

PUR, möglichst ohne VOC

Die European Coatings Conference "Polyurethanes for High Performance Coatings IV" in Berlin.

Dirk Meine, Hannover.

Mit einer neuen Rekord-Teilnehmerzahl von 158 Delegierten aus 25 Ländern versammelte sich am 23. und 24. März zum vierten Mal die internationale Polyurethan-Beschichtungs-Welt in Berlin. VOC-freie wässrige und nichtwässrige Formulierungen waren das beherrschende Thema.

Die 16 Fachvorträge des Konferenzprogramms thematisierten ausschließlich die Chemie und Leistungsfähigkeit neuer Beschichtungsrohstoffe; dem entsprechend hatten ganz überwiegend F&E-Manager von Lackformulierern und Rohstoffherstellern (beide Gruppen in etwa zu gleichen Teilen) den Weg nach Berlin gefunden.

Schon in Vorfeld des Events beleuchtete eine Umfrage unter den Delegierten die gegenwärtige Situation des PUR-Beschichtungsmarktes: Die deutliche Mehrzahl der Versammlung (mehr als 80% der Antworten) rechnet demzufolge mit einem mäßigen bis deutlichen Wachstum in den nächsten Jahren, vor allem für PUR-Automobillacke und andere klassischen Anwendungsgebiete. Mehrheitlich eher Markt Konstanz oder leicher Rückgang wird für PUR in Can/Coil-Anwendungen erwartet.

Wasserlacke dominieren F&E

Auf die Frage nach den gegenwärtigen Haupt-Antriebsfaktoren für die F&E neuer PUR-Beschichtungen, wurde die Gesetzgebung deutlich am häufigsten genannt, gefolgt von Forderungen des Abnehmermarktes nach höherer Performance und mehr Funktionalität, Kundenforderungen nach geringeren Preisen und einem Technologieschub durch neue Materialien. Rohstoff- und Energiekosten, die Suche nach neuen Marktsegmenten sowie aufkommende neuen Regionalmärkten werden am wenigsten als Treiber empfunden.

1K- und 2K-PUR-Wasserlacken wurde einhellig das größte Wachstumspotenzial bescheinigt - und auch die größten F&E-Anstrengungen zugebilligt.

Lösemittelfreie PUR-Dispersionen - Was ist der beste Weg?

Passend dazu eröffnete die Konferenz mit einer Fokus-Sitzung zu wässrigen PUR-Beschichtungen. Gegenwärtig eine der umstrittensten Fragen: Wie sind vollkommen lösemittelfreie Wasserlacke am besten erreichbar, nachdem die zukünftige Verwendbarkeit von N-Methyl-Pyrrolidon (NMP), bislang als Co-Lösemittel aus der Dispersionsherstellung sehr oft in wässrigen Formulierungen enthalten, aus Toxizitätsgründen sehr in Frage gestellt ist. Dr. Dirk Mestach (Nuplex Resins), Friederike Stollmaier (Dow Chemical), Mircea Manea (Perstorp) und Dr. Rainer Dyllick-Brenzinger (BASF) berichteten über neue Ansätze zu diesem Thema.

Hydrophilierende Polyol-Modifikation

Mestach stellte zunächst PUR-Dispersionen vor, die nach einem neuen Verfahren lösemittelfrei erzeugt werden können. Kern des Verfahrens ist die Modifikation von Polyolkomponenten derart, dass sie beim notorisch schwierigen Lösen von Dimethylolpropionsäure (DMPA) - gängiges hydrophilierendes Polyol für wässrige Polyurethan-Dispersionen (PUD) - assistieren können. Die Herstellung der PUDs benötigt dann nur sehr wenig

Co-Lösemittel, die, anders als NMP, aus der fertigen Dispersion entfernt werden können. Mestach zeigte am Beispiel von Parkettlacken, Metall-Primern und Möbellacken, dass solche Dispersionen in ihrer chemischen und mechanischen Beständigkeit konventionelle wässrige Systeme erreichen.

