

4. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 7. und 8. September 1967 in Brunnen

Prof. Dr. Heinrich Hopff gewidmet

Vernetzte Hochpolymere III

Lufttrocknende Harze auf der Basis von flüssigem *cis*-Polybutadien

Von KLAUS HEIDEL und WALTER DITTMANN*

Forschungslaboratorien (Direktor: Prof. Dr. H. HELLMANN) der Chemische Werke Hüls AG, 437 Marl (BRD)

Summary

The air drying of liquid *cis*-polybutadiene was investigated in comparison with the drying of liquid polybutadiene having predominantly *trans*- or vinyl-double bonds and of natural drying oils. The drying process was studied by infrared spectroscopy and by measuring the weight increase of films.

Liquid *cis*-polybutadiene showed in comparison with other oils a faster surface- and trough-drying.

Maleinized oils obtained by addition of maleic anhydride to liquid *cis*-polybutadiene are also characterized by their fast oxidative drying properties. Applications of maleinized oils for fast drying alkyd resins are discussed.

1. Einleitung

Der Hauptbestandteil lufttrocknender Öllacke oder ölmodifizierter Alkydharze sind natürliche ungesättigte Öle, wie Leinöl, Sojaöl, Tallöl, Rizinenöl oder Holzöl bzw. die in ihnen enthaltenden Fettsäuren. Die Trocknung der Lacke unter Bildung unlöslicher, vernetzter Filme wird bekanntlich durch Autoxydation von durch Doppelbindungen aktivierten Methylengruppen eingeleitet. Die Eigenschaften natürlicher Öle können je nach Herkunft, Zusammensetzung und Nachbehandlung stark schwanken. Ein typisches Beispiel sind die unterschiedlichen Holzölqualitäten. Weitere Nachteile sind die langsame Durchhärtung dicker Filme und die Änderung ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften bei der Alterung. Man hat daher versucht, natürliche trocknende Öle bzw. ungesättigte Fettsäuren durch chemisch einheitliche, autoxydativ trocknende Komponenten mit aktivierten Methylengruppen zu ersetzen. In Frage kommen Derivate des Cyclohexans, wie Tetrahydrophthalsäure, fer-

ner Polyäthylenglykole oder Allyläther¹. Alkydharze auf der Basis von Tetrahydrophthalsäure oder Polyäthylenglykolen sind jedoch nur dann lufttrocknend, wenn sie zusätzlich ungesättigte Carbonsäuren mit polymerisationsfähigen Doppelbindungen, z.B. Malein- oder Fumarsäure, enthalten. Allyläthersysteme, wie Allyläther von Polyolen, oder mit Allyläthern modifizierte Alkydharze trocknen zwar langsamer als Leinöl, härten aber schneller durch und ergeben einen geringeren Verlust an flüchtigen Verbindungen. Allerdings ist die Witterungsbeständigkeit schlecht^{1,2}.

Eine aussichtsreiche Möglichkeit, lufttrocknende Anstrichsysteme mit verbesserten Filmeigenschaften herzustellen, besteht darin, natürliche Öle ganz oder teilweise durch synthetische ungesättigte Polymeröle auszutauschen. Diese zeigen eine hellere Farbe und bessere Reinheit, eine gleichmäßige, reproduzierbare Zusammensetzung sowie eine optimale Hydrolysenbeständigkeit, da verseifbare Estergruppen fehlen.

Im folgenden soll der Einfluß der Struktur von ungesättigten Polymerölen auf die oxydative Filmbildung, ferner die Addition von Maleinsäureanhydrid an Polymeröle mit überwiegend *cis*-Doppelbindungen sowie die Herstellung und die Eigenschaften von Alkydharzen aus derartigen Addukten behandelt werden.

2. Struktur der verwendeten Polymeröle

Zur Herstellung ungesättigter Polymeröle eignet sich besonders die Polymerisation von Butadien. Diese kann unter bestimmten Bedingungen so gelenkt werden, daß

* Vorgetragen von Dr. K. HEIDEL beim 4. Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über makromolekulare Stoffe in Brunnen am 8. September 1967.

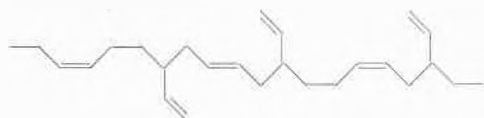
¹ L. VALENTINE, R. A. BRETT und L. A. O'NEILL, *Farbe u. Lack* 72 (1966) 835.

