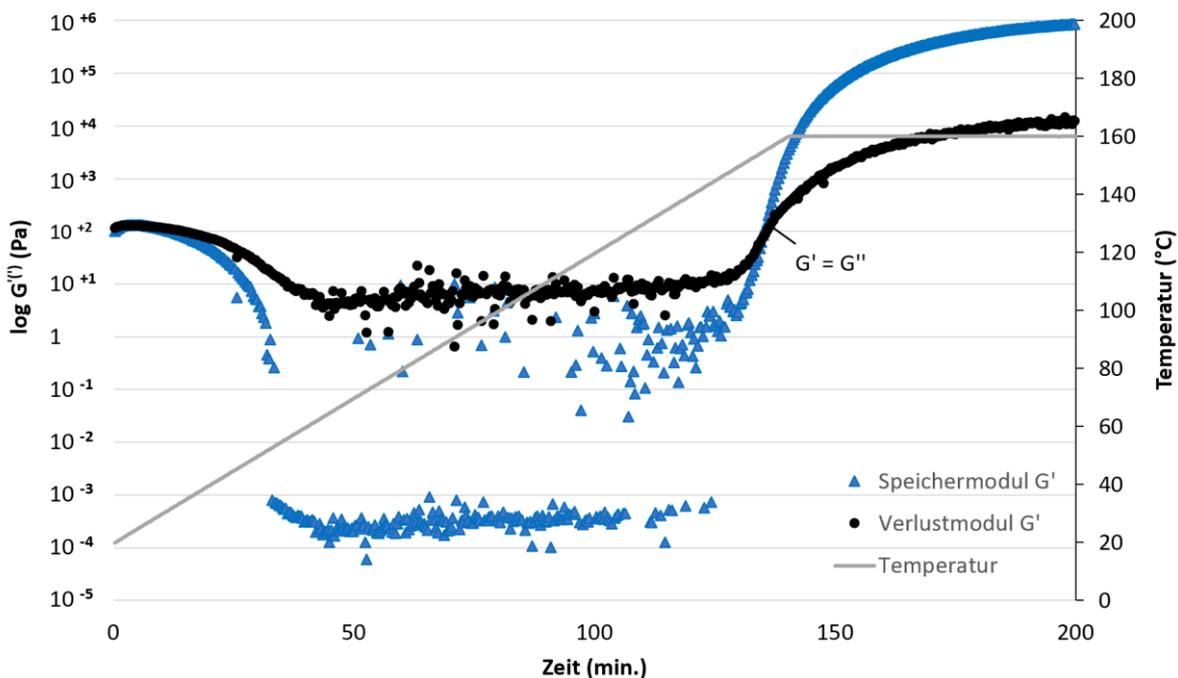
Somit ergibt sich eine prozentuale Deblockierung des Vanillins von 96,0 % (2,88/3) und 98,0 % (2,94/3) für die jeweiligen Proben.

DSC-Thermogramme: 1. Heizlauf der Vanillin-Trimer-Proben 12Anhang Abb. 63: DSC-Thermogramm (Heizrate = 10 °C/min.) von **12** (-60-180 °C, 1. Heizlauf), 1. ProbeAnhang Abb. 64: DSC-Thermogramm (Heizrate = 10 °C/min.) von **12** (-60-180 °C, 1. Heizlauf), 2. Probe

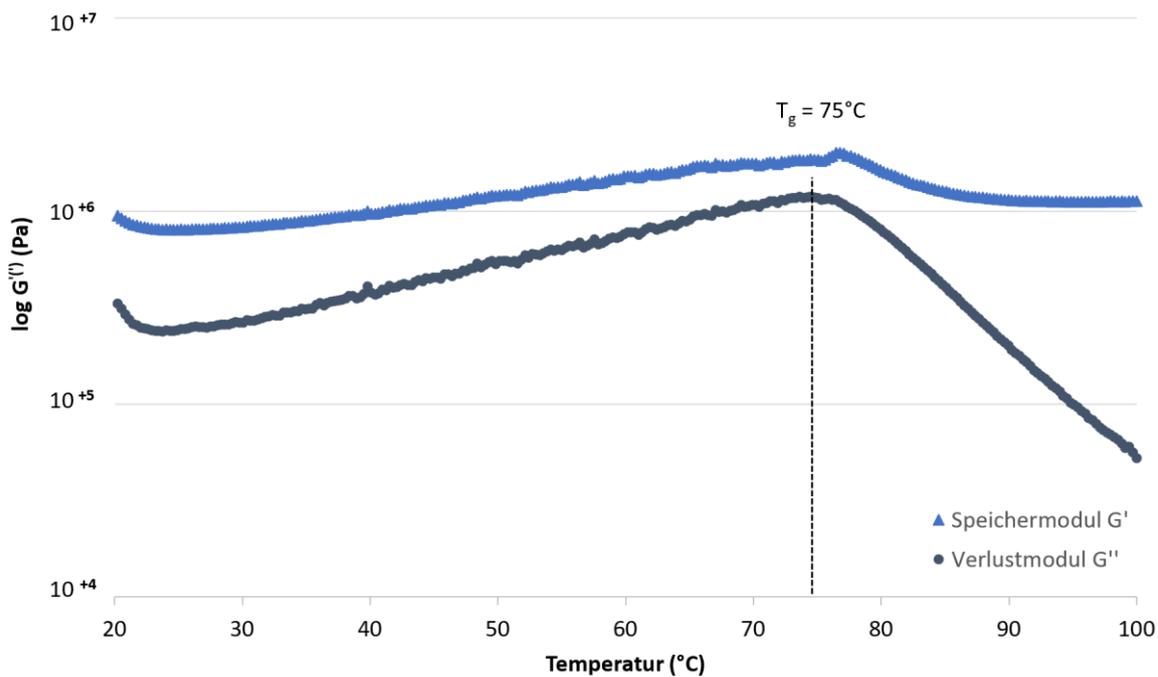
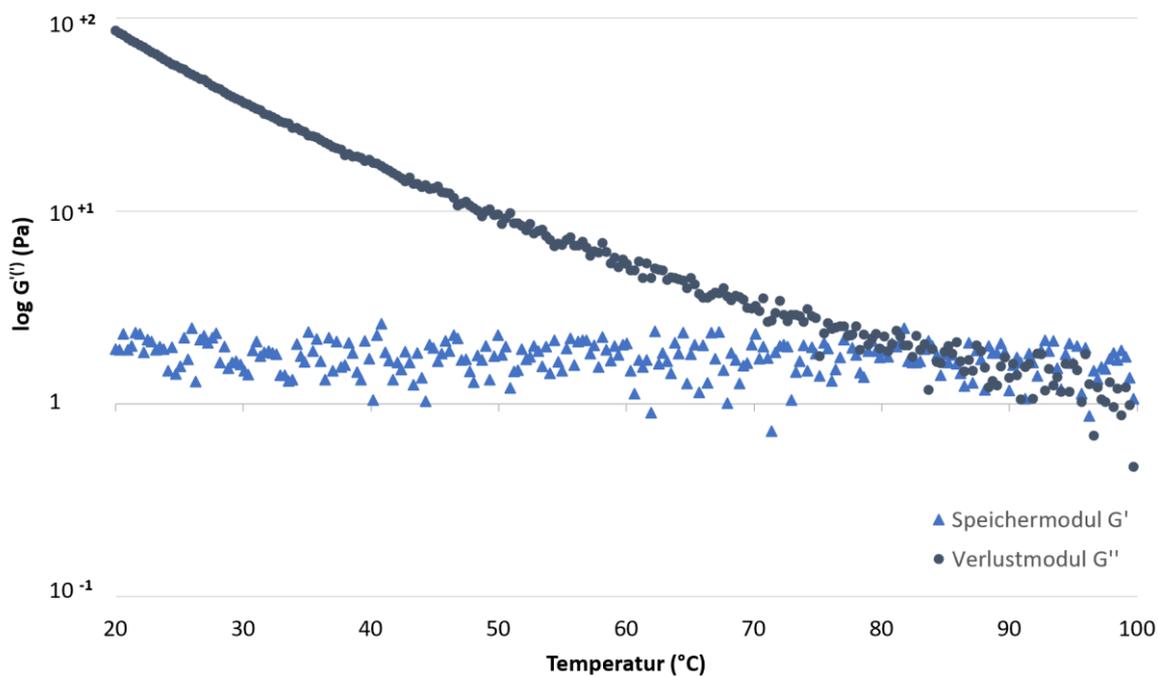
DMTA-Messungen: DMTA-Messungen von N 3600, 13 und 14



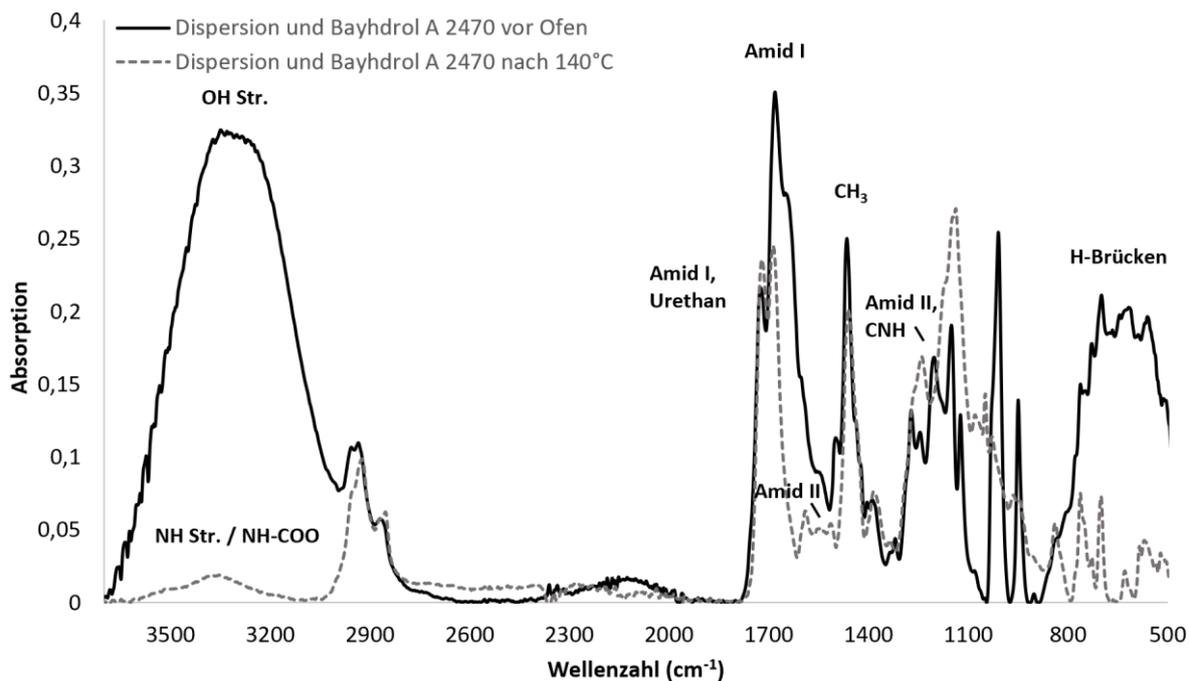
Anhang Abb. 65: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ bis 100 $^{\circ}\text{C}$) N 3600, 2. Heizlauf



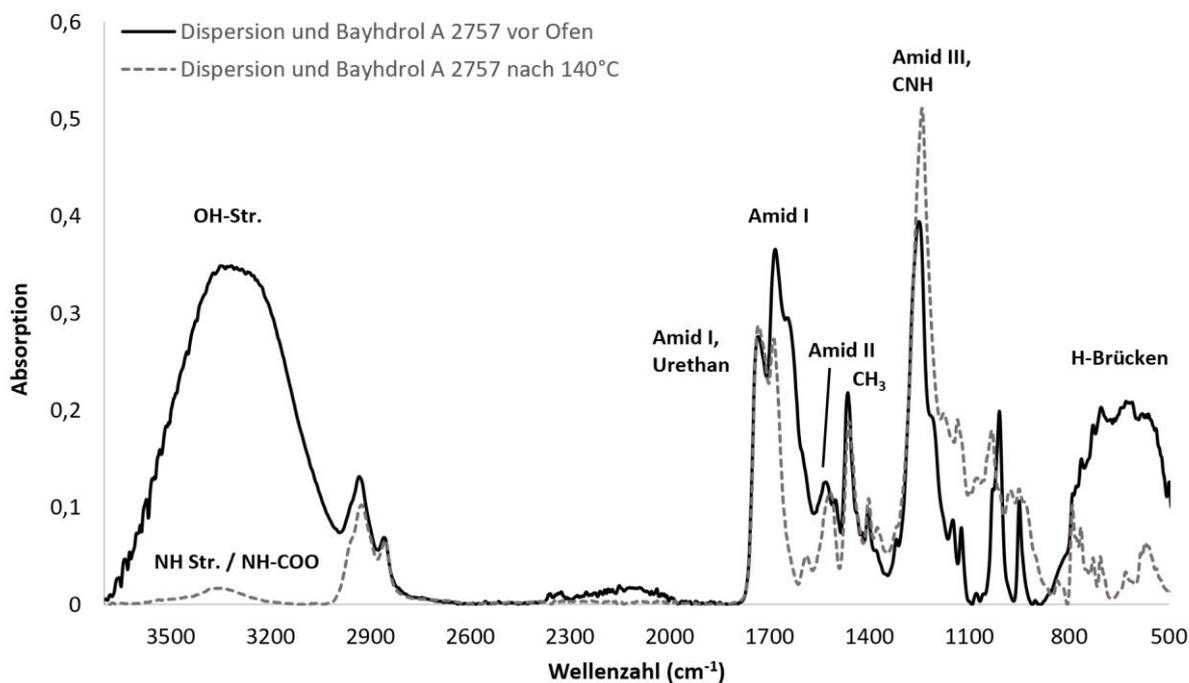
Anhang Abb. 66: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ bis 160 $^{\circ}\text{C}$) 14, 1. Heizlauf

Anhang Abb. 67: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 100 °C) 14, 2. HeizlaufAnhang Abb. 68: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 170 °C) 13, 2. Heizlauf

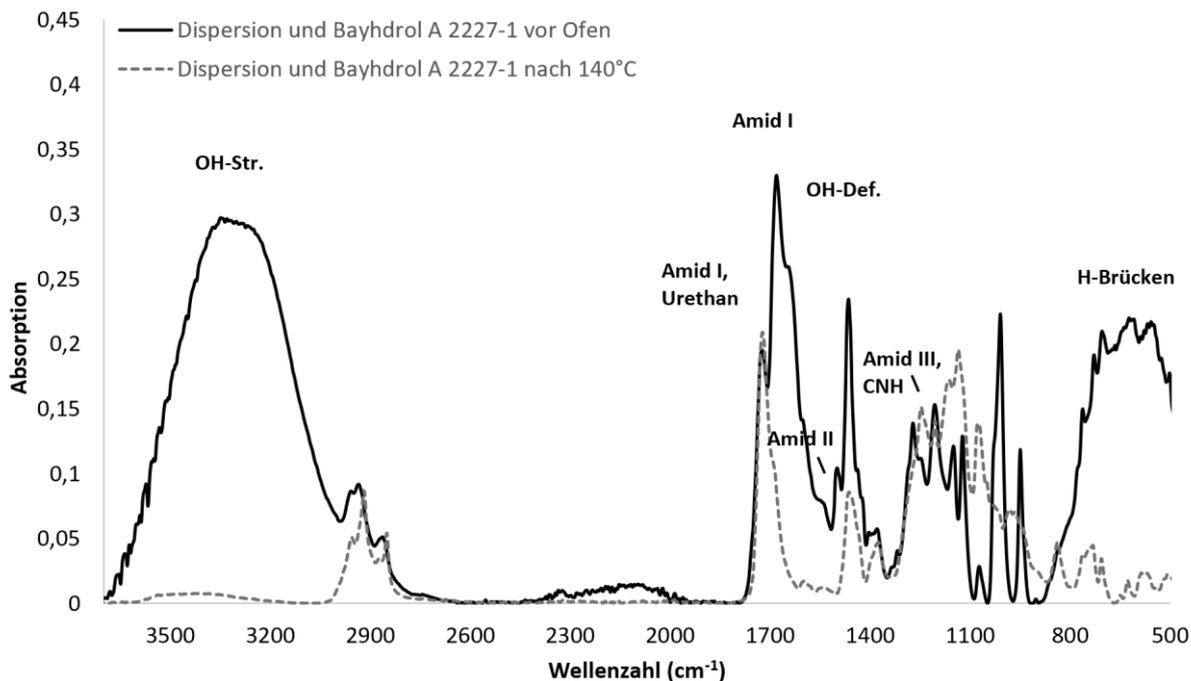
IR-Spektren: Umsetzungen der Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit OH-haltigen Bindemitteldispersionen



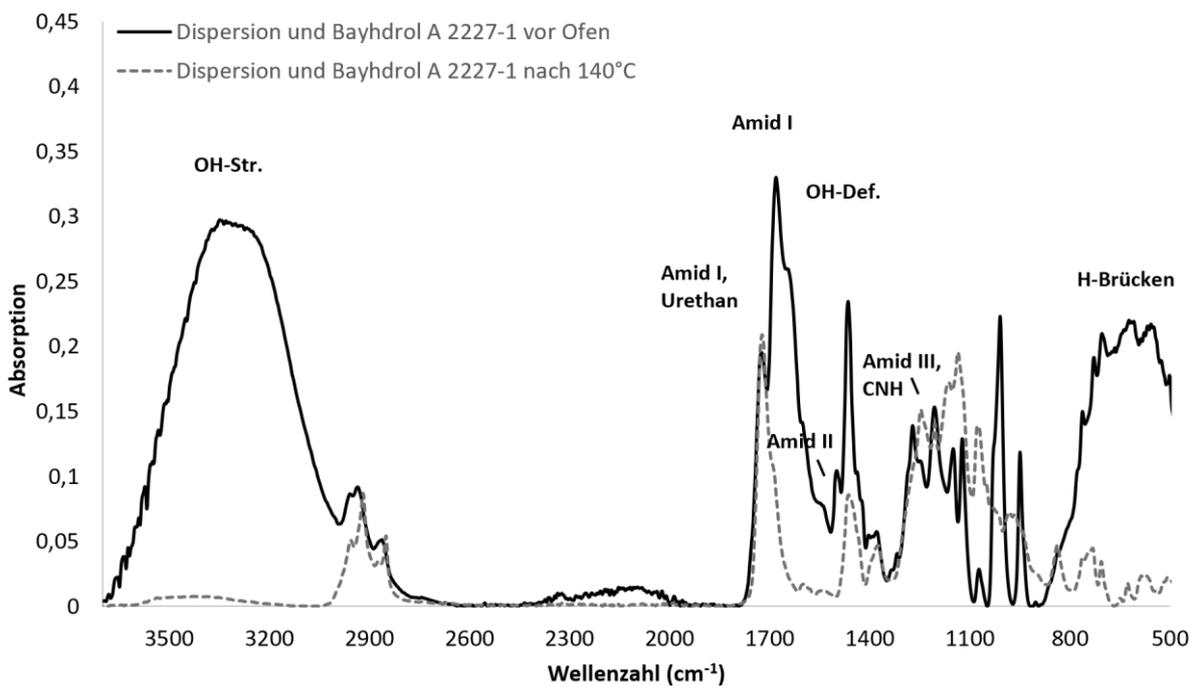
Anhang Abb. 69: IR-Spektrum von Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhdrol® A 2470, vor und nach 30 Min. 140°C , von $3700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$



