

Schnellhärtende, biobasierte Polyurethan-Bindemittel

Fast-curing, organic-based polyurethane bonding agents

Projektleiter

Project leader:

Dr. Andreas Fischer

Fördermittelgeber

Co-funded by:

BMWK (INNO-KOM)

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Beschichtungssysteme auf Basis nachwachsender Rohstoffe (NawaRo) sind nach wie vor ein Nischenprodukt. Im Bereich isocyanatfreier Polyurethane (NIPU) sollten im vorliegenden Vorhaben Voraussetzungen geschaffen werden, biobasierte Poly(hydroxy)urethan-Bindemittel (PHU) gegenüber herkömmlichen Polyurethanen (PU) wettbewerbsfähig zu machen. Hierbei lag der Fokus auf Bindemitteln für Farben und Lacke. Im Unterschied zu klassischen Polyurethanen besteht bei Polyhydroxyurethanen nicht die Gefahr der Blasenbildung durch Bildung von CO₂. Darüber hinaus verfügen PHU im Vergleich zu klassischen PU über eine verbesserte chemische und thermische Beständigkeit. Sie sind in der Applikation unempfindlicher gegenüber Wasser und toxikologisch weniger kritisch (Arbeitsschutz). Ein großer Nachteil der NIPU im Vergleich zu isocyanatbasierten Systemen ist die häufig unzureichende Reaktivität der Ringöffnungs-Polyaddition. Insbesondere bei Bindemittelsystemen, die bei Raumtemperatur in überschaubarer Dauer aushärten müssen, ist dies ein Problem. Forschungsbedarf besteht daher bezüglich der einzusetzenden biobasierten Ausgangsstoffe (Polyole und Polyamine), einer Verminderung von Nebenreaktionen, und insbesondere zur Trocknungszeit bzw. der Härtung bei Raumtemperatur.

Ziel des Vorhabens war ein Erkenntnisfortschritt zu klassischen und hybriden NIPU-Bindemitteln, die auf NaWaRo basieren und ähnlich schnell aushärten wie schon etablierte isocyanatbasierte PUR-Systeme.

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

Coating systems based on regenerative raw materials (NawaRo) are still a niche product. In the field of isocyanate-free polyurethanes (NIPU), this project aimed at creating conditions for making organic-based poly(hydroxy)urethane binders (PHU) competitive over conventional polyurethanes (PU). Thereby, the focus was on binders for paints and lacquer coatings. Unlike conventional polyurethanes, polyhydroxyurethanes do not tend to show CO₂-induced blistering. In addition, PHU have improved chemical and thermal resistance compared to conventional PU. They are less sensitive to water in application and are toxicologically less critical (occupational safety and health). A major drawback of NIPU compared to isocyanate-based systems is the frequently insufficient reactivity of the ring-opening polyaddition. This is particularly problematic with binder systems that need to cure at room temperature within reasonable time. That is why there is a need for research into the organic-based source materials to be used (polyols and polyamines), a reduction in side reactions, and in particular on the drying time or curing at room temperature.

The goal of the project was to advance knowledge on classic and hybrid NIPU binders based on sustainable resources that cure as quickly as already established isocyanate-based PUR systems. For that purpose, six synthesis routes for multifunctional cyclic carbonates were initially developed and carried out, and the products were characterised structurally. From among them, three systems immediately proved

Hierzu wurden zunächst sechs Synthesewege für multifunktionelle cyclische Carbonate entwickelt, durchgeführt und die Produkte strukturchemisch charakterisiert. Davon erwiesen sich drei Systeme unmittelbar als zu reaktiv, sodass bei der Synthese zu viele Nebenreaktionen auftraten. Von den drei verbleibenden Prozessen wurden zwei ausgewählt, die zu einem steifen/aromatischen und einem flexiblen/aliphatischen Dicarbonat führten („TDC“ bzw. „ADC“). Mit diesen lassen sich durch Variation von Reaktionsparametern und Aminen eine große Bandbreite von Polymeren unterschiedlicher Eigenschaften darstellen. Über den Projektverlauf wurden die Synthesen für TDC und ADC weiter optimiert, sodass jetzt Methoden zur Verfügung stehen, die zu hoher Ausbeute und guter Reinheit führen.

Weiterhin wurden umfangreiche Polymerisationsversuche durchgeführt, um ein besseres Verständnis für das Reaktionsverhalten der NIPU-Systeme zu erlangen. Die entwickelten Systeme und Methoden ermöglichten es, in Applikationsversuchen bei Raumtemperatur vollständig ausgehärtete Schichten ohne weitere Zugabe von Härtern oder hybriden Härtungsmechanismen zu erhalten. Damit wurde das primäre Ziel des Vorhabens erreicht. In Tab. 1 sind die Molmassen von NIPU-Produkten eines Polymerisationsversuches basierend auf ADC und TDC als Carbonate und HMDA (Hexamethylenediamin) und TTA (Triaminotriethylamin) als Amin-Komponente dargestellt. Ziel dieses Versuches war zu klären, ob die Polymerisation durch die Reaktionsparameter hinreichend gesteuert werden kann, sodass ein gewünschter Molmassenbereich zugänglich

to be over-reactive, so that too many side reactions occurred during synthesis. Out of the three remaining ones, two were selected that resulted in a rigid/aromatic and a flexible/aliphatic dicarbonate (“TDC” and “ADC”, respectively). These can be used to produce a large bandwidth of polymers with different properties by varying reaction parameters and amines. In the course of the project, the syntheses for TDC and ADC have been further optimised, so that methods are now available that lead to high yields and sound purity.