² L. A. O'NEILL und R. A. BRETT, *Paint Manufacture* 35 (1965) 61.

niedermolekulare, flüssige Polybutadiene entstehen. Die Polymeröle können Anteile aller drei Doppelbindungen, nämlich *cis*-, *trans*- und Vinyl-Doppelbindungen, enthalten. Je nach der Polymerisationsart³⁻⁹ überwiegt eine der drei Doppelbindungsarten.

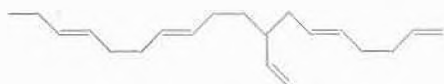
Es wurden folgende Polymeröle verwendet:

- a) Ein durch anionische Polymerisation in Gegenwart von Natrium^{3, 4, 5} hergestelltes flüssiges Polybutadien, das neben *cis*- und *trans*-Doppelbindungen überwiegend *Vinyl*-Doppelbindungen enthält («Vinylpolybutadien»):



Jodzahl [g Jod/100 g]	418
Struktur: Vinyl-Doppelbindungen	44%
<i>cis</i> -Doppelbindungen	39%
<i>trans</i> -Doppelbindungen	17%
Viskosität [cP/50°]	290
Molekulargewicht (Dampfdruckosmose)	1270

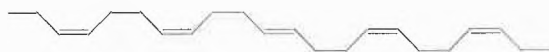
- b) Ein durch kationische Polymerisation in Gegenwart von Bortrifluoridätherat^{6, 7} hergestelltes Polybutadien mit überwiegend *trans*-Doppelbindungen («*trans*-Polybutadien»):



Jodzahl [g Jod/100 g]	383
Struktur: <i>trans</i> -Doppelbindungen	80%
Vinyl-Doppelbindungen	20%
Viskosität [cP/50°]	2000
Molekulargewicht (Dampfdruckosmose)	630

Dieses Öl zeigt eine hohe Viskosität bei niedrigem Molekulargewicht.

- c) Ein durch Ziegler-Polymerisation hergestelltes flüssiges Polybutadien mit überwiegend *cis*-Doppelbindungen («*cis*-Polybutadien»):



Jodzahl [g Jod/100 g]	454
Struktur: <i>cis</i> -Doppelbindungen	78%
<i>trans</i> -Doppelbindungen	21%
Vinyl-Doppelbindungen	1%
Viskosität [cP/50°]	226
Molekulargewicht (Dampfdruckosmose)	1630

Als Polymerisationsinitiatoren wurden Äthylaluminiumsesquichlorid zusammen mit löslichen Nickelverbindungen verwendet^{8, 9}.

Zum Vergleich wurden folgende natürliche Öle herangezogen: Lackleinöl (Jodzahl 190), Leinölstandöl (Jodzahl 120) sowie Holzöl (Jodzahl 159; Hydrierjodzahl 200), dessen Hauptbestandteil die drei konjugierte Doppelbindungen in *cis-trans-trans*-Stellung enthaltende Eläostearinsäure ist.

Das flüssige *cis*-Polybutadien unterscheidet sich vom Lackleinöl durch ein etwa doppelt so hohes Molekulargewicht (1630 gegenüber 880) und einen 2,4-fach höheren Gehalt an isolierten Doppelbindungen. Berücksichtigt man jedoch nur die *cis*-Doppelbindungen, so ist das *cis*-Polybutadien etwa doppelt so stark ungesättigt.

3. Einfluß der Struktur der Polymeröle auf die Trocknung

Bisher sind lediglich Untersuchungen über den Einfluß der Struktur von natürlichen Ölen, nicht jedoch von flüssigen Polybutadienen auf die autoxydative Trocknung bei Raumtemperatur bekannt: Nach I. P. HELME¹⁰ u. a. verläuft die Autoxydation von Linolensäuremethylestern mit isolierten *cis*- oder *trans*-Doppelbindungen gleich schnell; im UV-Licht trocknen die *trans*-Isomeren jedoch schneller. A. E. RHEINECK¹¹ u. a. fanden hinsichtlich der Trocknung von isomerisiertem Saffloröl mit konjugierten *trans-trans*- oder *cis-trans*-Doppelbindungen keinen Unterschied. Ein Zusatz von «Isolenölen» mit *cis*-Doppelbindungen zu «Konjungenölen» ergab jedoch eine beträchtliche Verkürzung der Trocknungszeiten, die auf eine schnellere Sauerstoffaufnahme und Peroxidbildung zurückgeführt wurde. C. G. SCHWARZER¹² untersuchte den Einfluß der Struktur von flüssigen Polybutadienen mit überwiegend *trans*- oder Vinyl-Doppelbindungen auf die Filmhärtung bei 204°C, wobei das Vinylpolybutadien schneller als das 1,4-*trans*-Isomere vernetzte. Bei Raumtemperatur wurde selbst in Gegenwart von Metallsikkativen keine genügend schnelle Trocknung gefunden. Ferner wurde die thermische Oxydation von natürlichem und synthetischem Kautschuk sowie von Modellolefinen untersucht¹³. Hieraus sind jedoch keine Rückschlüsse auf den Einfluß der Struktur von flüssigen Polybutadienen auf die Trocknungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur möglich.