Anhang Abb. 70: IR-Spektrum von Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhdrol® A 2757, vor und nach 30 Min. 140°C , von $3700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$

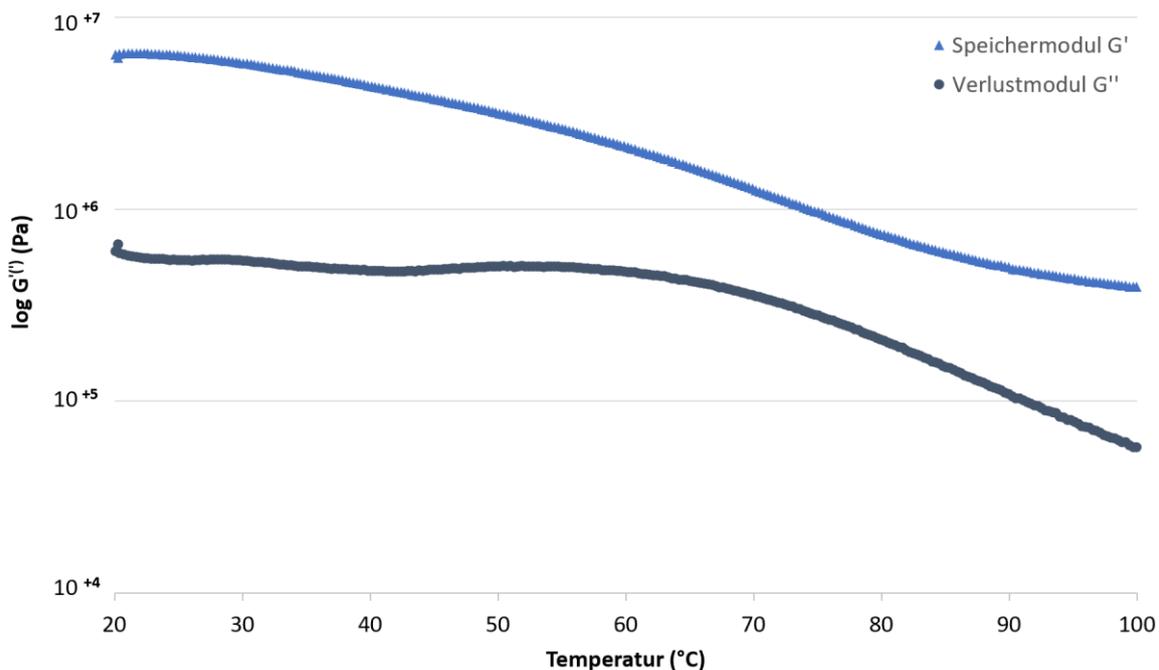


Anhang Abb. 71: IR-Spektrum von Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhdrol® A 2227-1, vor und nach 30 Min. 140°C , von $3700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$

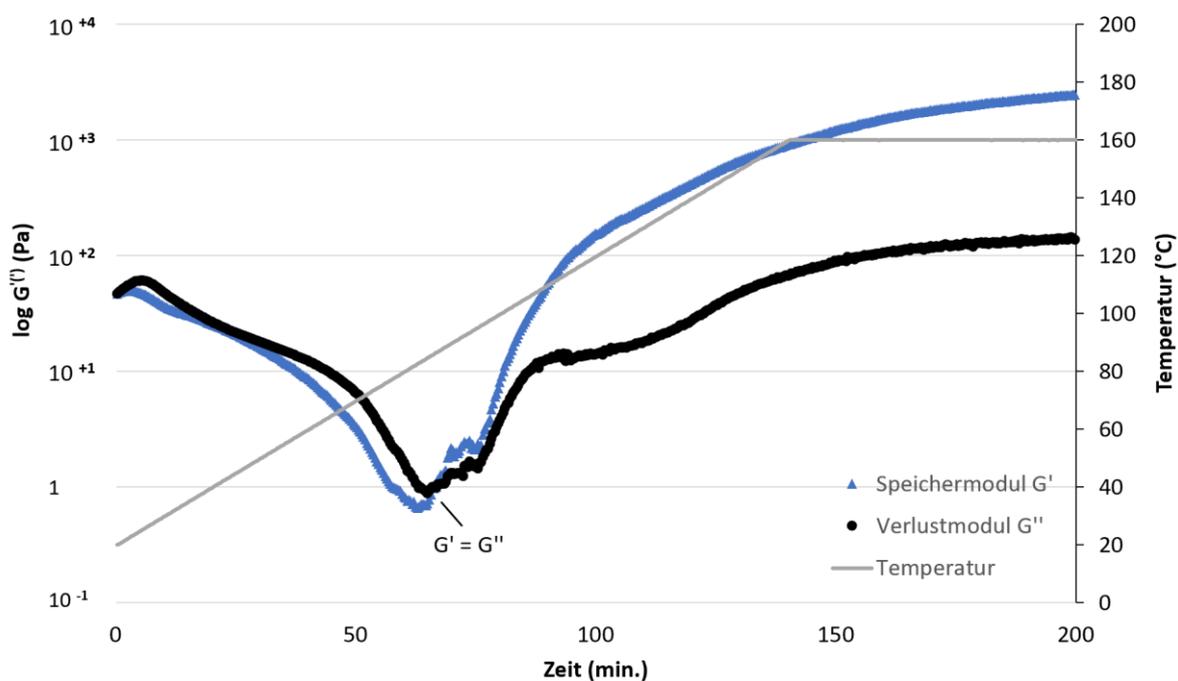


Anhang Abb. 72: IR-Spektrum von Vanillin-Na-4-HBS-Trimer-Dispersion (Blindprobe), vor und nach 30 Min. 140°C , von $3700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$

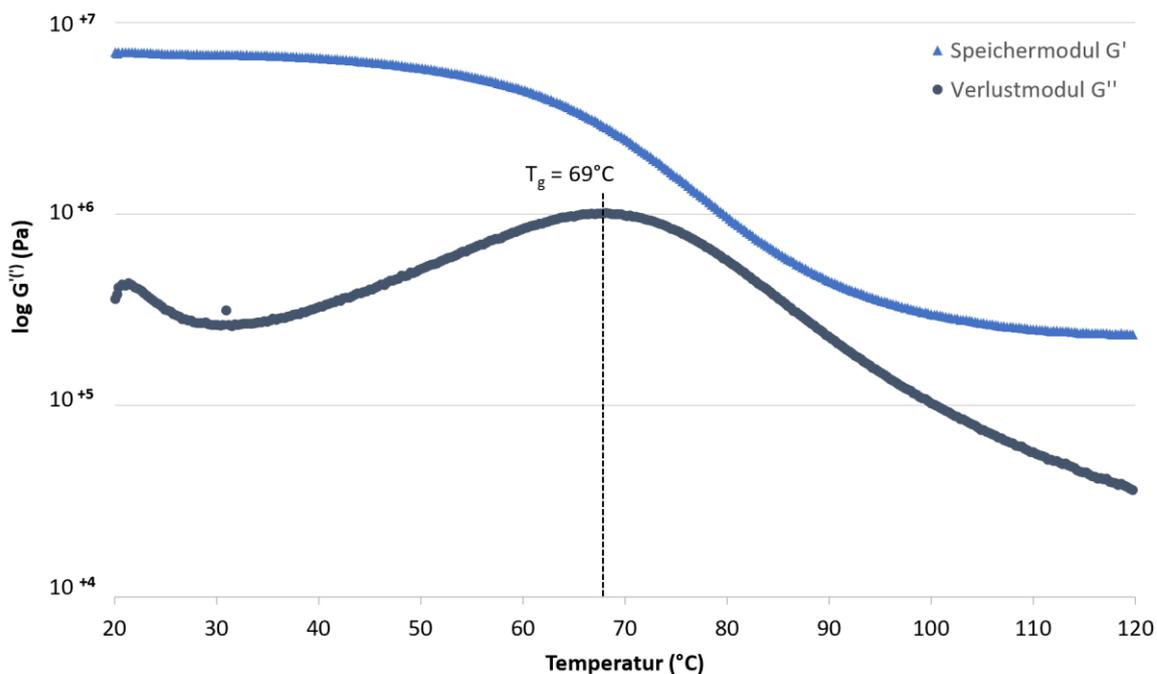
DMTA-Messungen: Umsetzungen der Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit OH-haltigen Bindemitteldispersionen



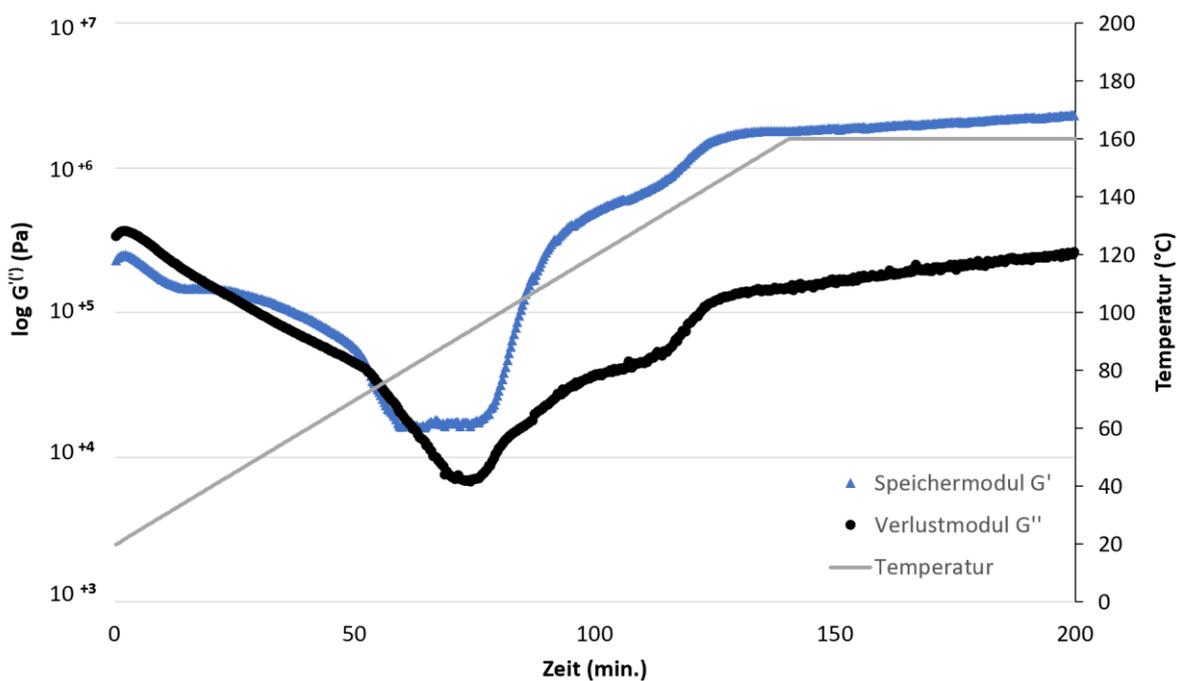
Anhang Abb. 73: DMTA-Messung Vanillin-Na-HBS-Trimer (Blindprobe), 2. Heizlauf, 100 °C, 1 °C/min.



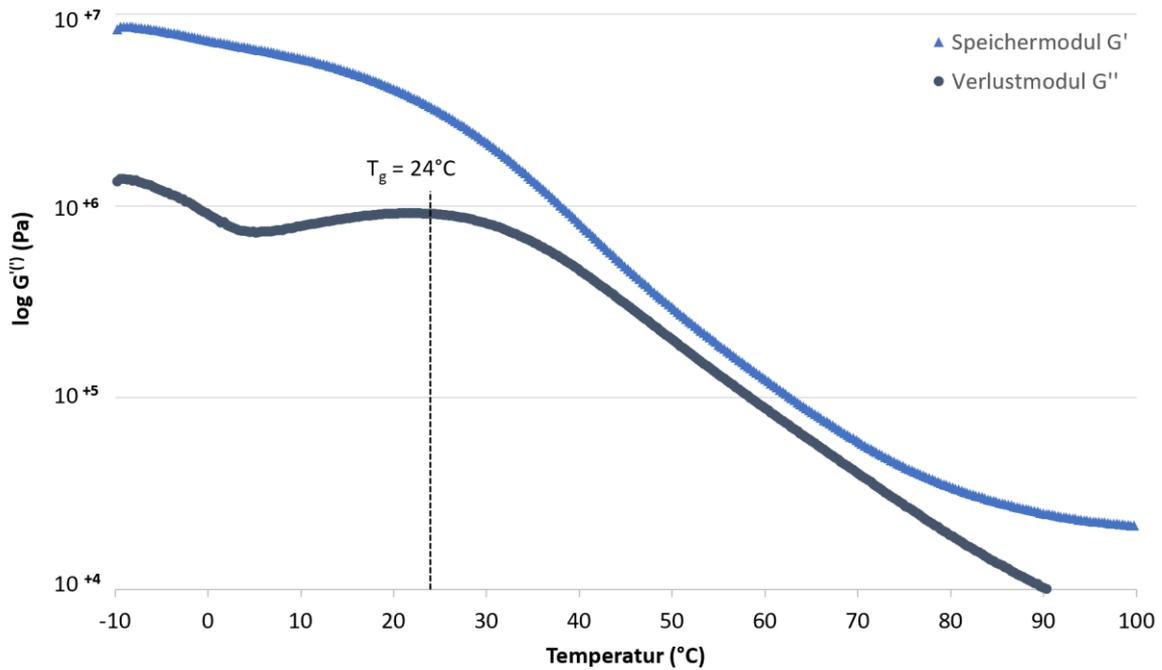
Anhang Abb. 74: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 160 °C) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhydrol® A 2227/1, 1. Heizlauf



Anhang Abb. 75: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ bis 120 $^{\circ}\text{C}$) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhydrol[®] A 2227/1, 2. Heizlauf

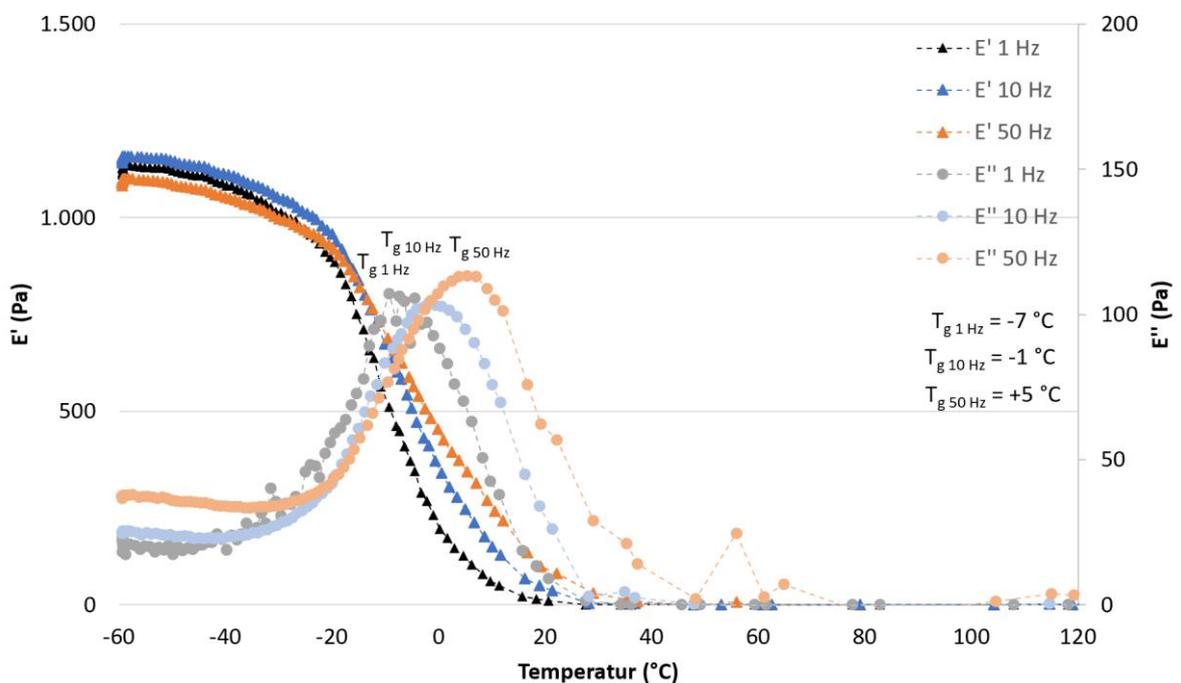


Anhang Abb. 76: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ bis 160 $^{\circ}\text{C}$) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhydrol[®] U 2757, 1. Heizlauf