Furthermore, extensive polymerisation tests were performed to gain better understanding of the reaction behaviour of the NIPU systems. The systems and methods developed allowed to obtain fully cured coatings in application tests at room temperature without further addition of curing agents or hybrid curing mechanisms. The primary goal of the project was achieved by that. Tab. 1 shows the molar masses of NIPU products from a polymerisation experiment based on ADC and TDC as carbonates and HMDA (hexamethylenediamine) and TTA (triaminotriethylamine) as amine components. The aim of this experiment was to clarify whether the polymerisation can be sufficiently controlled by the reaction parameters so that a desired molecular mass range becomes accessible. This could be confirmed now making methods available for the preparation of linear and branched NIPU prepolymers.

Furthermore, hybrid NIPU binders (unsaturated, epoxy and silane NIPU) were to be developed that could be cured at room temperature. In the project, all three goals/systems were accomplished, and the curing

Probe	Mn in g/mol	Mw in g/mol	Mz in g/mol	Mw/Mn
ADC + HMDA	1567	11900	38020	7,593
TDC + HMDA	1758	4005	6928	2,278
ADC + HMDA + TTA	1733	20080	97450	11,589
TDC+ HMDA + TTA	1370	3316	6384	1,926

Tab. 1: Molmassen verschiedener NIPU Prepolymere

Tab. 1: Molar masses of various NIPU prepolymers

wird. Dies konnte bestätigt werden, sodass nun Methoden für die Darstellung linearer und verzweigter NIPU-Präpolymere zur Verfügung stehen.

Weiterhin sollten hybride NIPU-Bindemittel (Ungesättigte-, Epoxy- und Silan-NIPU) entwickelt werden, die sich bei Raumtemperatur härten lassen. Im Vorhaben wurden alle drei Ziele/Systeme realisiert, sowie das Härungsverhalten dieser Systeme in Referenz zu nicht-modifizierten NIPU bewertet. Die dabei entwickelten Systeme und Methoden ermöglichten es, in Applikationsversuchen bei Raumtemperatur vollständig ausgehärtete Schichten zu erhalten, manche davon härter bzw. schneller härtend als reine NIPU-Systeme. In Tab. 2 ist ein Versuch mit BDE (Epoxyd) und DDS (Silan) als Härter für vopolymerisierte NIPU-Oligomere dargestellt. Die Versuche wurden in Lösung durchgeführt und sollten die Reaktivität der Härter für NIPU als Bindemittel bei Raumtemperatur und leicht erhöhter Temperatur bewerten.

behaviour of these systems was evaluated with reference to non-modified NIPU. The systems and methods developed thereby permitted to obtain fully cured coatings in application tests at room temperature, some of them curing harder or faster than pure NIPU systems. Tab. 2 shows a test with BDE (epoxy) and DDS (silane) as curing agents for prepolymerised NIPU oligomers. The tests were carried out in solution and were intended to evaluate the reactivity of the hardeners for NIPU as a binder at room temperature and slightly elevated temperature. It can be summarised that the development of NIPU coating systems curing at room temperature was achieved and that the potential of hybrid NIPU systems as coating agents for the three tested variants (epoxy, silane, unsaturated NIPU) could be proven. This has created a broad basis for development work close to the market, which is being pursued in projects already ongoing, applied for or planned.

Olig BDE (1 : 0.1)	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	Mw/Mn
Oligomere (ohne Härter)	1.010	3.881	12.500	3,8
RT, 24h	1.199	3.718	10.520	3,1
80°C, 24h	1.419	4.824	13.430	3,4
Olig BDE (1 : 0.25)	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	Mw/Mn
Oligomere (ohne Härter)	1.010	3.881	12.500	3,8
RT, 24h	1.346	4.493	14.970	3,3
80°C, 24h	1.721	7.140	23.070	4,1
Olig DDS (1 : 0.1)	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	Mw/Mn
Oligomere (ohne Härter)	1.010	3.881	12.500	3,8
RT, 24h	1.046	4.556	15.470	4,3
80°C, 24h	1.087	6.925	29.930	6,3
Olig DDS (1 : 0.25)	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	Mw/Mn
Oligomere (ohne Härter)	1.010	3.881	12.500	3,8
RT, 24h	Produkt unlöslich in DMSO			
80°C, 24h				

Tab. 2: Vernetzung von NIPU-Oligomeren über die freien OH-Funktionen mittels Epoxiden (BDE) und Silanen (DDS)

Tab. 2: Crosslinking of NIPU oligomers via the free OH functions using epoxides (BDE) and silanes (DDS)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei Raumtemperatur härtende NIPU-Beschichtungssysteme entwickelt werden konnten und dass das Potential hybrider NIPU-Systeme als Beschichtungsmittel für die drei geprüften Varianten (Epoxy-, Silan-, Unges.-NIPU) nachgewiesen werden konnte. Somit ist eine breite Entwicklungsbasis für markt-nahe Entwicklungsarbeiten geschaffen worden, die in schon laufenden, beantragten sowie weiteren geplanten Vorhaben durchgeführt werden.