³ DAS 1037134 vom 2. Juli 1955 (Esso Research); Erfinder nicht genannt.

⁴ DAS 1123477 vom 13. Mai 1954 (Esso Research); Erfinder nicht genannt.

⁵ I. A. ELDIR, *Petr. Refiner* 42 (1963) Nr. 5, S. 187, und Nr. 7, S. 165.

⁶ US-Pat. 2708639 vom 20. März 1952; Du Pont; Erfinder: H. C. MILLER.

⁷ US-Pat. 2777890 vom 15. Juni 1953; Du Pont; Erfinder: C. K. IKEDA.

⁸ DAS 1186631 vom 4. April 1962; Chemische Werke Hüls; Erfinder: B. SCHLEIMER und H. WEBER.

⁹ DAS 1241119 vom 9. Juli 1964; Chemische Werke Hüls; Erfinder: B. SCHLEIMER.

¹⁰ I. P. HELME, J. MOLINES, G. BOSCHARD und C. LORIN, *Rev. Franç. Corps Gras* 6 (1959) 609.

¹¹ A. E. RHEINECK und D. A. ZIMMERMANN, *Paint, Oil & Colour J.* 26 (1964) 146.

¹² C. A. SCHWARZER, *Off. Digest* 36 (1965) 138.

¹³ W. O. LUNDBERG, *Autoxydation and Antioxydants*, John Wiley, 1962, Vol. II, S. 857.

3.1 Messung der Trocknung und der damit verbundenen Gewichtszunahme

Wir untersuchten die Trocknung der genannten synthetischen und natürlichen Öle bei Raumtemperatur. Es wurden die Staubtrocknungszeiten nach der Sandstreuungsmethode (Trockenstufe I nach DIN 53 150 im Normklima 20/65 DIN 50014) an 30 μ dicken Filmen sowie die Gewichtszunahme im Verlauf von 1000 Stunden an auf feinen Glasseidengeweben aufgetragenen Filmen von etwa 10 μ Stärke gemessen.

3.1.1 Trocknung ohne Sikkativierung

Die Gewichtszunahme setzte am schnellsten beim *cis*-Polybutadien ein. Der Film war nach 100 Stunden – bei einer Gewichtszunahme von 17% – staubtrocken und nach etwa 150 Stunden vollständig ohne Runzelbildung durchgetrocknet. Im Verlauf von weiteren 900 Stunden nahm das Filmgewicht noch um etwa 3% stetig weiter zu.

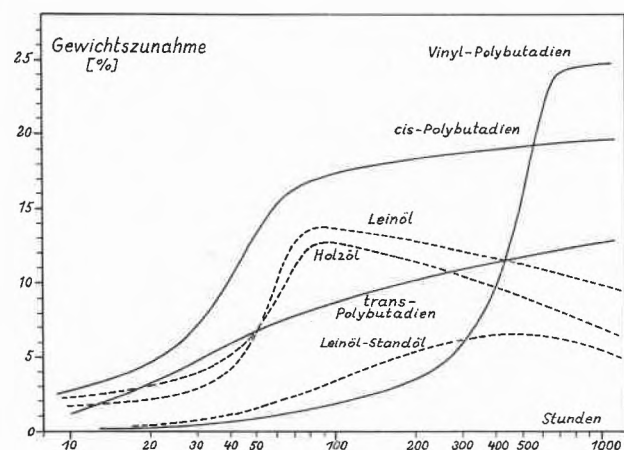


Abb. 1. Gewichtszunahme nicht sikkativierter Filme

Beim Lein- und Holzöl setzte die Gewichtszunahme später ein, verlief aber dann bis zu einem Maximum von 12 bis 13% gleich schnell wie beim *cis*-Polybutadien. Während der 900stündigen Alterung nahm das Filmgewicht durch Verlust flüchtiger Oxydationsprodukte wieder ab. Holzöl war nach 80 Stunden – wobei sich der bekannte Eisblumeneffekt zeigte –, Leinöl dagegen erst nach 700 Stunden staubtrocken.