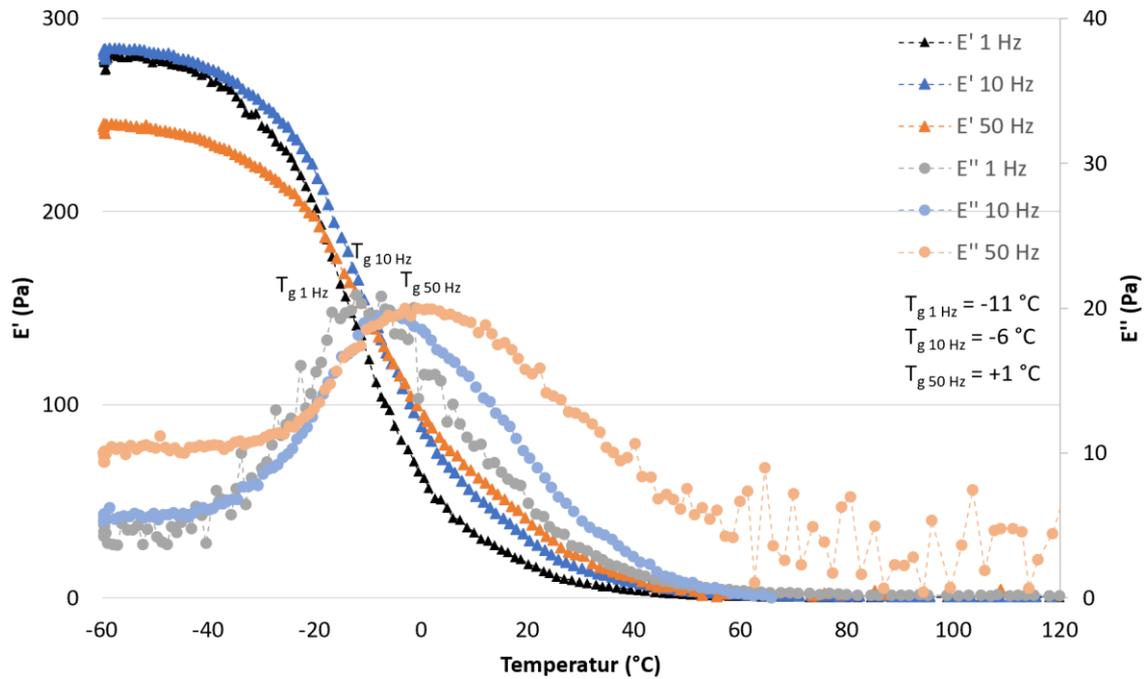


Anhang Abb. 77: DMTA (Amplitude 0,05 %, Frequenz 10 rad/s, ΔT 1 °C/min. bis 100 °C) von Vanillin-Na-HBS-Trimer-Dispersion mit Bayhydrol® U 2757, 2. Heizlauf

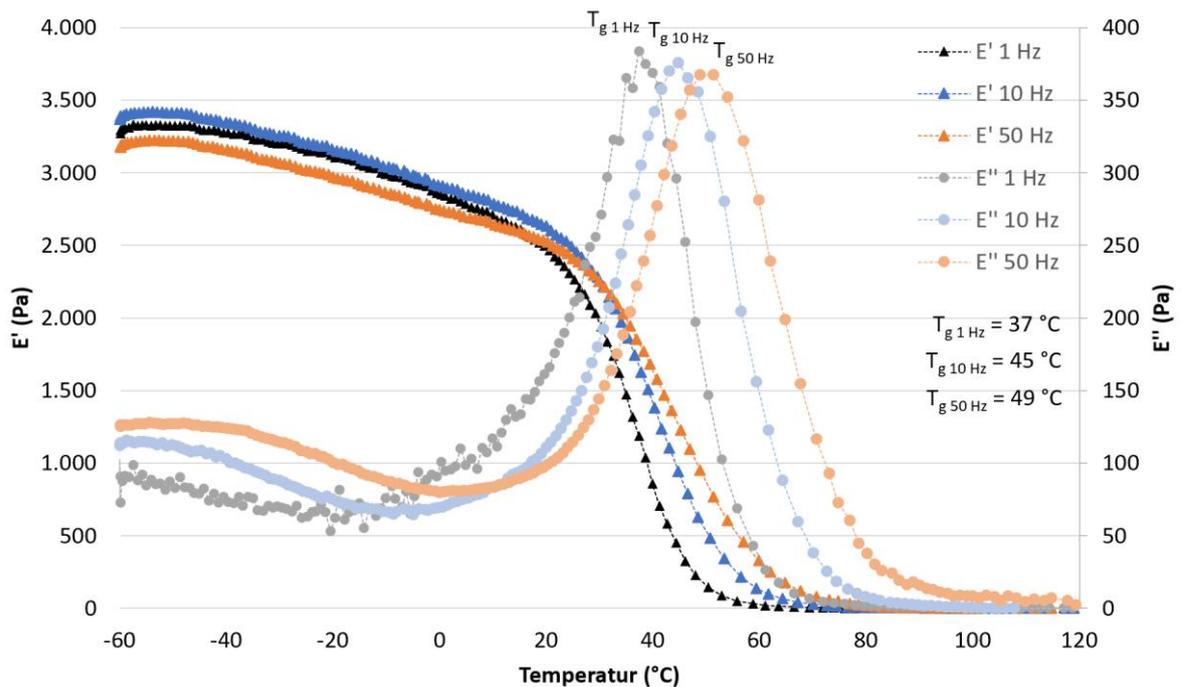
DMTA-Messungen: DMTA-Messungen der Aldehyd-Amid-Vernetzungsversuche



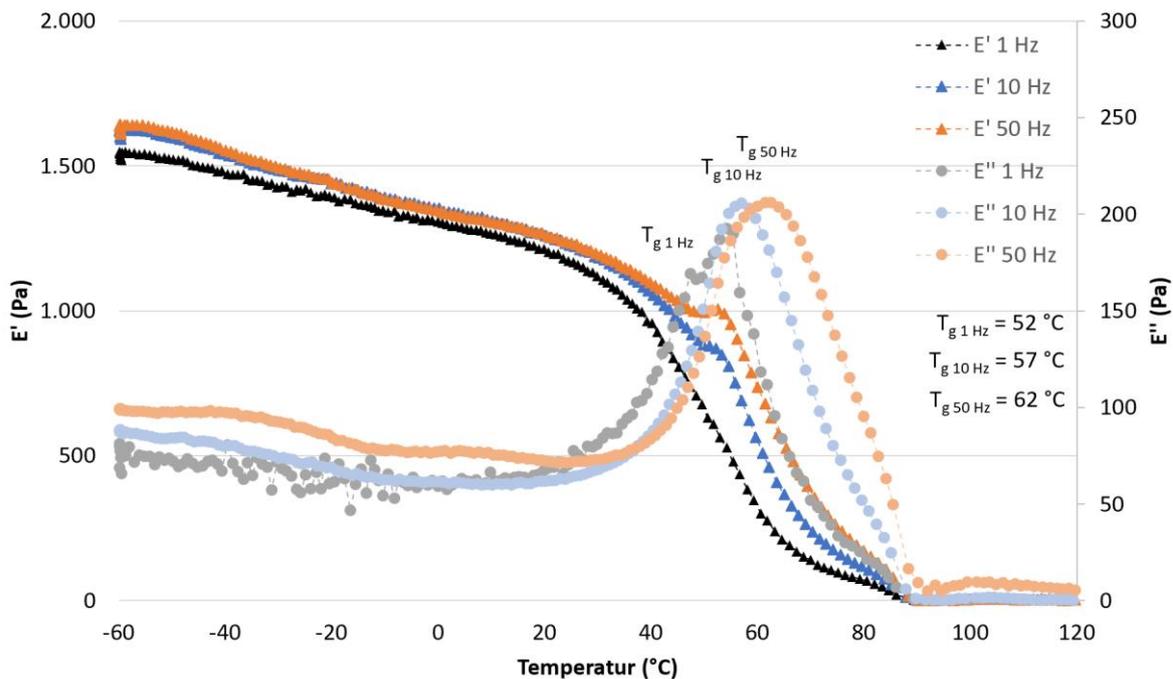
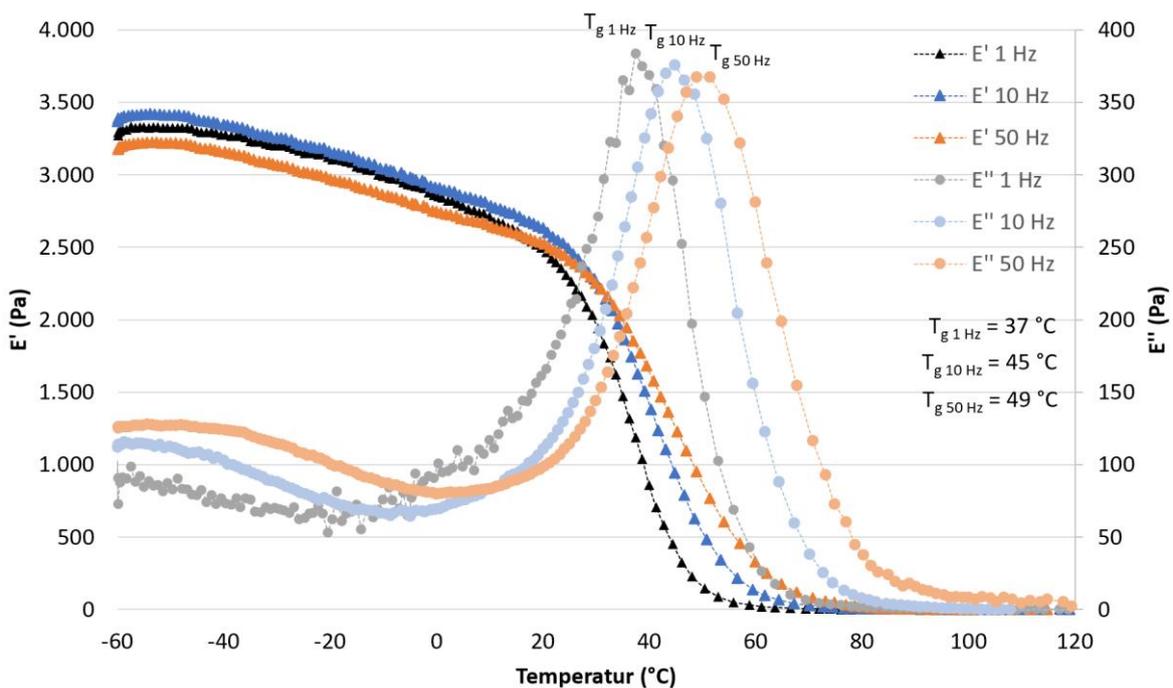
Anhang Abb. 78: Frequenzabhängige DMA-Messung von Glyoxal + MPEG-NH₃-Trim. **19** (5:1), Amplitude 5 μm

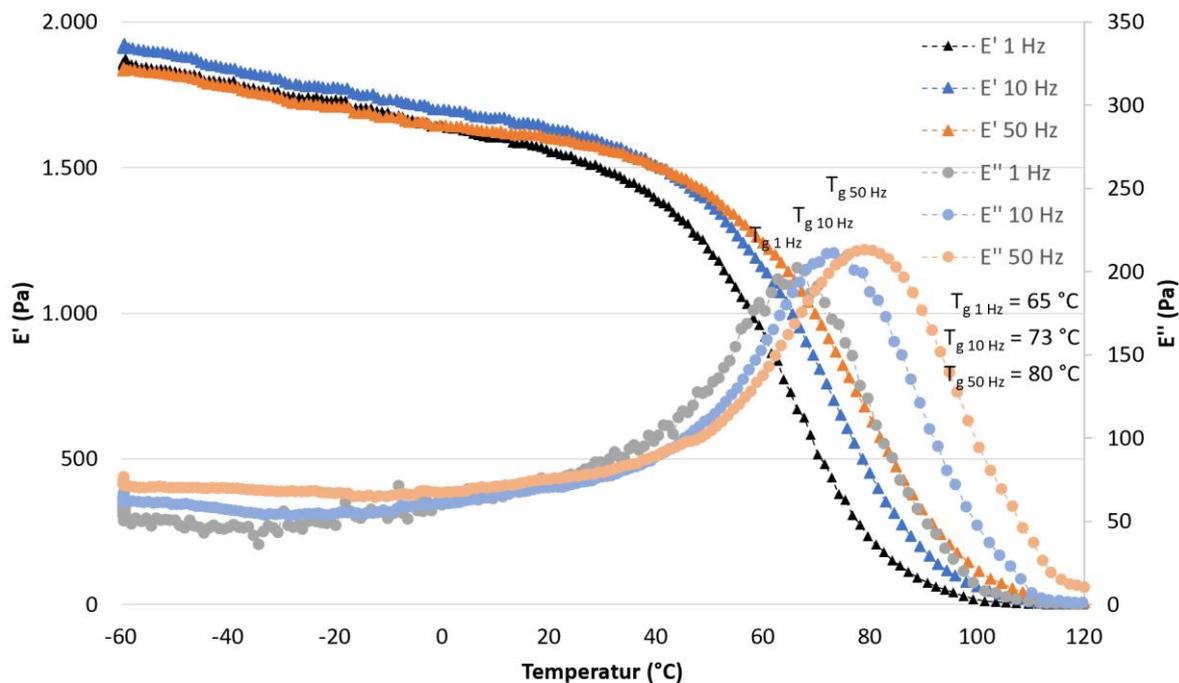


Anhang Abb. 79: Frequenzabhängige DMA-Messung von HMF-Dimer **11** + MPEG-NH₃-Trim. **19** (3:1), Amplitude 5 μm



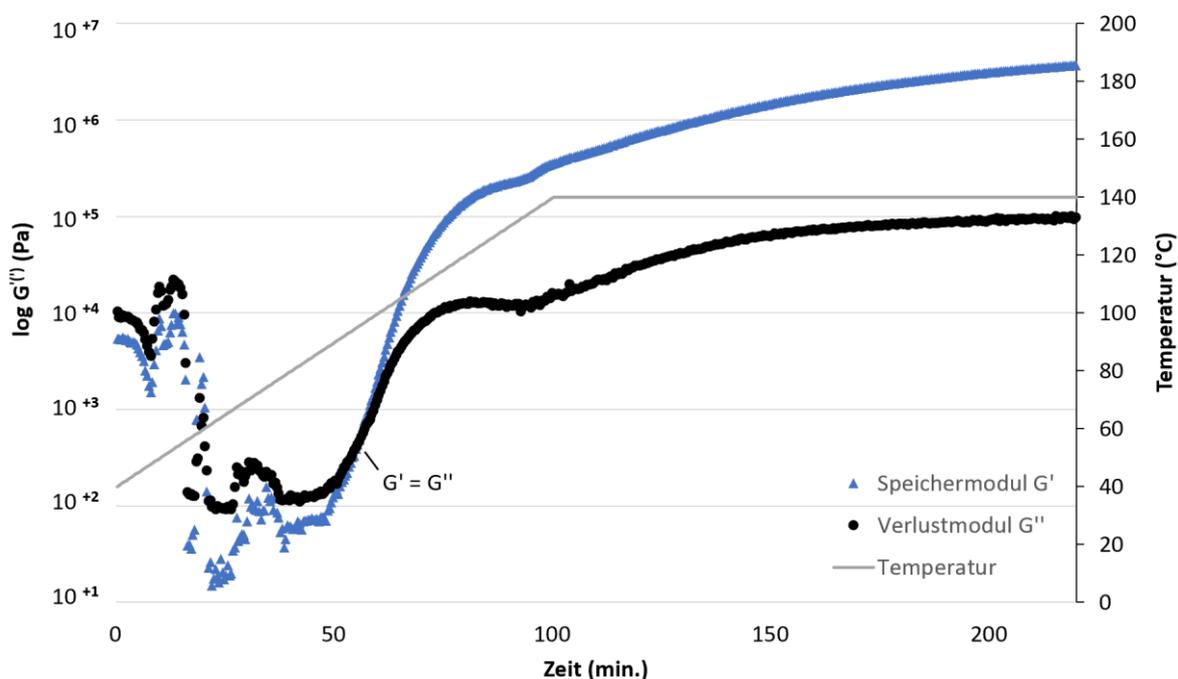
Anhang Abb. 80: Frequenzabhängige DMA-Messung von HMF-Trimer **15** + Urea (1:1), Amplitude 5 μm

Anhang Abb. 81: Frequenzabhängige DMA-Messung von Vanillin-Trimer **12** pur, Amplitude 3 μm Anhang Abb. 82: Frequenzabhängige DMA-Messung von Vanillin-Trimer **12** + Urea (1:1), Amplitude 5 μm

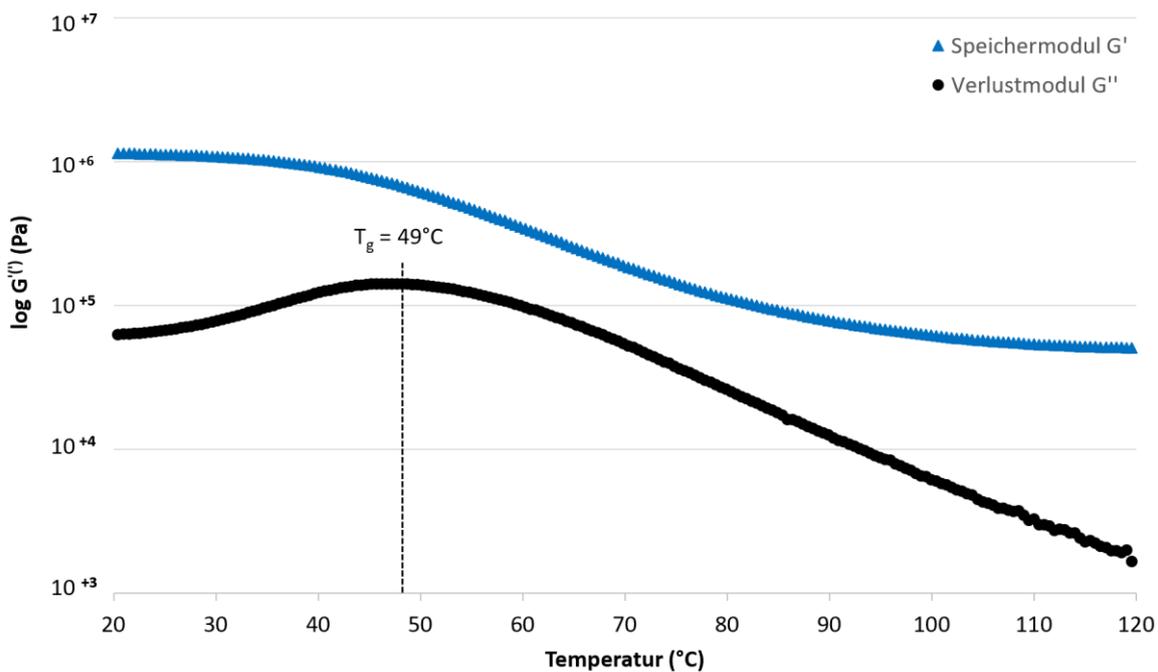


Anhang Abb. 83: Frequenzabhängige DMA-Messung von HBA-Trimer **14** + Urea (2:1), Amplitude 5 μm