Hoch-Scherkraft-Dispergierung

Ein anderer Weg, auf NMP und auch auf Alternativ-Lösemittel zu verzichten, besteht in der Anwendung von mechanischer Gewalt - bei der Herstellung der Dispersion. Stollmaier stellte Dows Hoch-Scherkraft-Dispergiervorverfahren vor, das ebenfalls lösemittelfrei PUD erzeugen kann und auch kein DMPA als hydrophilierendes Polyol benötigt. Sie hob, ebenfalls am Beispiel von Holzlacken, hervor, dass der Prozess PUD mit hervorragenden chemischen und mechanischen Eigenschaften liefert, und außerdem für eine sehr hohe Bandbreite von Polymerstrukturen anwendbar ist.

DMPA als Ammoniumsalz einsetzen

Manea beschrieb eine dritte Möglichkeit, die ebenfalls die schlechte Löslichkeit und die Gefahr der Kristallisierung des hochschmelzenden DMPA in der Dispersionsherstellung zu umgehen sucht: Das DMPA (oder eine andere Dihydroxysäure) wird schon bei der Herstellung der Präpolymer-Dispersion als Ammoniumsalz in einem geeigneten Diol oder Makrodiol gelöst. DMPA bzw. sein Analogon polymerisiert dann als Anion. Die Reaktion läuft als Ein-Phasen-Reaktion sehr schnell ab, erfordert kein weiteres Lösemittel, und das DMPA wird sehr homogen in das Polymer eingebaut.

Wässrige Primärdispersion durch Mini-emulsion

Dyllick-Brenzinger schließlich erläuterte, wie man schon die Primärdispersion nicht in Lösemittel (Acetonverfahren) oder Schmelze, sondern direkt in Wasser erzeugen kann - wegen der hohen Reaktivität der Isocyanate zu Wasser eigentlich ein Paradox. Dyllicks "Zauberwort" sind Mini-emulsionen: Polyol und Isocyanatkomponente werden mit hoher Scherkraft in Wasser emulgiert und die 150 bis 300 nm großen Tröpfchen werden durch geeignete hydrophobe Additive kinetisch stabilisiert, d.h. die Additive verhindern den dynamischen Teilchenaustausch zwischen den Emulsionströpfchen und dem umgebenden Wasser. Jedes Tröpfchen verhält sich dann wie ein autonomer Polymerisationsreaktor.

Polyole aus Rizinusöl

VOC-freie Beschichtungen sind natürlich nicht nur über Wasserlacke zugänglich: Markus Dimmers (Alberdingk Boley) stellte in diesem Zusammenhang neue 100%-PUR-Systeme für industrielle Beton-Fußböden vor. Die Besonderheit dabei sind neuartige Polyole auf Basis des nachwachsenden Rohstoffs Rizinusöl, die noch mit Polyethern verzweigt werden. Dimmers betonte, dass solche Polyole sich durch extreme Hydrophobizität, Hydrolyse- und Alkalibeständigkeit sowie sehr geringe Viskosität auszeichnen.

Niedrigviskose und wässrige UV-Systeme

In UV-härtenden 100%-PUR-Systemen - ebenfalls meist VOC-frei - liegt die Schwierigkeit darin, hinreichend niedrige Viskosität der verwendeten Urethanacrylate zu erreichen, um den Einsatz von Reaktivverdünnern zu minimieren. Sowohl Dr. Jan Weikard (BayerMaterialScience) als auch

Dr. Nick Gruber (BASF) stellen in diesem Zusammenhang neue acrylierte Allophanate vor, die die positiven Eigenschaften von Urethanacrylaten mit wesentlich verringerten Viskositäten verbinden können. Weikard demonstrierte deren Fähigkeiten in Autoreparatur-UV-Primern, generellen Industrielacken und UV-Kunststofflacken, Gruber konzentrierte seinen Vortrag auf Anwendungen für Dual-Cure-Systeme.

Prof. Marek Urban (University of Southern Mississippi) widmete sich neuen wässrigen UV-PUR-Lacken. Er propagierte den Nutzen eines radikalischen UV-Vernetzungsmechanismus über (geruchlose!) Thiole als Härter und ungesättigte Funktionalitäten in PUR-Präpolymer-Dispersionen. Entsprechende Formulierungen erreichten leicht die Leistungsprofile konventioneller lösemittelbasierter PUR-Lacke, so Urban.