Trans-Polybutadien war nach 150 Stunden staubtrocken, wobei die Luftsauerstoffaufnahme nur halb so hoch wie beim *cis*-Polybutadien war. Das Vinyl-Polybutadien trocknete am langsamsten (700 Stunden). Es wies jedoch mit 24% die stärkste Gewichtszunahme auf.

3.1.2 Trocknung sikkativierter Filme

Eine Sikkativierung mit 0,02% Kobalt (als Oktoat) beschleunigte die Trocknung erheblich. Gegenüber den nicht sikkativierten Filmen wurde bei der Trocknung

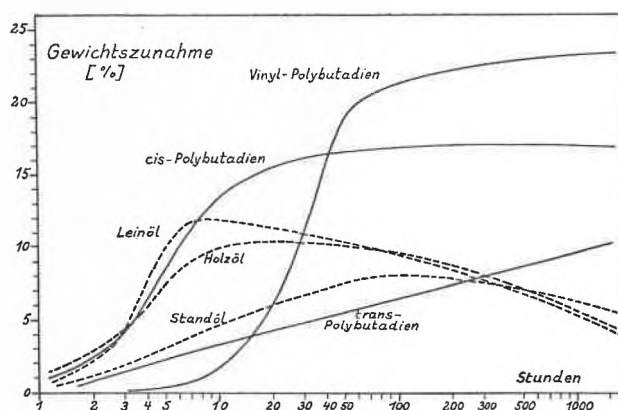


Abb. 2. Gewichtszunahme sikkativierter Filme (0,02% Kobalt)

schneller, aber weniger Luftsauerstoff aufgenommen. Der Kurvenverlauf war jedoch dem der nicht sikkativierten Proben sehr ähnlich.

Das flüssige *cis*-Polybutadien (Staub- bzw. Durchtrocknungszeiten: 10 bzw. 20 Stunden) nahm zu Beginn der Trocknung gleich schnell Luftsauerstoff auf wie Holz- und Leinöl (Trocknungszeiten 8 bzw. > 45 Stunden). Die Gewichtszunahme lag jedoch auch hier deutlich höher. Im Verlauf 1000stündiger Alterung blieb das Filmgewicht beim *cis*-Polybutadien, das zum Zeitpunkt der Durchtrocknung einen Niveauewert erreichte, konstant. Demgegenüber durchlief die Gewichtszunahme beim Lein- und Holzöl ein Maximum. *trans*-Polybutadien trocknete langsamer (Staub- bzw. Durchtrocknungszeiten 19 bzw. 40 Stunden) als *cis*-Polybutadien, jedoch schneller als Vinylpolybutadien, das zum Zeitpunkt der Staubtrocknung (45 Stunden) eine starke Gewichtszunahme aufwies. Nach Beendigung der 1000stündigen Trocknungs- und Alterungszeit im Tageslicht zeigten die Polymeröle keine Vergilbung. Demgegenüber waren Lein- und Holzöl gelb, Leinölstandöl schwach gelblich verfärbt.

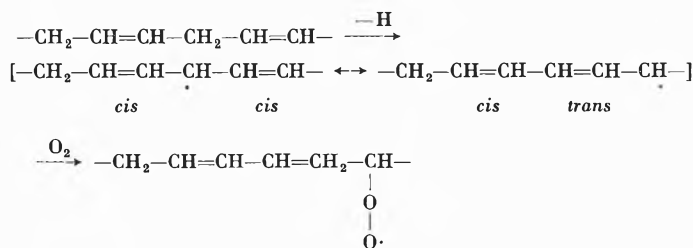
3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen der Trocknung

Es wurden die IR-Spektren der genannten synthetischen und natürlichen Öle, die mit 0,02% Kobalt als Oktoat sikkativiert und als 50 μ starker Film auf NaCl-Kristalle aufgezogen waren, über einen Zeitraum von 1000 Stunden gemessen. Bei ihrer Auswertung wurden die Extinktionen der Absorptionsbanden folgender Gruppen

Hydroxyl	bei 3,0 μ
Carbonyl	bei 5,8 μ
<i>cis</i> -Doppelbindungen	bei 13,6 μ
<i>trans</i> -Doppelbindungen	bei 10,35 μ
Vinyl-Doppelbindungen	bei 11,0 μ

ausgemessen und auf die Extinktionen der Absorptionsbanden der –CH-Gruppen (3,4 μ) bezogen, um Schwankungen der Schichtstärke zu eliminieren.