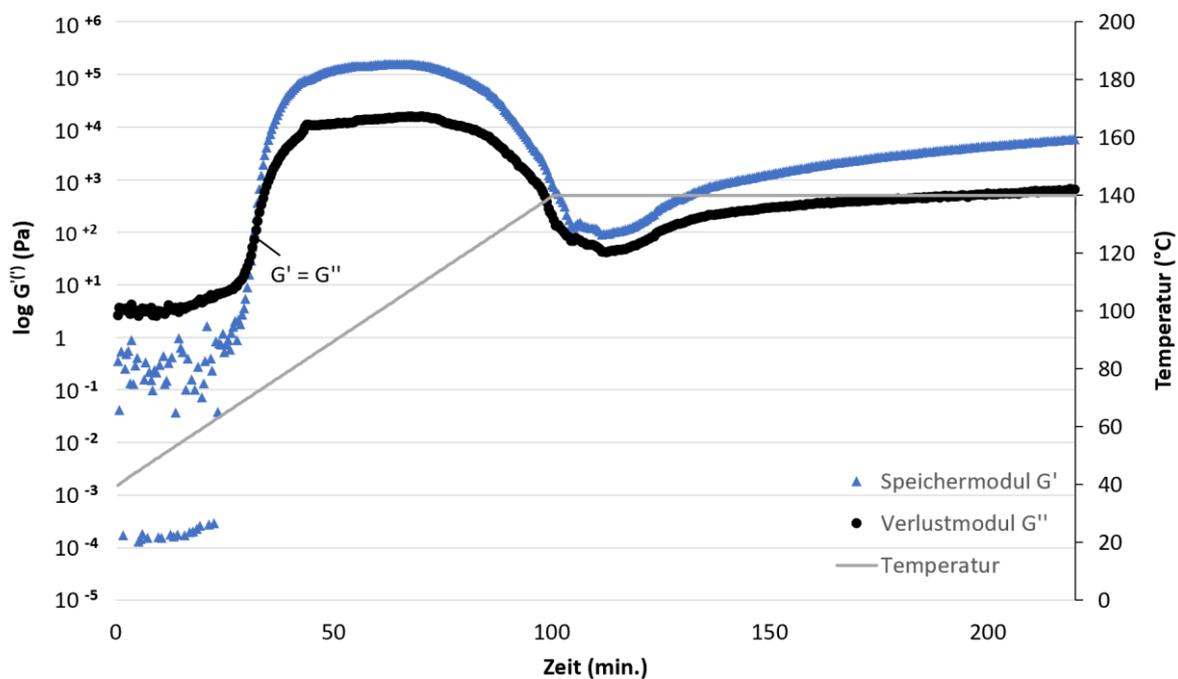
DMTA-Messungen: DMTA-Messungen ausgewählter Aldehyd-Amid-Vernetzungen



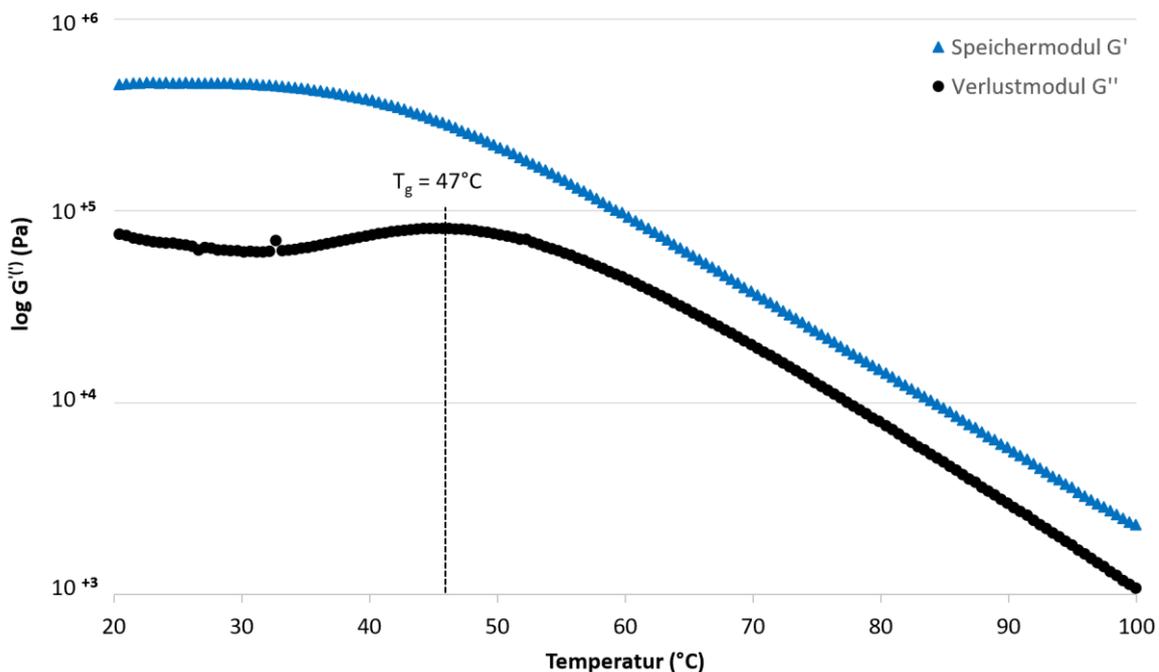
Anhang Abb. 84: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und Urea (1:1), 1. Heizlauf, 140 °C, 1 °C/min.



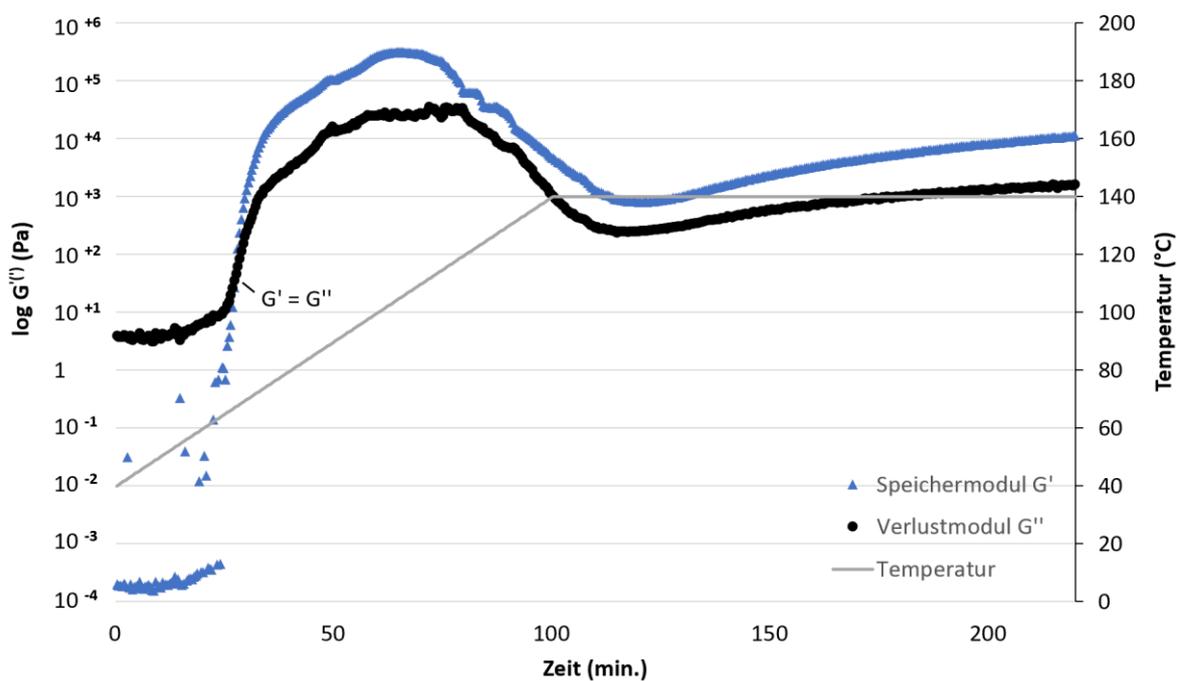
Anhang Abb. 85: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und Urea (1:1), 2. Heizlauf, 120 °C, 1 °C/min.



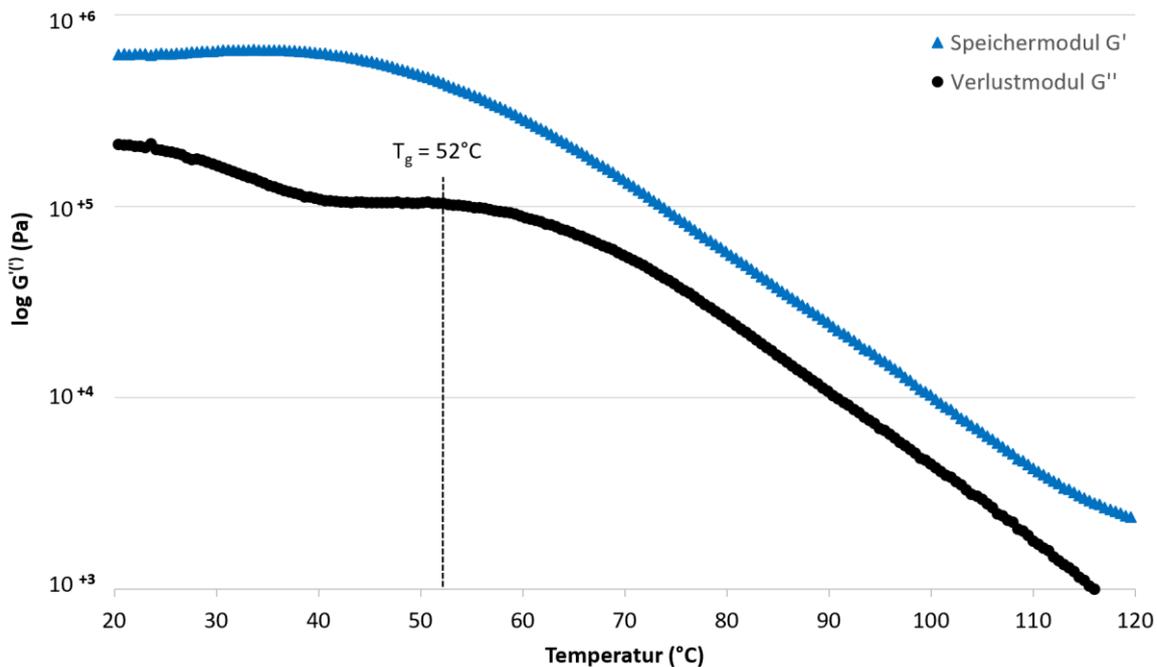
Anhang Abb. 86: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und N-Methylurea (1:1), 1. Heizlauf, 140 °C, 1 °C/min.



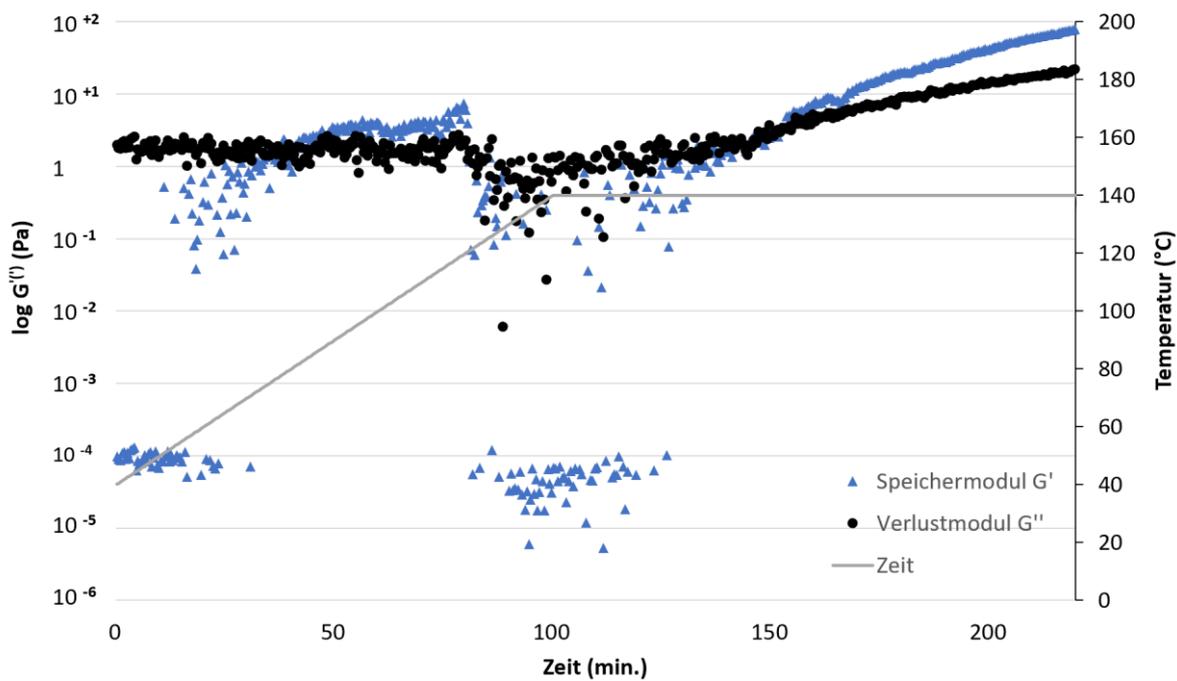
Anhang Abb. 87: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und N-Methylurea (1:1), 2. Heizlauf, 100 °C, 1 °C/min.



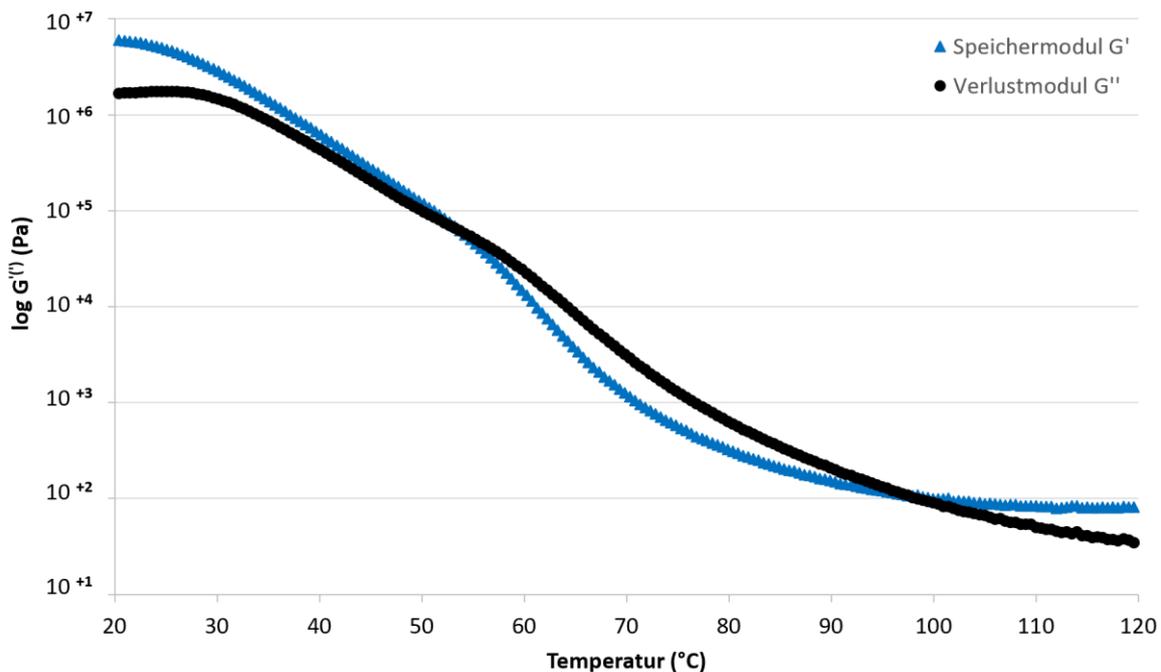
Anhang Abb. 88: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und N-Methylurea (1:2), 1. Heizlauf, 140 °C, 1 °C/min.



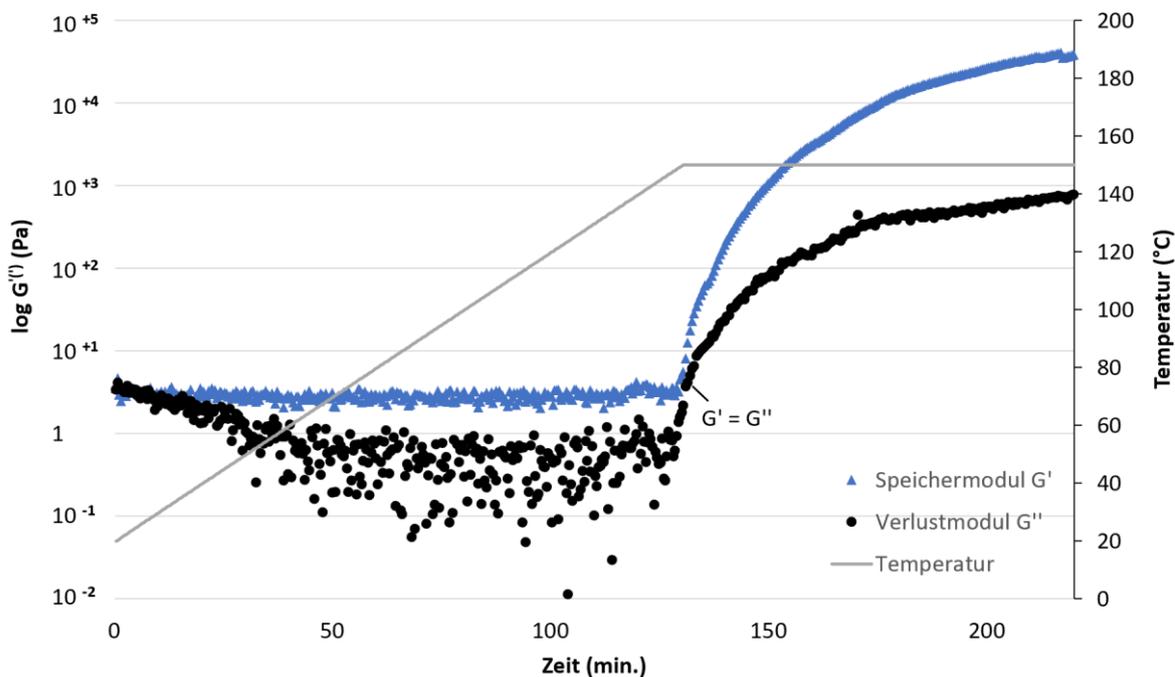
Anhang Abb. 89: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und N-Methylurea (1:2), 2. Heizlauf, 120 °C, 1 °C/min.



Anhang Abb.90: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und N,N'-Dimethylurea (1:1), 1. Heizlauf, 140 °C, 1 °C/min.