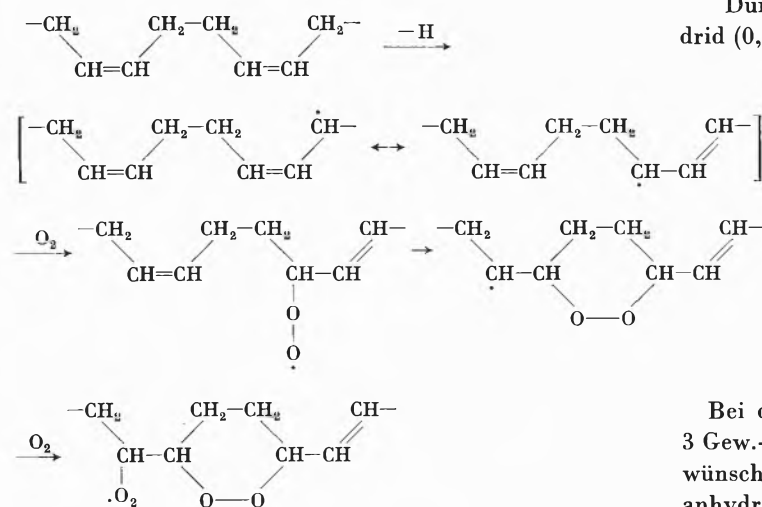
Beim Leinöl blieb in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen^{14, 15} die Anzahl der Doppelbindungen im Anfangsstadium der Trocknung konstant. Im Verlauf einer Trocknungszeit von 20 Stunden verringerte sich zwar der Anteil an *cis*-Doppelbindungen um etwa 60%. In gleichem Maße entstanden jedoch *trans*-Doppelbindungen in Konjugation zu *cis*-Doppelbindungen:



Das konjugierte System nahm im Verlauf der Durch-trocknung ein weiteres Sauerstoffmolekül unter Bildung von Ringperoxiden entsprechend der Trocknung von Holzöl auf.

Die Bildung konjugierter Systeme wurde bei flüssigen Polybutadienen, deren Doppelbindungen durch zwei Methylgruppen voneinander getrennt sind, nicht beobachtet:

Beim *cis*-Polybutadien verringerte sich der Anteil an *cis*-Doppelbindungen im Verlauf von 20 Stunden zwar auch um 60%. Im Gegensatz zum Leinöl nahm jedoch der Anteil an *trans*-Doppelbindungen langsam stetig ab, und zwar im Verlauf von 20 Stunden um 35%. Flüssiges *cis*-Polybutadien trocknet also nicht nur nach dem α -Methylen-Schema, sondern auch durch Angriff des Luft-sauerstoffs auf die Doppelbindungen. Für das Anfangs-stadium der Trocknung wird daher in Übereinstimmung mit der Oxydation am Polyisopren¹⁶ folgender Mechanismus vorgeschlagen:



¹⁴ P. NYLEN und E. SUNDERLAND, *Modern Surface Coatings*, John Wiley, New York 1965, S. 119.

¹⁵ A. E. RHEINECK, R. H. PETERSON und G. M. SASTRY, *ACS Div. Org. Coat & Plast.* 26 (1966) 31.

¹⁶ E. M. BEVILACQUA, *Rubber Age* 80 (1956) 271.

Beim *trans*-Polybutadien nahm der Anteil an *trans*-Doppelbindungen – wie im *cis*-Polybutadien – im Verlauf von 20 Stunden langsam um 35% ab. Im gleichen Zeitraum verringerte sich der Anteil an Vinyl-Doppelbindungen im Vinylpolybutadien nur um 14%; Hydroxyl- und Carbonylgruppen wurden nicht gebildet. Während der starken Gewichtszunahme bei der Trocknung (vgl. Abb. 2) im Verlauf von 20 bis 100 Stunden sank der Anteil an Vinylgruppen jedoch sprunghaft um 60% infolge oxydativer Härtung.

4. Verwendung von flüssigem *cis*-Polybutadien

Flüssiges *cis*-Polybutadien eignet sich auf Grund der schnellen Oberflächen- und Tiefentrocknung als luft-trocknendes Bindemittel mit guter Wasser- und Chemikalienbeständigkeit. Es kann vorteilhaft zusammen mit Leinöl – im Gewichtsverhältnis 1 : 5 bis 1 : 1 – verwendet werden. Bereits ein Zusatz von 20% verbessert den Glanz sowie die Trocknung und verringert die Neigung zur Runzelbildung. Flüssiges *cis*-Polybutadien kann ferner anstelle von Holzöl mit Leinöl zu schnell-trocknenden Standölen verkocht werden. Ein Zusatz von 20% läßt die Viskosität doppelt so schnell ansteigen und verkürzt die Trockenzeit um mehr als 50%.

5. Addukte aus flüssigem *cis*-Polybutadien und Maleinsäureanhydrid

Aus der Vielzahl chemischer Modifizierungsmöglichkeiten des flüssigen *cis*-Polybutadiens soll die Addition von Maleinsäureanhydrid und die Herstellung von Alkydharzen aus den Addukten herausgegriffen werden.

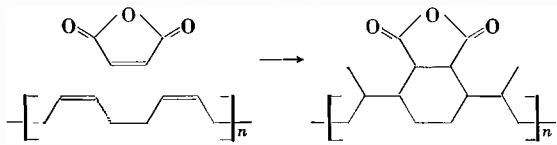
5.1 Herstellung der Addukte

Durch Addition kleiner Mengen Maleinsäureanhydrid (0,5 bis 1%) wird die Haftfestigkeit von Lackfilmen deutlich verbessert. Die Umsetzung, die bei 180°/30 min quantitativ verläuft, ist eine En-Synthese; es entstehen Alkenyl-bernsteinsäureanhydride.

Um derartige Addukte als Polycarbon-säuren zu Alkydharzen verestern zu können, sollte ein *cis*-Polybutadien-Molekül im Mittel mindestens eine Maleinsäuregruppe enthalten. Hierfür ist die Addition größerer Mengen (mindestens 6 Gew.-%) erforderlich.

Bei der Anlagerung von größeren Mengen als etwa 3 Gew.-% tritt jedoch vorzeitige Gelierung ein: In unerwünschter Nebenreaktion kopolymerisiert Maleinsäureanhydrid mit den Doppelbindungen des *cis*-Polybutadiens unter Vernetzung, möglicherweise durch intermolekulare Cyclopolymerisation¹⁷.

¹⁷ K. MEYERSEN und I. Y. C. WANG, *J. Polymer Sci. A-1* (1967) 1845.



Die vorzeitige Gelierung kann durch den Zusatz geringer Mengen Kupfersalze unterdrückt werden¹⁸. Beispielsweise Kupfer-naphthenat ist gegenüber anderen Inhibitoren wie Hydrochinon oder Chinonen wesentlich wirksamer, so daß die Addition von über 50% Maleinsäureanhydrid möglich ist. Außerdem stören Kupfersalze in geringen Mengen die Trocknung nicht.

Die Addukte mit 5 bis 20% Maleinsäureanhydrid sind gelbliche Öle, die Addukte mit 20 bis 50% Maleinsäureanhydrid harzartige bis feste, jedoch lösliche Stoffe.

Bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid, die vergleichsweise doppelt so schnell wie bei Leinöl erfolgt, verschwinden auf 1 Mol Maleinsäureanhydrid 1 bis 1,5 Doppelbindungen. Neben einer En-Reaktion, bei der keine Doppelbindungen verlorengehen, treten weitere, noch ungeklärte Nebenreaktionen, möglicherweise intramolekulare Zyklisierungen, ein.

5.2 Trocknung der Addukte

In gleicher Weise wie bei den Polymerölen (3.1) wurden die Staubtrocknungszeiten sowie die Gewichtszunahme bei der Trocknung gemessen.

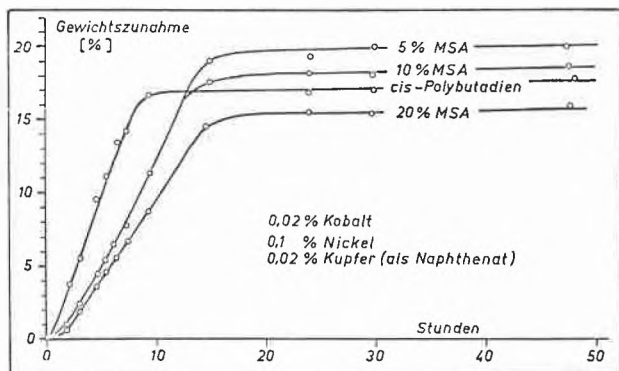


Abb. 3. Gewichtszunahme sikkativierter Filme von Maleinsäureanhydrid (MSA)-Addukten

Die Addukte nehmen langsamer, schließlich jedoch mehr Luftsauerstoff als *cis*-Polybutadien auf. Hiermit in Einklang steht eine Verlängerung der Trocknungszeiten von 10 Stunden (*cis*-Polybutadien) auf 19 Stunden bei Addukten mit 5 und 10% Maleinsäureanhydrid. Die Addukte mit mehr als 20% Maleinsäureanhydrid hingegen trocknen schneller (in 3 bis 4 Stunden) als reines *cis*-Polybutadien. Sie trocknen also nicht nur oxydativ.