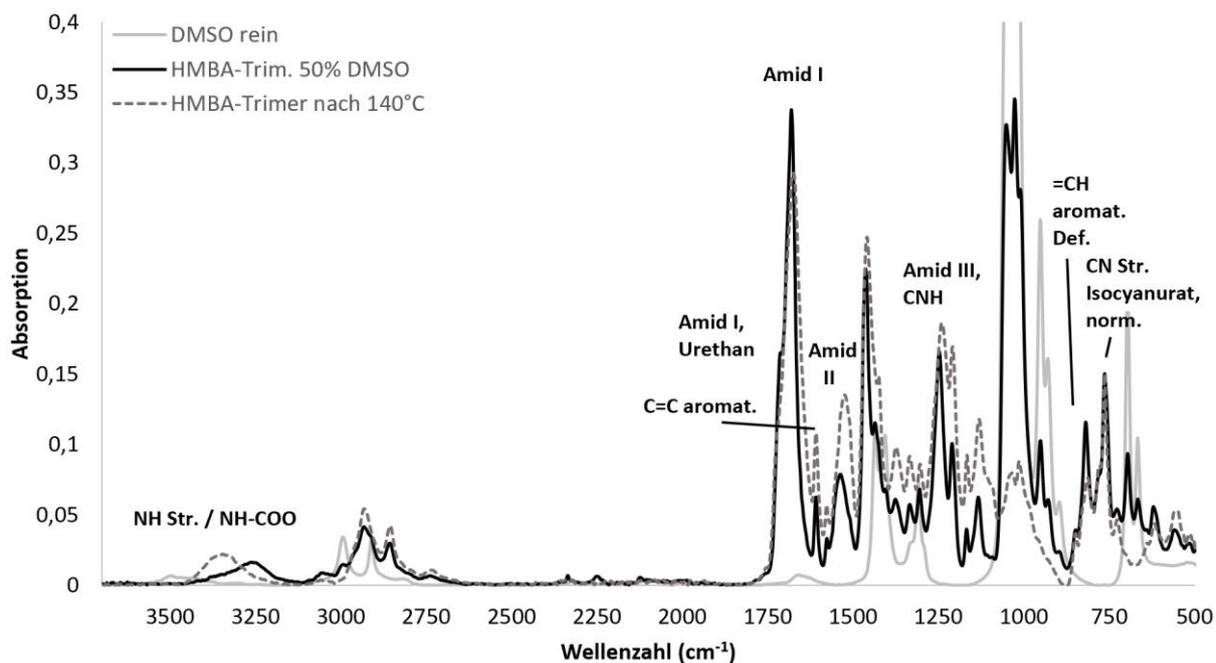


Anhang Abb. 91: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** und N,N'-Dimethylurea (1:1), 2. Heizlauf, 120 °C, 1 °C/min.

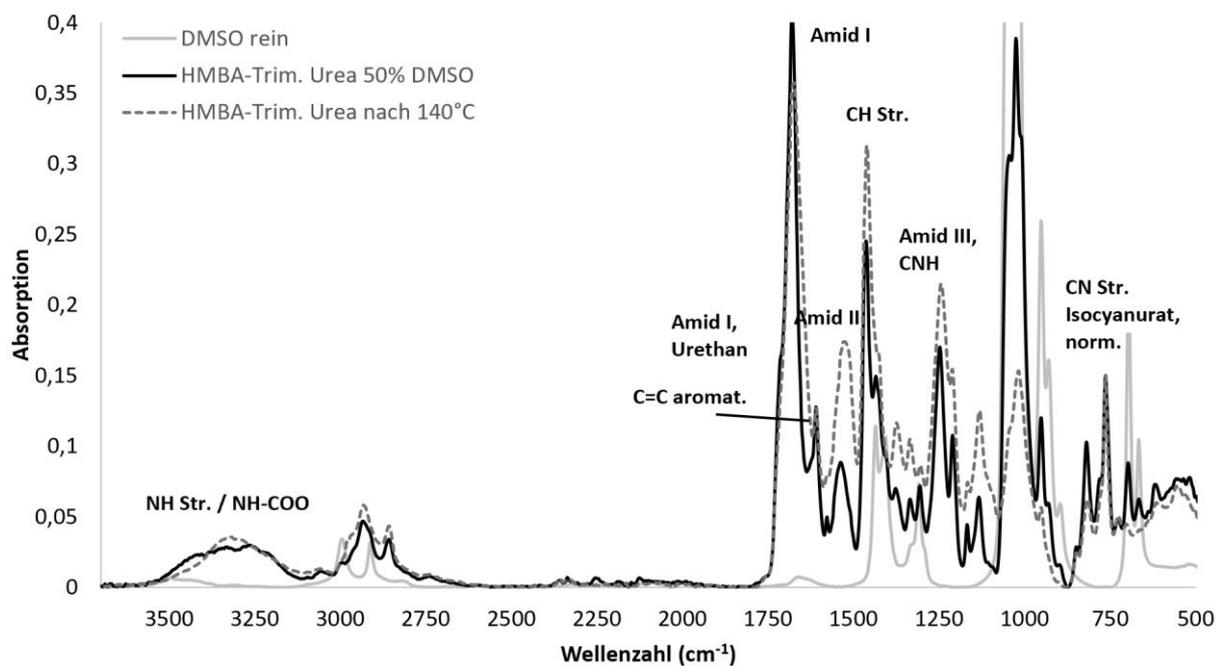


Anhang Abb. 92: DMTA-Messung HMBA-Trimer **13** MPEG-NH₃-Trimer **19** (1:1), 1. Heizlauf, 140 °C, 1 °C/min.

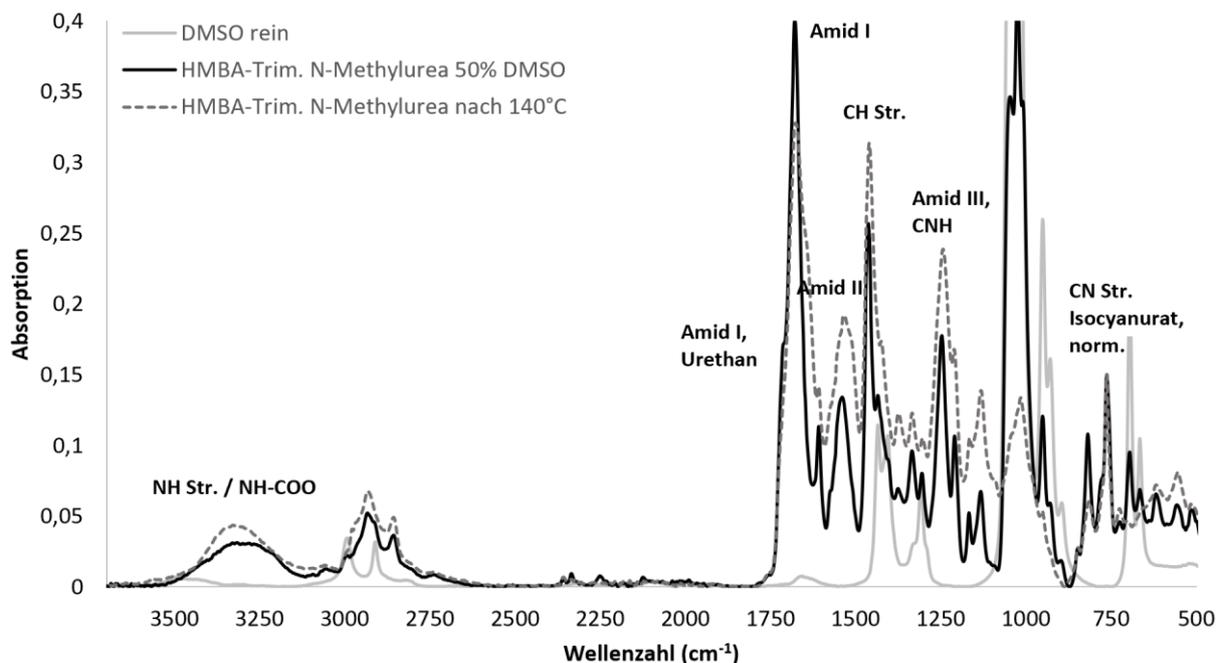
IR-Spektren: Aldehyd-Amid-Vernetzungen



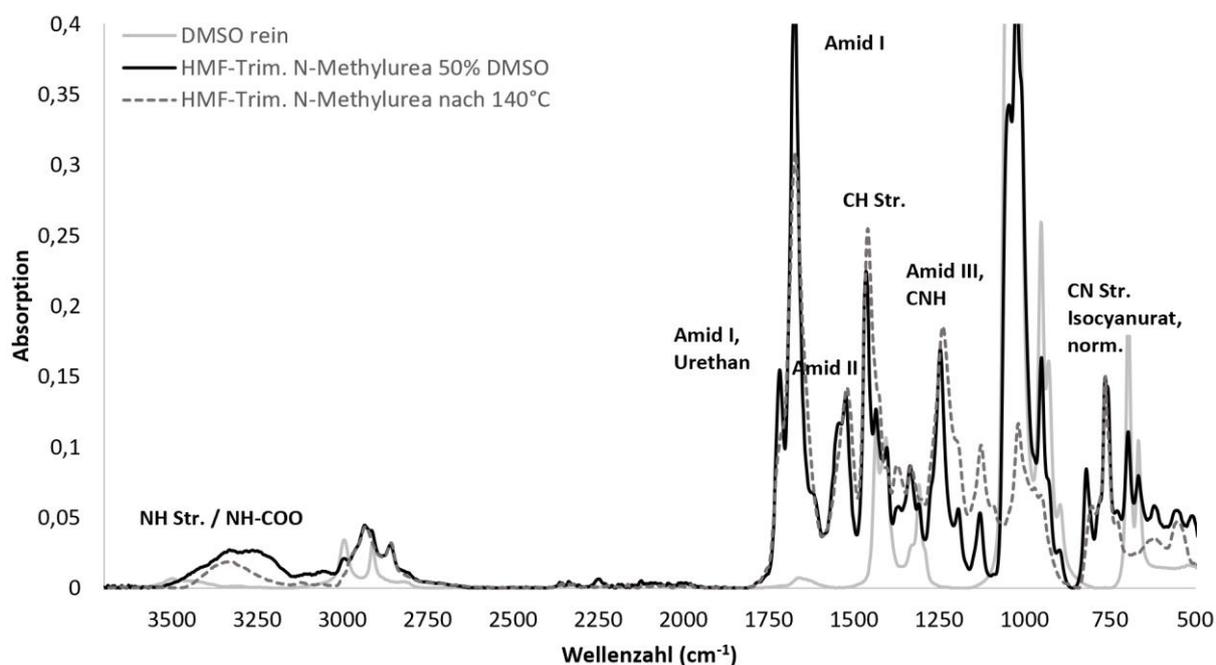
Anhang Abb. 93: IR-Spektrum von HMBA-Trimer **13** (Blindprobe) mit LSM (DMSO), vor und nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}



Anhang Abb. 94: IR-Spektrum von HMBA-Trimer **13** + Urea (1:1) mit LSM (DMSO), vor und nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}

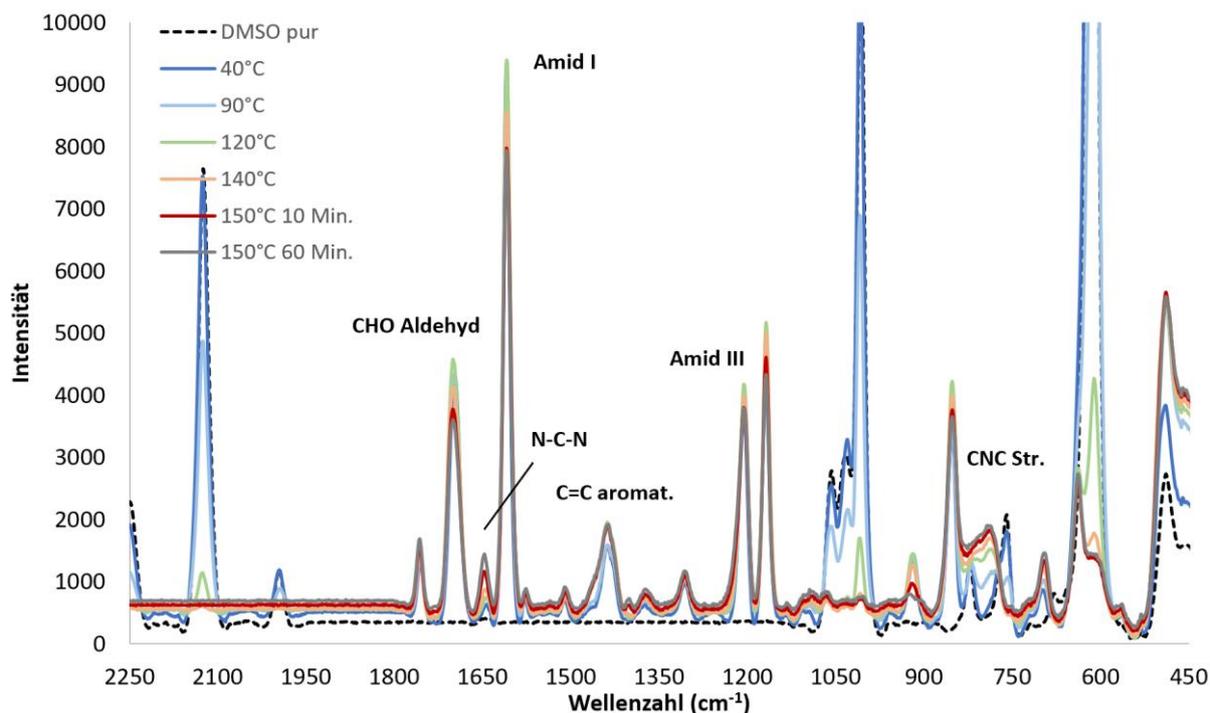


Anhang Abb. 95: IR-Spektrum von HMBA-Trimer **13** + N-Methylurea (1:1) mit LSM (DMSO), vor und nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}

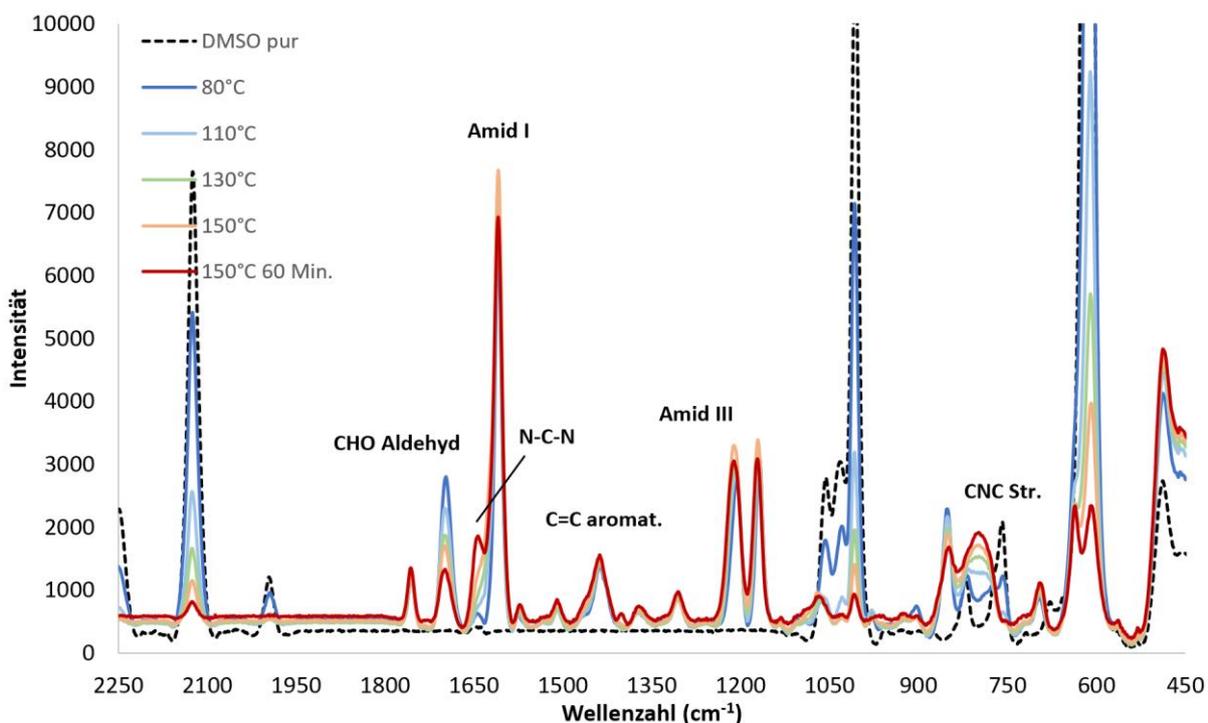


Anhang Abb. 96: IR-Spektrum von HMF-Trimer **15** + N-Methylurea (1:1) mit LSM (DMSO), vor und nach 30 Min. 140 °C, von 3700-500 cm^{-1}

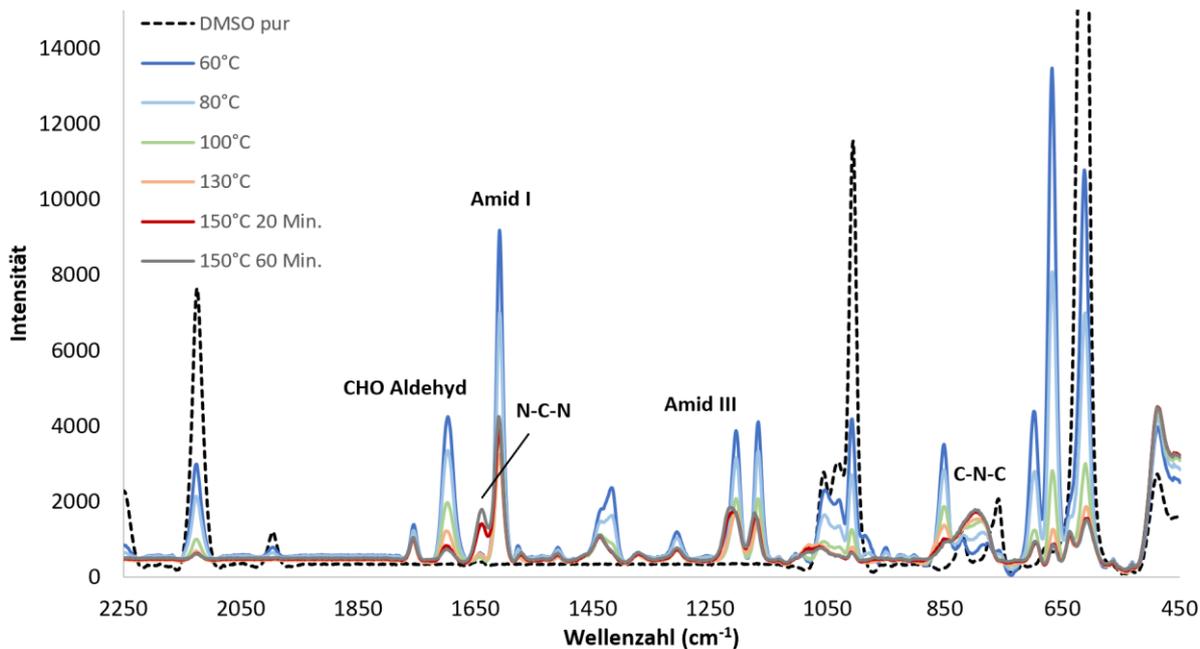
Raman-Spektren: Raman-Spektren der Raman-Rheometer-Kopplung im Rahmen der Aldehyd-Amid-Vernetzungsversuche