¹⁸ DBP 1219684 vom 20. Februar 1965; Chemische Werke Hüls; Erfinder: K. HEIDEL und W. DITTMANN.

5.3 IR-spektroskopische Untersuchung der Trocknung

Durch IR-spektroskopische Messungen zeigte sich, daß bei der oxydativen Trocknung der Addukte langsamer Hydroperoxide entstehen als beim *cis*-Polybutadien, und zwar um so langsamer, je höher der Gehalt an Maleinsäureanhydrid ist.

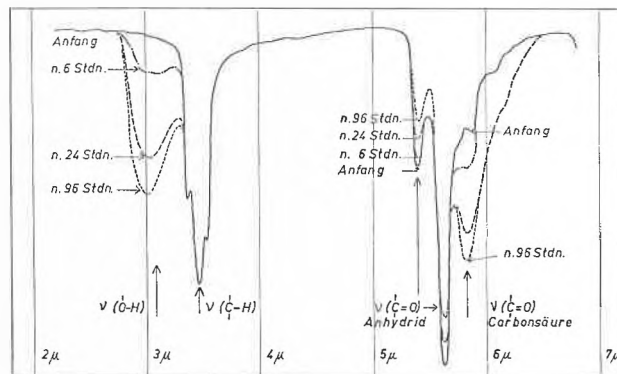


Abb. 4. IR-Spektren eines *cis*-Polybutadien-Adduktes mit 20% Maleinsäureanhydrid

Abb. 4 zeigt die übereinandergelegten IR-Spektren, von Filmen aus einem 20prozentigen Addukt nach verschiedenen langen Trocknungszeiten. Es ist deutlich die Zunahme der Extinktionen der Absorptionsbanden von Hydroxylgruppen als Maß für den Gehalt an Hydroperoxiden mit steigender Trocknungszeit zu erkennen. (Die Zunahme erfolgt jedoch wesentlich langsamer als beim *cis*-Polybutadien.) Darüber hinaus ist zu ersehen, daß unmittelbar nach Beginn der Trocknung der Gehalt an Säureanhydridgruppen abnimmt und der Anteil an freien Carboxylgruppen zunimmt. Aufgrund dieser Befunde ist also anzunehmen, daß Hydroperoxide bereits bei Raumtemperatur durch die Säureanhydridgruppen unter Bildung der Halbestere von Persäuren verbraucht werden. Sie entfallen damit teilweise als Initiatoren für die oxydative Trocknung unter milden Bedingungen.

Dieser Sachverhalt erklärt die langsamere Trocknung der Addukte mit 5 und 10% Maleinsäureanhydrid.

Beim Addukt mit 20% Maleinsäureanhydrid wird dieser Nachteil dadurch überkompensiert, daß einerseits die Filme nicht nur oxydativ, sondern auch physikalisch trocknen und daß andererseits durch die Veresterung der Hydroperoxide eine zusätzliche Vernetzung erzielt wird. Nach 50ständiger Trocknungszeit hatten sich beispielsweise 33% des Anhydrids in Halbperestergruppen umgesetzt.

5.4 Härtemessung an Addukten

Die Trocknung der Addukte infolge oxydativer und physikalischer Härtung sowie durch Veresterung der Hydroperoxide geht auch aus Härtemessungen (Pendelhärte nach KÖNIG) an 50 μ dicken Filmen hervor:

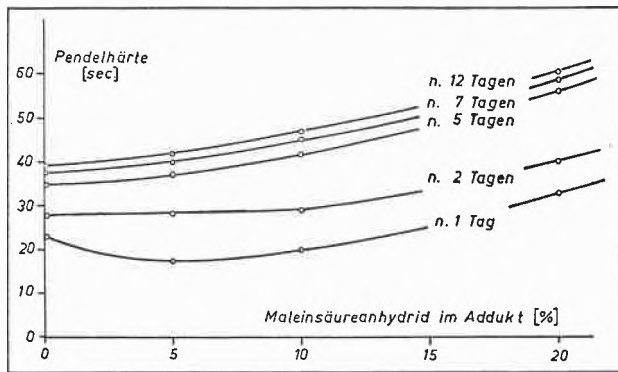


Abb. 5. Einfluß des Gehalts an Maleinsäureanhydrid auf die Filmhärte von Addukten

Mit steigendem Gehalt an Maleinsäureanhydrid in den Addukten durchläuft die Filmhärte wegen der gestörten oxydativen Trocknung ein Minimum. Beim 20prozentigen Addukt kommt die bessere physikalische Trocknung sowie die Vernetzung durch Veresterung der Hydroperoxide zum Tragen und verbessert die Härte. Bei mehrtägiger Alterung härten die Filme durch Autoxydation und Veresterung nach.