Anhang Abb. 97: Raman-Spektren von HMBA-Trimer **13** + N,N'-Dimethylurea (1:1), mit LSM (DMSO), versch. Temp., 0,5 % HAC, von 2250-450 cm⁻¹

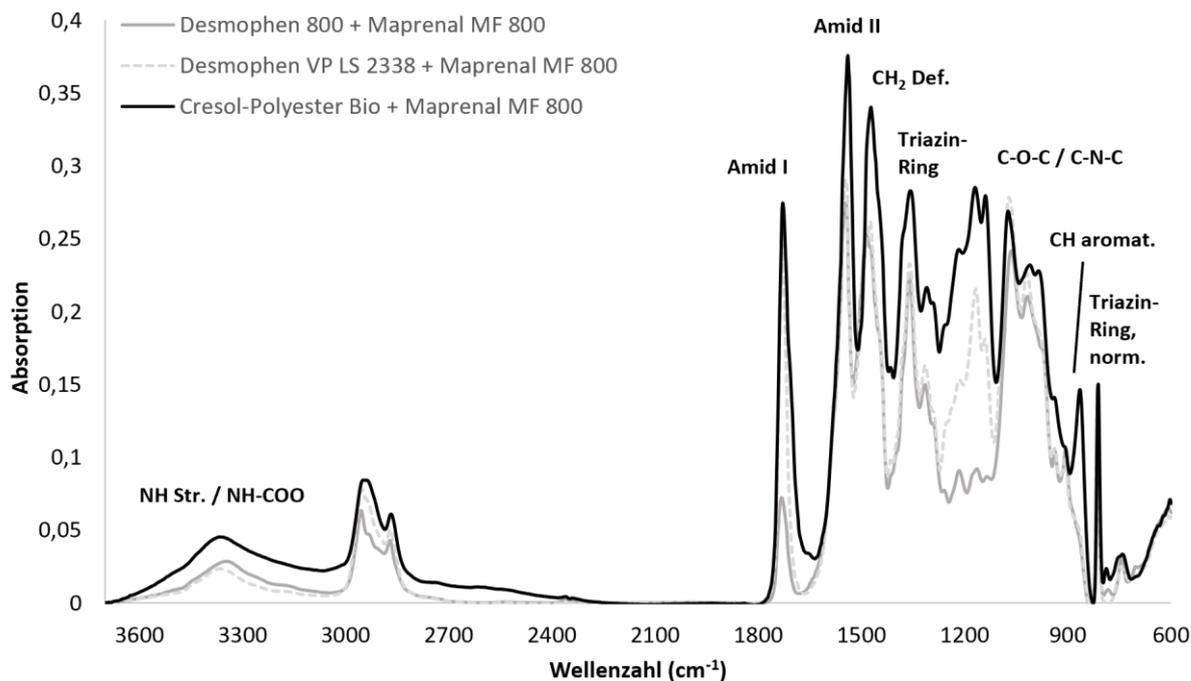


Anhang Abb. 98: Raman-Spektren von HMBA-Trimer **13** + N-Methylurea (1:1), mit LSM (DMSO), versch. Temp., 0,5 % HAC, von 2250-450 cm⁻¹



Anhang Abb. 99: Raman-Spektren von HMBA-Trimer **13** Urea (1:2), mit LSM (DMSO), versch. Temp., 0,5 % HAc, von 2250-450 cm^{-1}

IR-Spektren: Vergleichende Vernetzungsversuche von OH-Polyestern mit verschiedenen Härtersystemen



Anhang Abb. 100: IR-Spektren von Desmophen[®] 800, Desmophen[®] VP LS 2328 und enzymat. Polyester, vernetzt mit Maprenal[®] ultra N 3600 MF 800/55iB (1,2,3), 30 Min. 140 °C

Tabelle: AWETA-Ergebnisse der Polyester-Proben, vernetzt mit verschiedenen Härtersystemen

Anhang Tab. 15: Chemikalienbeständigkeiten der Polyester-Proben nach 30 Min. bei 140 °C, vernetzt mit verschiedenen Härtern

Proben-nummer	Probename	MEK	EtoH	Aceton	H ₂ O	DMSO
1	Desmophen [®] 800 und Maprenal [®] MF 800/55iB (1:1)	3	4	2	1	5
2	Desmophen [®] VP LS 2328 und Maprenal [®] MF 800/55iB (1:1)	2	2	4	1	5
3	Enzymatischer Polyester und Maprenal [®] MF 800/55iB (1:1)	3	2	2	1	3
4	Desmophen [®] 800 und Desmodur [®] ultra N 3600 (1.2:1)	2	2	2	1	3
5	Desmophen [®] VP LS 2328 und Desmodur [®] ultra N 3600 (1:1)	4	2	3	1	4
6	Enzymatischer Polyester und Desmodur [®] ultra N 3600 (1:1)	2	1	2	1	2
7	Desmophen [®] 800 und Ipox [®] CL 12 (1:1)	4	5	6	3	4
8	Desmophen [®] VP LS 2328 und Ipox [®] CL 12 (1:1)	/	/	/	/	/
9	Enzymatischer Polyester und Ipox [®] CL 12 (1:1)	3	2	3	1	3

Abbildungen: Filmeigenschaften der vergleichenden Vernetzungsversuche von OH-Polyestern mit verschiedenen Härtersystemen



Anhang Abb. 101: Beschichtungen von Desmophen[®] 800 (li.), Desmophen[®] VP LS 2328 (mi.) und enzymat. Polyester (re.), vernetzt mit Desmodur[®] ultra N 3600, nach 30 Min. bei 140 °C



Anhang Abb. 102: Beschichtungen von Desmophen® 800 (li.), Desmophen® VP LS 2328 (mi.) und enzymat. Polyester (re.), vernetzt mit Maprenal® MF 800, nach 30 Min. bei 140 °C

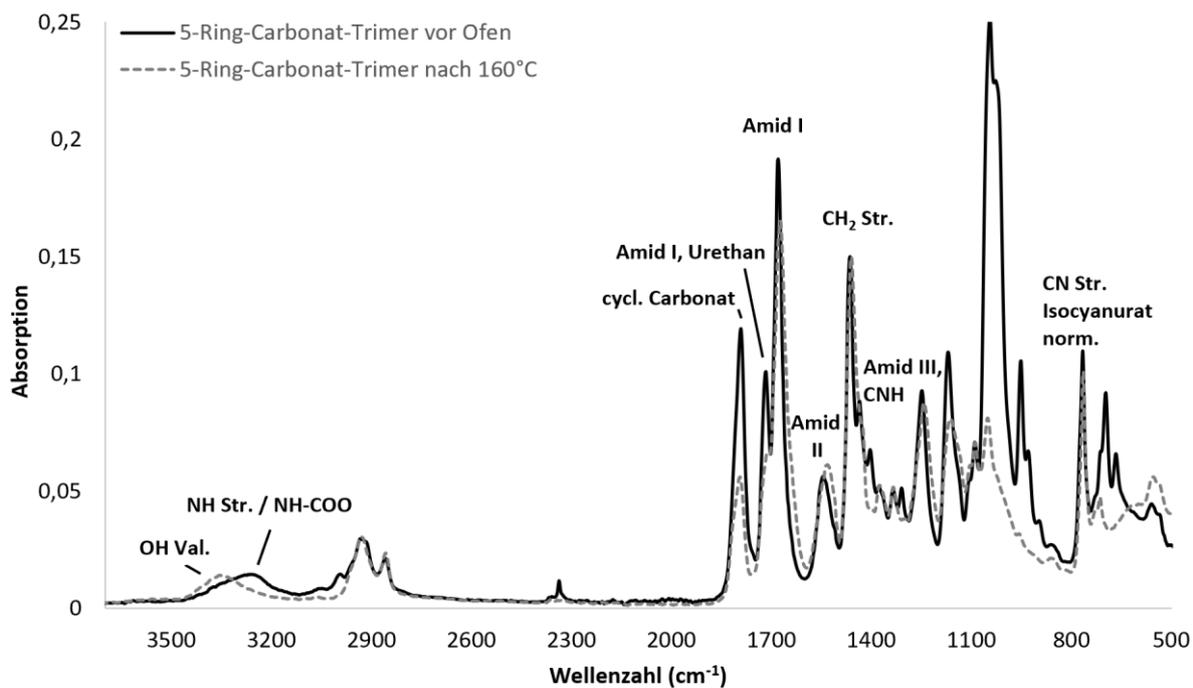


Anhang Abb. 103: Beschichtungen von Desmophen® 800 (li.) und enzymat. Polyester (re.), vernetzt mit Ipox® CL 12, nach 30 Min. bei 140 °C



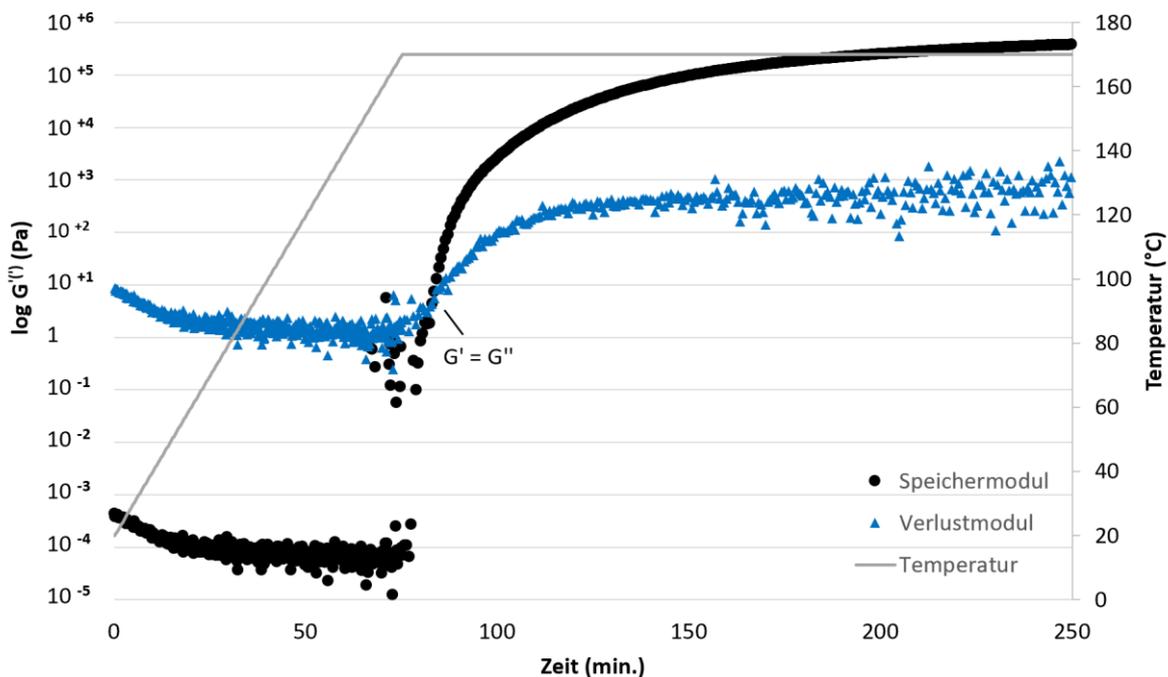
Anhang Abb. 104: Ergebnisse der Gitterschnitt- und Schlagprüfung von enzymat. Polyester (li.) und Desmophen® 800 (re.), vernetzt mit Desmodur® ultra N 3600, nach 30 Min. bei 140 °C

IR-Spektren: Vergleichende IR-Spektren der Selbstvernetzung der 5- und 6-Ring-Carbonat-HDI-Trimer-Addukte (**22**, **21**) vor und nach dem Einbrennen

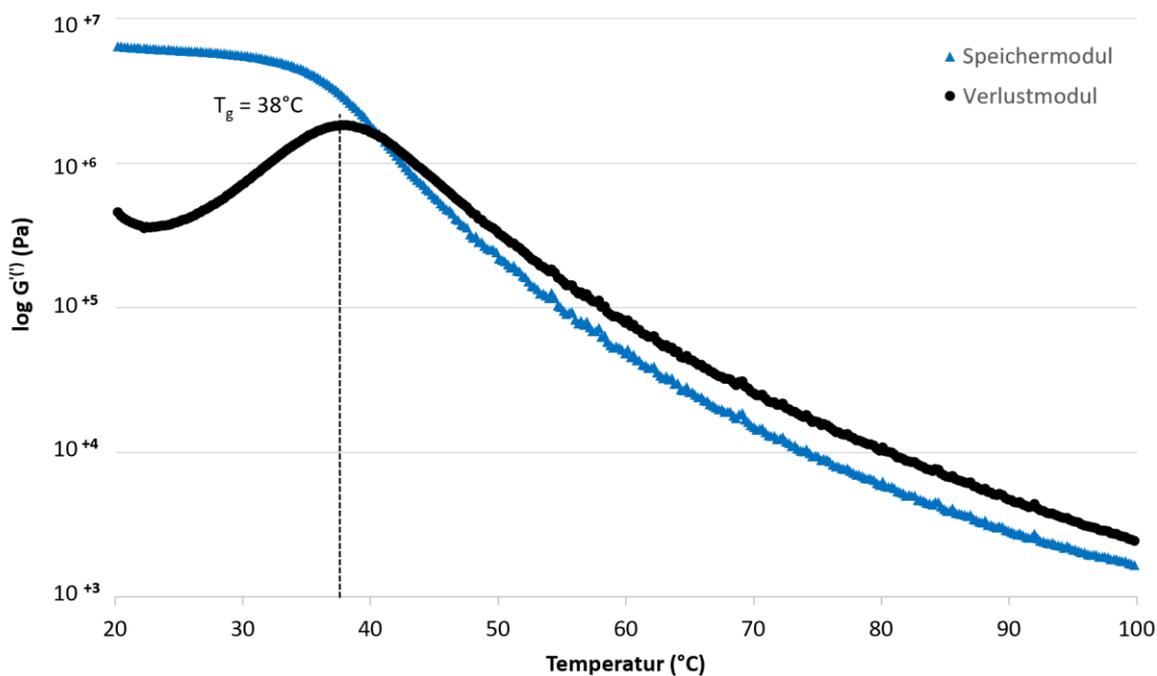


Anhang Abb. 105: IR-Spektrum des cycl. 5-Ring-Carbonat-Trimers **22** vor und nach 30 Min. bei 160 °C, + 1 % DABCO und 1 % n-Butanol, von 3700-500 cm^{-1}

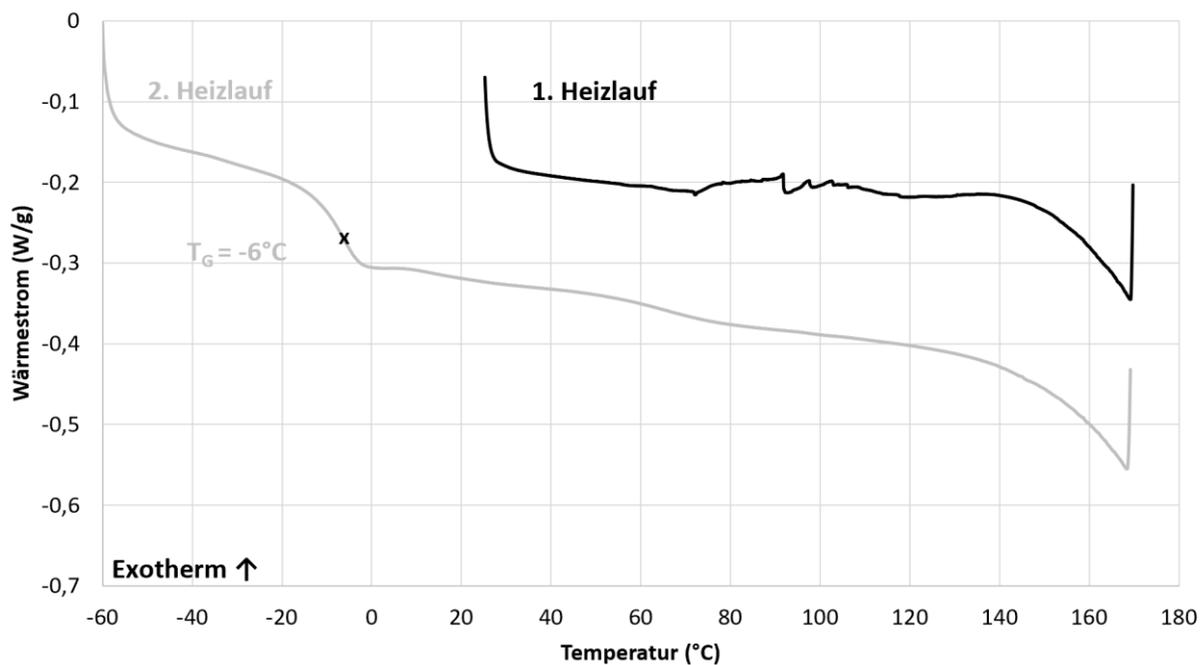
DMTA-Messungen: DMTA-Messungen der Selbstvernetzung der 5- und 6-Ring-Carbonat-HDI-Trimer-Addukte (**22**, **21**)



Anhang Abb. 106: DMTA-Messung cycl. 5-Ring-Carbonat-Trimers **22**, 1. Heizlauf, 170 °C, 2 °C/min., 1 % DABCO, 1 % n-Butanol



Anhang Abb. 107: DMTA-Messung cycl. 5-Ring-Carbonat-Trimers **22**, 2. Heizlauf, 100 °C, 1 °C/min., 1 % DABCO, 1 % n-Butanol

DSC-Thermogramm: DSC-Versuch des (un)katalysierten 6-Ring-Carbonat-Monomers **20**