Schließlich ergibt sich ein etwa linearer Anstieg der Härte mit zunehmendem Maleinsäureanhydrid-Gehalt. Anwendungstechnisch ist wesentlich, daß das Addukt mit 20% Maleinsäureanhydrid auch in sehr dicken Filmen von 500 μ Schichtstärke mit glatter, glänzender Oberfläche ohne Runzelbildung durchhärtet.

6. Herstellung von Alkydharzen aus Addukten

Die Maleinsäureanhydrid-Addukte des flüssigen *cis*-Polybutadiens können nun durch Veresterung ihrer Carboxylgruppen in Alkydharze eingebaut werden:

Wir haben in lufttrocknenden Alkydharzen mit Ölgehalten von 40 bis 70% (mittel- bis langölige Alkydharze) die natürlichen Fettsäuren teilweise durch Addukte ersetzt.

Ein typisches lufttrocknendes Langölalkydhharz besteht z. B. aus 60% Leinöl, 27,2% Phthalsäureanhydrid und 12,8% Glycerin. Es wurden 10, 25 und 50% des Leinölteils durch ein 8prozentiges Maleinsäureanhydrid-Addukt ausgetauscht. Zur Regulierung der Funktionalität wurde Glycerin sukzessive durch ein Diol (1,2-Propanediol) ersetzt. Die Viskosität der Harze wurde daher nicht erhöht. Der Einbau des Maleinatöls führte zu wesentlichen anwendungstechnischen Vorteilen. Insbesondere wurde die Trocknung erheblich verbessert: Die Zeiten bis zur Staubtrocknung und auch bis zur vollständigen Durchhärtung wurden nahezu um das Doppelte verkürzt. Die Filme trockneten ferner gegenüber dem Vergleichsharz mit völlig glatter, runzelfreier Oberfläche und mit besserem Glanz.

Mit diesen Beispielen sind die Möglichkeiten, Alkydharze zu modifizieren, nicht erschöpft. Es ist z. B. möglich, nur 10% Leinöl durch ein Addukt auszutauschen, aber dessen Gehalt an Maleinsäureanhydrid zu erhöhen. Dadurch wird die Durchtrocknung bereits beträchtlich verbessert.

Tauscht man schließlich an einem langöligen Alkydharz mit hohem Ölgehalt von 77% die Hälfte Leinöl durch ein 10prozentiges Addukt aus, dann erhält man niedrigviskose Harze, die man bei ihrer Anwendung nicht oder nur wenig verdünnen muß und die trotzdem besonders schnell trocknen.

7. Schluß

Die Untersuchungen zeigen, daß flüssiges *cis*-Polybutadien als solches oder in modifizierter Form, allein oder zusammen mit natürlichen trocknenden Ölen, als lufttrocknendes Bindemittel eingesetzt werden kann. Hierdurch wird ein wesentlicher Nachteil von Lackharzen aus natürlichen Ölen, die langsame Oberflächen- und Tiefentrocknung der Lackfilme, behoben. Ferner wird der Verlauf, der Glanz sowie die Chemikalienbeständigkeit wesentlich verbessert.

Austausch von Leinöl durch Addukt (%)	Maleinsäureanhydrid im Addukt (%)	Zusammensetzung (%) der Alkydharze				Oberflächen-/Tiefentrocknung Stunden	Stunden
		Phthalsäureanhydrid	Glycerin	Propandiol	Gesamtölgehalt		
–	–	27,2	12,8		60,0	20	30
10		27,0	11,7	1,5	59,8	15	24–30
25	8	26,5	9,7	4,5	59,3	12	17
50		25,2	6,5	7,5	58,8	10	17
	10					14	30
10	20	27,0	11,7	1,5	59,8	12	22
	30					12	12
50	10	13,4	5	4	77,6	12	12

Abb. 6. Trocknung von *cis*-Polybutadien enthaltenden Alkydharzen