Anhang Abb. 108: DSC-Thermogramm (Heizrate = 10 °C/min.) von 6-Ring-Carbonat-Monomer **20** mit 1 % DABCO, (-60-165 °C, 1. und 2. Heizlauf)

8. Literaturverzeichnis

- [1] Kirk RE, Othmer DF (eds) (2003) *Encyclopedia of chemical technology*. Wiley, New York, NY
- [2] Groteklaes M, Mischke P, Strehmel B et al. (2017) *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 5. Auflage, revidierte Ausgabe. FARBE UND LACK // BIBLIOTHEK. Vincentz Network, Hannover
- [3] Mülhaupt R (2004) Hermann Staudinger and the origin of macromolecular chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl* 43:1054–1063. <https://doi.org/10.1002/anie.200330070>
- [4] Mischke P (2010) *Film formation in modern paint systems*. European coatings tech files. Vincentz Network, Hannover
- [5] Nollenberger K, Albers J (2013) Poly(meth)acrylate-based coatings. *International Journal of Pharmaceutics* 457:461–469. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.09.029>
- [6] Poth U (2016) *Synthetische Bindemittel für Beschichtungssysteme*, 1st edn. FARBE UND LACK // BIBLIOTHEK. Vincentz Network, Hannover
- [7] Wolfgang R (2018) Nachhaltigkeit. In: *Nachhaltigkeit im Projektmanagement*. Springer Gabler, Wiesbaden, pp 7–33
- [8] (2012) Mehr Nachhaltigkeit durch verkürzte Prozesse. *J Oberfl Techn* 52:18–20. <https://doi.org/10.1365/s35144-012-0536-9>
- [9] Wen M, Dušek K (eds) (2017) *Protective coatings: Film formation and properties*. Springer, Cham
- [10] Ronaghi M, Scorsone E (2022) The Negative Impact of the Ukraine War on the Us Economy. *SSRN Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4253863>
- [11] Zakeri B, Paulavets K, Barreto-Gomez L et al. (2022) Pandemic, War, and Global Energy Transitions. *Energies* 15:6114. <https://doi.org/10.3390/en15176114>
- [12] Frondel M, Thomas T (2020) Dekarbonisierung bis zum Jahr 2050? Klimapolitische Maßnahmen und Energieprognosen für Deutschland, Österreich und die Schweiz. *Z Energiewirtsch* 44:195–221. <https://doi.org/10.1007/s12398-020-00283-9>
- [13] Abts G (2020) *Kunststoff-Wissen für Einsteiger: Grundlagen, Eigenschaften und Recycling polymerer Werkstoffe*, 4., aktualisierte und erweiterte Auflage. Hanser, München
- [14] Orth P, Bruder J, Rink M (2022) *Kunststoffe im Kreislauf: Vom Recycling zur Rohstoffwende*. Springer Vieweg, Wiesbaden
- [15] Doumet J (2011) Das neue Kreislaufwirtschaftsgesetz - ein Überblick. In: *Auf dem Weg in die Recyclinggesellschaft? - Aktuelle Entwicklungen im Kreislaufwirtschaftsrecht*. Nomos Verlagsgesellschaft mbH & Co KG, pp 19–28
- [16] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (2007) *REACH - das neue Chemikaliengesetz: Sicherheit - Gesundheit - Wettbewerbsfähigkeit*, 1. Aufl. Sicherheit - Gesundheit - Wettbewerbsfähigkeit. Wirtschaftsverlag NW, Verl. für Neue Wiss, Bremerhaven
- [17] Clemens Weidemann (2007) REACH: Grundfragen des Vollzugs, insbesondere durch die ECHA, sowie des Rechtsschutzes. *Zeitschrift für Stoffrecht* 4:16
- [18] Neckel S, Besedovsky N, Boddenberg M et al. (2018) *Die Gesellschaft der Nachhaltigkeit: Umriss eines Forschungsprogramms*. OAPEN Library. transcript Verlag, Bielefeld

- [19] Engels H-W, Pirkl H-G, Albers R et al. (2013) Polyurethane: vielseitige Materialien und nachhaltige Problemlöser für aktuelle Anforderungen. *Angew Chem* 125:9596–9616. <https://doi.org/10.1002/ange.201302766>
- [20] James R. Fischer, Jordan E. Blackman, Janine A. Finnell (2007) *Industry and Energy: Challenges and Opportunities*, vol 14
- [21] Braver-Sewradj SP den, van Spronsen R, Hessel EVS (2020) Substitution of bisphenol A: a review of the carcinogenicity, reproductive toxicity, and endocrine disruption potential of alternative substances. *Critical Reviews in Toxicology* 50:128–147. <https://doi.org/10.1080/10408444.2019.1701986>
- [22] Lligadas G, Ronda JC, Galià M et al. (2013) Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials Today* 16:337–343. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.08.016>
- [23] Vivek N, Haseena KV, Tenali SN et al. (2022) Sustainable technologies for platform and drop-in chemicals: production and applications. In: Sudarsanam P, Li H (eds) *Advanced catalysis for drop-in chemicals*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp 1–29
- [24] Thrän D, Moesenfechtel U (eds) (2022) *The bioeconomy system*. Springer, Berlin
- [25] Tullo A (2017) Covestro pursues biobased aniline. *C&EN Global Enterp* 95:10. <https://doi.org/10.1021/cen-09523-notw9>
- [26] Noreen A, Zia KM, Zuber M et al. (2016) Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Progress in Organic Coatings* 91:25–32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018>
- [27] Parameswaranpillai J, Rangappa SM, Siengchin S et al. (eds) (2021) *Bio-based epoxy polymers, blends, and composites: Synthesis, properties, characterization, and applications*. Wiley-VCH, Weinheim
- [28] Patil CK, Rajput SD, Marathe RJ et al. (2017) Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids. *Progress in Organic Coatings* 106:87–95. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.024>
- [29] Carlos de Haro J, Magagnin L, Turri S et al. (2019) Lignin-Based Anticorrosion Coatings for the Protection of Aluminum Surfaces. *ACS Sustainable Chem Eng* 7:6213–6222. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06568>
- [30] Cazón P, Velazquez G, Ramírez JA et al. (2017) Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids* 68:136–148. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009>
- [31] Alinejad M, Henry C, Nikafshar S et al. (2019) Lignin-Based Polyurethanes: Opportunities for Bio-Based Foams, Elastomers, Coatings and Adhesives. *Polymers (Basel)* 11. <https://doi.org/10.3390/polym11071202>
- [32] Griffini G, Passoni V, Suriano R et al. (2015) Polyurethane Coatings Based on Chemically Unmodified Fractionated Lignin. *ACS Sustainable Chem Eng* 3:1145–1154. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00073>
- [33] Mulder WJ, Gosselink R, Vingerhoeds MH et al. (2011) Lignin based controlled release coatings. *Industrial Crops and Products* 34:915–920. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.011>
- [34] Khatoon H, Iqbal S, Irfan M et al. (2021) A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. *Progress in Organic Coatings* 154:106124. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106124>

- [35] Kathalewar M, Sabnis A, D'Mello D (2014) Isocyanate free polyurethanes from new CNSL based bis-cyclic carbonate and its application in coatings. *European Polymer Journal* 57:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.008>
- [36] Yu AZ, Setien RA, Sahouani JM et al. (2019) Catalyzed non-isocyanate polyurethane (NIPU) coatings from bio-based poly(cyclic carbonates). *J Coat Technol Res* 16:41–57. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0135-7>
- [37] Harmsen J (2019) *Industrial Process Scale-up: A Practical Innovation Guide from Idea to Commercial Implementation*, Second edition. Elsevier Science, San Diego
- [38] (2015) *Scale-Up and Development of Enzyme-Based Processes for Large-Scale Synthesis Applications*. In: Faber K (ed) *Science of synthesis*. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart
- [39] Wu S, Snajdrova R, Moore JC et al. (2021) Biocatalysis: Enzymatic Synthesis for Industrial Applications. *Angew Chem Int Ed Engl* 60:88–119. <https://doi.org/10.1002/anie.202006648>
- [40] Goldschmidt A, Streitberger H-J (2002) *BASF-Handbuch Lackiertechnik*, [Neuauf]. Vincentz, Hannover
- [41] (2008) *Funktionalisierte Poly (2-oxazoline): Kontrollierte Synthese, bioinspirierte Strukturbildung und Anwendungen*
- [42] Kronek J, Kroneková Z, Lustoň J et al. (2011) In vitro bio-immunological and cytotoxicity studies of poly(2-oxazolines). *J Mater Sci: Mater Med* 22:1725–1734. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4346-z>
- [43] Sedlacek O, Monnery BD, Filippov SK et al. (2012) Poly(2-oxazoline)s--are they more advantageous for biomedical applications than other polymers? *Macromol Rapid Commun* 33:1648–1662. <https://doi.org/10.1002/marc.201200453>
- [44] Luxenhofer R, Schulz A, Roques C et al. (2010) Doubly amphiphilic poly(2-oxazoline)s as high-capacity delivery systems for hydrophobic drugs. *Biomaterials* 31:4972–4979. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.02.057>
- [45] Witte H, Seeliger W (1974) Cyclische Imidsäureester aus Nitrilen und Aminoalkoholen. *Justus Liebigs Ann Chem* 1974:996–1009. <https://doi.org/10.1002/jlac.197419740615>
- [46] Poth U (2016) *Synthetische Bindemittel für Beschichtungssysteme*, 1st edn. FARBE UND LACK // BIBLIOTHEK. Vincentz Network, Hannover
- [47] Dunky M (1998) Urea–formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18:95–107. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(97\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(97)00054-7)
- [48] Wool RP, Sun XS (eds) (op. 2005) *Bio-based polymers and composites*. Elsevier, Amsterdam, Boston, Paris
- [49] Seithümmer J, Öztürk M, Wunschik DS et al. (2022) Enzymatic synthesis of novel aromatic-aliphatic polyesters with increased hydroxyl group density. *Biotechnol J* 17:e2100452. <https://doi.org/10.1002/biot.202100452>
- [50] Gross RA, Kumar A, Kalra B (2001) Polymer synthesis by in vitro enzyme catalysis. *Chem Rev* 101:2097–2124. <https://doi.org/10.1021/cr0002590>
- [51] Pellis A, Herrero Acero E, Ferrario V et al. (2016) The Closure of the Cycle: Enzymatic Synthesis and Functionalization of Bio-Based Polyesters. *Trends in Biotechnology* 34:316–328. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.12.009>

- [52] Kadokawa J, Uyama H, Kobayashi S (eds) (2019) *Enzymatic Polymerization towards Green Polymer Chemistry*. Springer Singapore, Singapore
- [53] Kobayashi S, Uyama H, Kimura S (2001) Enzymatic polymerization. *Chem Rev* 101:3793–3818. <https://doi.org/10.1021/cr9901211>
- [54] Müller B, Poth U (2009) *Lackformulierung und Lackrezeptur: Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, 3., überarb. Aufl. Farbe-und-Lack-Edition. Vincentz Network, Hannover
- [55] Schumacher U, Feist T, Lehmann D (2018) *Das Lernbuch der Lackiertechnik: Grundlagen, Aufgaben und Prüfungsfragen für Verfahrensmechaniker/-innen der Beschichtungstechnik*. 6. Auflage, 6. Auflage. Besser lackieren. Vincentz Network, Hannover
- [56] (2018) 10. Filmbildehilfsmittel. In: Müller B (ed) *Lackadditive kompakt erklärt*. Vincentz Network, pp 165–170
- [57] Atkins PW, Paula J de (2006) *Physikalische Chemie*, 4., vollständig überarbeitete Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
- [58] Eisenschitz R, London F (1930) über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homopolaren Bindungskraften. *Z Physik* 60:491–527. <https://doi.org/10.1007/BF01341258>
- [59] London F (1930) Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Z Physik* 63:245–279. <https://doi.org/10.1007/BF01421741>
- [60] Kuo S-W (2008) Hydrogen-bonding in polymer blends. *J Polym Res* 15:459–486. <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9192-4>
- [61] Mezger TG (2016) *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. FARBE UND LACK // BIBLIOTHEK. Vincentz Network, Hannover
- [62] Lautenschläger K-H, Schröter W, Wanninger A (2007) *Taschenbuch der Chemie*, 20., überarb. u. erw. Aufl., [Ausg. mit CD-ROM]. Deutsch, Frankfurt am Main
- [63] Mezger T (2018) *Angewandte Rheologie: Mit Joe Flow auf der Rheologie-Straße*, 4. Auflage. Anton Paar GmbH, Graz
- [64] Wool RP (op. 2005) PROPERTIES OF TRIGLYCERIDE-BASED THERMOSETS. In: Wool RP, Sun XS (eds) *Bio-based polymers and composites*. Elsevier, Amsterdam, Boston, Paris, pp 202–255
- [65] Nanetti P (2013) *Lack für Einsteiger*, 4., überarb. Aufl. Farbe-und-Lack-Edition. Vincentz Network, Hannover
- [66] Han S, Chung DDL (2012) Mechanical energy dissipation using carbon fiber polymer-matrix structural composites with filler incorporation. *J Mater Sci* 47:2434–2453. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6066-7>
- [67] Güngör A, Akbay İ, Yaşar D et al. (2018) Flexible X/Gamma ray shielding composite material of EPDM rubber with bismuth trioxide: Mechanical, thermal investigations and attenuation tests. *Progress in Nuclear Energy* 106:262–269. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2018.03.021>
- [68] Tanaka F (1990) Thermodynamic theory of network-forming polymer solutions. 1. *Macromolecules* 23:3784–3789. <https://doi.org/10.1021/ma00218a012>

- [69] Burke JT (1997) IR Spectroscopy or Hooke's Law at the Molecular Level - A Joint Freshman Physics-Chemistry Experience. *J Chem Educ* 74:1213. <https://doi.org/10.1021/ed074p1213>
- [70] Günzler H (2002) IR spectroscopy: An introduction. Wiley-VCH, Weinheim
- [71] Coates J (2006) Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK
- [72] Urban MW (2006) Infrared and Raman Spectroscopy and Imaging in Coatings Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd
- [73] Hesse M, Meier H, Zeeh B (2005) Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 304 Formelbilder und Schemata, 102 Tabellen, 7., überarbeitete Auflage. Thieme electronic book library. Thieme, Stuttgart [u.a.]
- [74] Singh R (2002) C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Physics in Perspective (PIP)* 4:399–420. <https://doi.org/10.1007/s000160200002>
- [75] Colthup NB, Daly LH, Wiberly SE (1998) Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 3. ed., 6. reprint. Academic Press, San Diego, Calif.
- [76] Fateley WG, McDevitt NT, Bentley FF (1971) Infrared and Raman Selection Rules for Lattice Vibrations: The Correlation Method. *Appl Spectrosc* 25:155–173. <https://doi.org/10.1366/000370271779948600>
- [77] Marin G, Oscillatory Rheometry. In: Collyer AA, Clegg DW (eds) *Rheological Measurement*. Springer-Verlag, Dordrecht, pp 297–343
- [78] Saba N, Jawaid M, Alothman OY et al. (2016) A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Construction and Building Materials* 106:149–159. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>
- [79] Kulkarni VS, Shaw C (2016) Rheological Studies. In: Kulkarni VS, Shaw C (eds) *Essential chemistry for formulators of semisolid and liquid dosages*. Elsevier/Academic Press, Amsterdam, Boston, pp 145–182
- [80] Zosel A (1998) Lack- und Polymerfilme - Viskoelastische Qualitätsmerkmale. *Materials Testing* 40:176. <https://doi.org/10.1515/mt-1998-400505>
- [81] Jones D (1999) Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance. *International Journal of Pharmaceutics* 179:167–178. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(98\)00337-8](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(98)00337-8)
- [82] Menard KP (2001) *Dynamic mechanical analysis: A practical introduction*. CRC Press, Boca Raton, Fla.
- [83] Higl B (2008) Bedeutung der Verfahrenstechnik und des Glaszustands für die Stabilität von Mikroorganismen während der Lyophilisation und der Lagerung. Zugl.: München, Techn. Univ., Diss, 2008, 1. Aufl. *Lebensmitteltechnologie*. Verl. Dr. Hut, München
- [84] Ngai KL, Capaccioli S (2004) Relation between the activation energy of the Johari-Goldstein beta relaxation and $T(g)$ of glass formers. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 69:31501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.031501>
- [85] Karbhari VM, Wang Q (2004) Multi-frequency dynamic mechanical thermal analysis of moisture uptake in E-glass/vinylester composites. *Composites Part B: Engineering* 35:299–304. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.01.003>
- [86] Ward IM, Sweeney J (2004) *Mechanical properties of solid polymers*, 2nd ed. John Wiley & Sons, England

- [87] Poth U (2014) Polyester und Alkydharze: Grundlagen und Anwendungen, 2., überarbeitete Auflage. FARBE UND LACK // BIBLIOTHEK. Vincentz Network, Hannover
- [88] Dornbusch M (2017) Epoxidharze: Grundlagen und Anwendungen. FARBE UND LACK // BIBLIOTHEK. Vincentz Network, Hannover
- [89] Andreasch R (1884) Zur Kenntniss des Allylharnstoffs. Monatshefte für Chemie 5:33–46. <https://doi.org/10.1007/BF01526087>
- [90] Verbraeken B, Monnery BD, Lava K et al. (2017) The chemistry of poly(2-oxazoline)s. *European Polymer Journal* 88:451–469. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.016>
- [91] Frump JA (1971) Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications. *Chem Rev* 71:483–505. <https://doi.org/10.1021/cr60273a003>
- [92] Morgese G, Cavalli E, Rosenboom J-G et al. (2018) Cyclic Polymer Grafts That Lubricate and Protect Damaged Cartilage. *Angew Chem* 130:1637–1642. <https://doi.org/10.1002/ange.201712534>
- [93] Yan W, Divandari M, Rosenboom J-G et al. (2018) Design and characterization of ultrastable, biopassive and lubricious cyclic poly(2-alkyl-2-oxazoline) brushes. *Polym Chem* 9:2580–2589. <https://doi.org/10.1039/C7PY02137B>
- [94] Onugwu AL, Attama AA, Nnamani PO et al. (2022) Development and optimization of solid lipid nanoparticles coated with chitosan and poly(2-ethyl-2-oxazoline) for ocular drug delivery of ciprofloxacin. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 74:103527. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103527>
- [95] Vlasi E, Papagiannopoulos A, Pispas S (2017) Amphiphilic poly(2-oxazoline) copolymers as self-assembled carriers for drug delivery applications. *European Polymer Journal* 88:516–523. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.034>
- [96] Park J-S, Akiyama Y, Winnik FM et al. (2004) Versatile Synthesis of End-Functionalized Thermosensitive Poly(2-isopropyl-2-oxazolines). *Macromolecules* 37:6786–6792. <https://doi.org/10.1021/ma049677n>
- [97] Park J-S, Kataoka K (2007) Comprehensive and Accurate Control of Thermosensitivity of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s via Well-Defined Gradient or Random Copolymerization. *Macromolecules* 40:3599–3609. <https://doi.org/10.1021/ma0701181>
- [98] A. Greß, Funktionalisierte Poly (2-oxazoline): Kontrollierte Synthese, bioinspirierte Strukturbildung und Anwendungen, Dissertation, 2008
- [99] Wipf P, Venkatraman S (1997) From Aziridines to Oxazolines and Thiazolines: The Heterocyclic Route to Thiogazole. *Synlett* 1:1–10. <https://doi.org/10.1055/s-1997-681>
- [100] Mulahmetovic E, Hargaden GC (2019) Synthetic Routes to Oxazolines, vol 16. Bentham Science Publishers
- [101] Hioki K, Takechi Y, Kimura N et al. (2008) Convenient one-pot synthesis of 2-oxazolines from carboxylic acids. *Chem Pharm Bull (Tokyo)* 56:1735–1737. <https://doi.org/10.1248/cpb.56.1735>
- [102] Kouklovsky C (2012) 3.16 Synthetically Derived Auxiliaries: Amines (including Diamines), Hydrazines and Hydroxylamines, and Amino Alcohols. In: Carreira EM (ed) *Comprehensive Chirality*. Elsevier Science Ltd, Amsterdam, pp 486–527

- [103] AOI K (1996) Polymerization of oxazolines. *Progress in Polymer Science* 21:151–208. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(95\)00020-8](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00020-8)
- [104] Richard G. Jones, Graeme Moad (1351) Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure and Applied Chemistry*:483–491
- [105] Elias H-G (2005-2009) *Macromolecules*, 1. ed., 1. reprint. *Macromolecules / Hans-Georg Elias*, Vol. 1. Wiley-VCH, Weinheim
- [106] Jana S, Hoogenboom R (2022) Poly(2-oxazoline)s: a comprehensive overview of polymer structures and their physical properties—an update. *Polymer International* 71:935–949. <https://doi.org/10.1002/pi.6426>
- [107] Stoye D (ed) (1996) *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen; mit 48 Tabellen*. Hanser, München, Wien
- [108] Seidler R, Graetz HJ (1962) Vorgänge beim Einbrennen von Alkyd-Melaminharz-Gemischen. *Fette, Seifen, Anstrichm* 64:1135–1140. <https://doi.org/10.1002/lipi.19620641212>
- [109] İnci M, Zararsız İ, Davarcı M, Görür S. Toxic effects of formaldehyde on the urinary system. *Turk J Urol*. 2013 Mar;39(1):48-52. doi: 10.5152/tud.2013.010. PMID: 26328078; PMCID: PMC4548585.
- [110] Duong A, Steinmaus C, McHale CM et al. (2011) Reproductive and developmental toxicity of formaldehyde: a systematic review. *Mutat Res* 728:118–138. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2011.07.003>
- [111] Biginelli P (1891) Ueber Aldehyduramide des Acetessigäthers. II. *Ber Dtsch Chem Ges* 24:2962–2967. <https://doi.org/10.1002/cber.189102402126>
- [112] Nagarajaiah H, Mukhopadhyay A, Moorthy JN (2016) Biginelli reaction: an overview. *Tetrahedron Letters* 57:5135–5149. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.09.047>
- [113] Puripat M, Ramozzi R, Hatanaka M et al. (2015) The Biginelli Reaction Is a Urea-Catalyzed Organocatalytic Multicomponent Reaction. *J Org Chem* 80:6959–6967. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00407>
- [114] S. Panda S, Khanna P, Khanna L (2012) Biginelli Reaction: A Green Perspective. *COC* 16:507–520. <https://doi.org/10.2174/138527212799499859>
- [115] Krässig VH, Egar G (1956) Über reaktionsprodukte von harnstoff bzw. Thioharnstoff mit benzaldehyd. *Makromol Chem* 18:195–200. <https://doi.org/10.1002/macp.1956.020180118>
- [116] Cook AG (2017) *Enamines: Synthesis: Structure, and Reactions*, Second Edition, Second edition. CRC Press, Boca Raton, FL
- [117] Nomura Y, Takeuchi Y (1960) Reaction of Enamines. I. The Preparation of Thiocarbonyl Compounds. *BCSJ* 33:1743. <https://doi.org/10.1246/bcsj.33.1743>
- [118] Becker HGO, Beckert R (2009) *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23., vollst. überarb. u. aktual. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
- [119] *Industrial Metal Applications*
- [120] Silbert SD, Serum EM, LaScala J et al. (2019) Biobased, Nonisocyanate, 2K Polyurethane Coatings Produced from Polycarbamate and Dialdehyde Cross-linking. *ACS Sustainable Chem Eng* 7:19621–19630. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04713>

- [121] Meier-Westhues U (op. 2007) Polyurethanes: coatings, adhesives and sealants. Vincentz Network, Hannover
- [122] Brock T, Groteklaes M, Mischke P (op. 2010) European coatings handbook, 2nd revised ed. European coatings tech files. Vincentz Network, Hannover
- [123] Ni H, Nash HA, Worden JG et al. (2002) Effect of catalysts on the reaction of an aliphatic isocyanate and water. *J Polym Sci A Polym Chem* 40:1677–1688. <https://doi.org/10.1002/pola.10245>
- [124] Handbook of polymer foams. Rapra Technology Ltd, Shrewsbury, U.K, 2004
- [125] Rolph MS, Markowska ALJ, Warriner CN et al. (2016) Blocked isocyanates: from analytical and experimental considerations to non-polyurethane applications. *Polym Chem* 7:7351–7364. <https://doi.org/10.1039/C6PY01776B>
- [126] Zhang S, Hsu L, Toolis A et al. (2021) Investigation of the Atmospheric Moisture Effect on the Molecular Behavior of an Isocyanate-Based Primer Surface. *Langmuir* 37:12705–12713. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02135>
- [127] Gironès J, Pimenta M, Vilaseca F et al. (2007) Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites. *Carbohydrate Polymers* 68:537–543. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.10.020>
- [128] Lee C-T, Friedman M, Poovey HG et al. (2003) Pulmonary toxicity of polymeric hexamethylene diisocyanate aerosols in mice. *Toxicology and Applied Pharmacology* 188:154–164. [https://doi.org/10.1016/S0041-008X\(03\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0041-008X(03)00096-6)
- [129] Barceló D (ed) (2004) Series Anthropogenic Compounds. SpringerLink Bücher, 5I1. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
- [130] Subramani S, Sultan Nasar A, Philip Gnanarajan T et al. (2000) Structure-property relationship of blocked diisocyanates: synthesis of polyimides using imidazole-blocked isocyanates. *Polymer International* 49:546–550. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200006\)49:6<546:AID-PI431>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200006)49:6<546:AID-PI431>3.0.CO;2-C)
- [131] Check C, Imre B, Gojzewski H et al. (2018) Kinetic aspects of formation and processing of polycaprolactone polyurethanes in situ from a blocked isocyanate. *Polym Chem* 9:1983–1995. <https://doi.org/10.1039/C7PY02006F>
- [132] Tassel X, Barbry D, Tighzert L (2000) A new blocking agent of isocyanates. *European Polymer Journal* 36:1745–1751. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00271-2)
- [133] Delebecq E, Pascault J-P, Boutevin B et al. (2013) On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chem Rev* 113:80–118. <https://doi.org/10.1021/cr300195n>
- [134] Wicks DA, Wicks ZW (1999) Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. *Progress in Organic Coatings* 36:148–172. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00042-9)
- [135] Sang S, Li Y, Wang K et al. (2021) Application of blocked isocyanate in preparation of polyurethane(urea) elastomers. *J Appl Polym Sci* 138:50582. <https://doi.org/10.1002/app.50582>
- [136] Alex He Z, Blank WJ (1999) Crosslinking with malonate blocked isocyanates and with melamine resins. *Journal of Coatings Technology* 71:85–90. <https://doi.org/10.1007/BF02697892>
- [137] Mühlebach A (1994) Pyrazoles—A novel class of blocking agents for isocyanates. *J Polym Sci A Polym Chem* 32:753–765. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320414>

- [138] Xu W, Lu F, Chen S et al. (2017) Synthesis of polymer macrogels with rapid and significant response to glucose concentration changes. *RSC Adv* 7:55945–55956. <https://doi.org/10.1039/C7RA11920H>
- [139] Guo S, He J, Luo W et al. (2016) Research on the Thermal Decomposition Reaction Kinetics and Mechanism of Pyridinol-Blocked Isophorone Diisocyanate. *Materials* 9:110. <https://doi.org/10.3390/ma9020110>
- [140] Lee JM, Subramani S, Lee YS et al. (2005) Thermal decomposition behavior of blocked diisocyanates derived from mixture of blocking agents. *Macromol Res* 13:427–434. <https://doi.org/10.1007/BF03218476>
- [141] Chattopadhyay DK, Raju K (2007) Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science* 32:352–418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>
- [142] Kozak N (ed) (2012) Polyglucanurethanes: Cross-Linked Polyurethanes Based On Microbial Exopolysaccharide Xanthan. IntechOpen, [s.l.]
- [143] Blain M, Jean-Gérard L, Auvergne R et al. (2014) Rational investigations in the ring opening of cyclic carbonates by amines. *Green Chem* 16:4286–4291. <https://doi.org/10.1039/C4GC01032A>
- [144] Brgel T, Fedtke M (1991) Reactions of cyclic carbonates with amines: Model studies for curing process. *Polymer Bulletin* 27:171–177. <https://doi.org/10.1007/BF00296027>
- [145] Wunschik DS, Ophardt Y, Hoffmann-Jacobsen K et al. (2019) Lipase catalyzed modification of functionalized polyester binders. *Progress in Organic Coatings* 136:105208. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.054>
- [146] Babad H, Zeiler AG (1973) Chemistry of phosgene. *Chem Rev* 73:75–91. <https://doi.org/10.1021/cr60281a005>
- [147] Guillaume SM, Carpentier J-F (2012) Recent advances in metallo/organo-catalyzed immortal ring-opening polymerization of cyclic carbonates. *Catal Sci Technol* 2:898. <https://doi.org/10.1039/C2CY00507G>
- [148] Shaikh A-AG, Sivaram S (1996) Organic Carbonates. *Chem Rev* 96:951–976. <https://doi.org/10.1021/cr950067i>
- [149] North M, Pasquale R, Young C (2010) Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chem* 12:1514. <https://doi.org/10.1039/C0GC00065E>
- [150] Pouladi J, Mirabedini SM, Eivaz Mohammadloo H et al. (2021) Synthesis of novel plant oil-based isocyanate-free urethane coatings and study of their anti-corrosion properties. *European Polymer Journal* 153:110502. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110502>
- [151] Tomita H, Sanda F, Endo T (2001) Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: Basic evaluation for synthesis of poly(hydroxyurethane). *J Polym Sci A Polym Chem* 39:162–168. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010101\)39:1<162:AID-POLA180>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010101)39:1<162:AID-POLA180>3.0.CO;2-O)
- [152] Arumugam A (2022) Production of Biodiesel from Non-Edible Sources: Technological Updates. Elsevier, San Diego
- [153] Wu S, Snajdrova R, Moore JC et al. (2021) Biokatalyse: Enzymatische Synthese f r industrielle Anwendungen. *Angewandte Chemie* 133:89–123. <https://doi.org/10.1002/ange.202006648>

- [154] Bornadel A, Ismail M, Sayed M et al. (2017) Six-membered cyclic carbonates from trimethylolpropane: Lipase-mediated synthesis in a flow reactor and in silico evaluation of the reaction. *Biotechnol Prog* 33:375–382. <https://doi.org/10.1002/btpr.2406>
- [155] Pyo S-H, Persson P, Lundmark S et al. (2011) Solvent-free lipase-mediated synthesis of six-membered cyclic carbonates from trimethylolpropane and dialkyl carbonates. *Green Chem* 13:976. <https://doi.org/10.1039/c0gc00783h>
- [156] Lambeth RH, Henderson TJ (2013) Organocatalytic synthesis of (poly)hydroxyurethanes from cyclic carbonates and amines. *Polymer* 54:5568–5573. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.053>
- [157] Haynes WM, Lide DR, Bruno TJ (2016) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press
- [158] Günzler H, Gremlich H-U (2012) *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4th ed. John Wiley & Sons, Hoboken
- [159] Clampitt BH, German DE, Galli JR (1958) Polymerization of triallyl cyanurate. *J Polym Sci* 27:515–522. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202711540>
- [160] Defeyt C, Langenbacher J, Rivenc R (2017) Polyurethane coatings used in twentieth century outdoor painted sculptures. Part I: comparative study of various systems by means of ATR-FTIR spectroscopy. *Herit Sci* 5:1–11. <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0124-7>
- [161] Maiuolo L, Olivito F, Ponte F et al. (2021) A novel catalytic two-step process for the preparation of rigid polyurethane foams: synthesis, mechanism and computational studies. *React Chem Eng* 6:1238–1245. <https://doi.org/10.1039/D1RE00102G>
- [162] SOLYMOSI F (1980) An infrared study on the formation of isocyanate in the NO + CO reaction on supported Ir catalyst. *Journal of Catalysis* 63:217–225. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90074-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90074-3)
- [163] Hoffman RE (2006) Standardization of chemical shifts of TMS and solvent signals in NMR solvents. *Magn Reson Chem* 44:606–616. <https://doi.org/10.1002/mrc.1801>
- [164] Ehrenstein GW (ed) (2004) *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik*. C. Hanser, München
- [165] Frick A, Stern C (2013) Glossar der Kalorimetrie. In: FRICK (ed) *DSC-PRÜFUNG 2.A*. CARL HANSER Verlag GMBH &, [Place of publication not identified], pp 155–174
- [166] Widmann G, Riesen R (1987) *Thermoanalyse: Anwendungen, Begriffe, Methoden*, 2. Aufl. ABC der Mess- und Analysetechnik. Hüthig, Heidelberg
- [167] Verdonck E, Schaap K, Thomas LC (1999) A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC). *International Journal of Pharmaceutics* 192:3–20. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(99\)00267-7](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(99)00267-7)
- [168] Frick A, Stern C (2013) *DSC-Prüfung in der Anwendung*, 2., aktualisierte und erw. Aufl. Hanser, München
- [169] Illers VK-H (1969) Einfluß der thermischen vorgeschichte auf die eigenschaften von polyvinylchlorid. *Die Makromolekulare Chemie* 127:1–33. <https://doi.org/10.1002/macp.1969.021270101>
- [170] Ciancetta A, Coletti C, Marrone A et al. (2012) Activation of carboplatin by carbonate: a theoretical investigation. *Dalton Trans* 41:12960–12969. <https://doi.org/10.1039/c2dt30556a>

- [171] Dörr D, Kuhn U, Altstädt V (2020) Rheological Study of Gelation and Crosslinking in Chemical Modified Polyamide 12 Using a Multiwave Technique. *Polymers (Basel)* 12:855. <https://doi.org/10.3390/polym12040855>
- [172] Starkova O, Aniskevich A (2007) Limits of linear viscoelastic behavior of polymers. *Mech Time-Depend Mater* 11:111–126. <https://doi.org/10.1007/s11043-007-9036-3>
- [173] Funke W (1964) Die Netzwerkdicke als Strukturgröße räumlich vernetzter Makromoleküle. *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* 197:71–80. <https://doi.org/10.1007/BF01500189>
- [174] Hoogenboom R (2011) Poly(2-oxazoline)s based on fatty acids. *Eur J Lipid Sci Technol* 113:59–71. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000122>
- [175] Knospe P, Böhm P, Gutmann J et al. (2021) Oxazoline-based crosslinking reaction for coatings. *J Coat Technol Res* 18:1199–1207. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00479-9>
- [176] Socrates G (2015) Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts, 3rd ed. John Wiley & Sons LTD, Chichester [etc.]
- [177] John Xavier R, Prabakaran A (2015) Vibrational spectroscopic investigations of 4,4-dimethyl-2-oxazoline: A density functional theory approach. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 136 Pt C:1530–1542. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.047>
- [178] Loim NM, Kelbyscheva ES (2004) Synthesis of dendrimers with terminal formyl groups. *Russ Chem Bull* 53:2080–2085. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0076-z>
- [179] Ming W, Tian M, van de Grampel RD et al. (2002) Low Surface Energy Polymeric Films from Solventless Liquid Oligoesters and Partially Fluorinated Isocyanates. *Macromolecules* 35:6920–6929. <https://doi.org/10.1021/ma020650i>
- [180] Seithümmer J, Knospe P, Reichmann R et al. (2022) Comparison of 5- and 6-membered cyclic carbonate-polyisocyanate adducts for high performance coatings. *J Coat Technol Res*:1–14. <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00665-3>
- [181] P. Knospe Vanillin as low temperature isocyanate-blocking agent and its use in one component coatings. *J Coat Technol Res* 2022, submitted & accepted
- [182] Winkler J (2014) Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen. Farbe und Lack Edition. Vincentz Network, Hannover
- [183] Roy S, Jadhavar P, Seth K et al. (2011) Organocatalytic Application of Ionic Liquids: [bmim][MeSO₄] as a Recyclable Organocatalyst in the Multicomponent Reaction for the Preparation of Dihydropyrimidinones and -thiones. *Synthesis* 2011:2261–2267. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1260067>
- [184] Lovering EG, Laidler KJ (1962) KINETIC STUDIES OF SOME ALCOHOL–ISOCYANATE REACTIONS. *Can J Chem* 40:31–36. <https://doi.org/10.1139/v62-006>
- [185] Pannone MC, Macosko CW (1987) Kinetics of isocyanate amine reactions. *J Appl Polym Sci* 34:2409–2432. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340707>
- [186] Rüsager, A., Jensen, J. S., Ståhlberg, T. J. B., & Woodley, J. Purification of 5-hydroxymethylfurfural (hmf) by crystallization(WO2013024162).
- [187] Ghosh MK, Howard MS, Dussan K et al. (2019) Mechanism and theory of d-glucopyranose homogeneous acid catalysis in the aqueous solution phase. *Phys Chem Chem Phys* 21:17993–18011. <https://doi.org/10.1039/C8CP07224H>

Lebenslauf – Philipp Knospe

**Aus datenschutzrechtlichen
Gründen ist der Lebenslauf nicht in
der Online-Dissertation enthalten**