Härtungskatalysator mittels Licht freisetzen

Die Möglichkeiten des noch jungen Konzepts der photolablen Basen für neuartige strahlenhärtende PUR-Beschichtungen zeigte anschließend Dr. Katia Studer (Ciba). Der Gedanke besteht darin, einen geeigneten Amin-Katalysator in Form eines photolablen Vorläufermoleküls in die Formulierung einzubauen und den eigentlichen Katalysator erst bei Beleuchtung freizusetzen. So entstehen 2K-UV-härtende Systeme ohne Acrylate - sie sind hoch reaktiv bei Raumtemperatur, aber mit extrem hoher Topzeit.

Dass auch Pulverlacke nach wie vor von sich reden machen, demonstrierte Dr. Michaela Gedan-Smolka (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden). Sie präsentierte den Entwicklungsstand neuer uretdion-blockierter, Polyesterpolyol-Polyurethane, die bei niedriger Temperatur (<150°C) härtbar sind und sich dann extrem tiefziehen lassen und deshalb sehr gut für Coil Coating-Anwendungen eignen.

PUR ohne NCO

Da Isocyanat-Chemie sehr aufwändig ist und auch die Handhabung von Isocyanaten spezielle Kenntnisse verlangt, gibt es immer wieder Überlegungen, Polyurethan-Beschichtungen auf anderem Wege zu erzeugen, ohne Isocyanat-Komponenten. Gleich drei Vorträge befassten sich mit solchen Entwicklungen:

Prof. Dean Webster (North Dakota State University) schlug eine Glycidyl-Carbamat-Chemie vor. Diese Isocyanat-Derivate vernetzen unter geeigneten Bedingungen selbst und bieten sehr gute Flexibilität und Adhäsion zu Stahlsubstraten.

Ton Loontjens (DSM Neoresins) propagierte den alternativen Zugang zu Caprolactam-blockierten Isocyanaten über die Reaktion von Carbonyl-Bis-Caprolactam mit primären Aminen.

Jurgen van Holen (Cytec) schließlich stellte eine neue Route zu Urethanacrylaten vor, die über Polyamine führt. Auf diesem Wege sind sowohl konventionelle, bekannte Urethanacrylate nachstellbar als auch neue Urethan(meth)acrylate, die über die Isocyanatchemie nicht zugänglich sind.

Flammhemmende PUR-Beschichtungen

Dass es bei PUR-Formulierungen nicht nur um Bindemittel geht, belegten Dr. Maryline Rochery (Ensait-Gemtex) und Dr. Frank Kother (Byk-Chemie). Rochery berichtete über den Einbau von Montmorillonit-Tonen in PUR-Formulierungen zur Erzeugung von neuartigen flammhemmenden Beschichtungen. Kother diskutierte neue polyurethanbasierte

Blockcopolymer-Pigment-Dispergiemittel, die mittels

kontrollierter radikalischer Polymerisation herstellbar sind.

Konferenz im Fußballfieber

Nachdem schon das Konferenzdinner im Berliner Olympiastadion ganz im Zeichen der bevorstehenden Fußball-Weltmeisterschaft stand, geriet die Konferenz auch bei einem anderen Programmpunkt ins Fußballfieber, nämlich den während der ECCs wie immer ad hoc gebildeten Diskussionsgruppen zu Themen, die aus dem Teilnehmerkreis eingereicht wurden. 12 solcher Gruppen fanden sich am ersten Konferenztag für eine Stunde zu ernsthaften und meist sehr intensiven Debatten zusammen. Tags darauf wurden die Ergebnisse jeder Gruppe dem Konferenzplenum präsentiert. Anschließend galt es, per Abstimmung die "Genius Group", die ihre Ergebnisse am überzeugendsten dargelegt hatte, zu küren. Besonderer Anreiz diesmal: Jeder Teilnehmer der Siegergruppe wurde mit einem original "Teamgeist"-Fußball der WM belohnt. BayerMaterialScience, vieljähriger Entwicklungspartner des Ball-Herstellers Adidas, hatte sich dankenswerterweise als Sponsor für diese Trophäen zur Verfügung gestellt.

Polycarbonatpolyole besser industriell zugänglich

Dr. Steffen Hofacker (BayerMaterialScience) hatte zuvor den polyurethanchemischen-Hintergrund der Fußbälle erläutert: Ein neues Herstellungsverfahren für Polycarbonatpolyole, die sich durch eine attraktive Kombination von Lichtehttheit, Elastizität und Hydrolysebeständigkeit auszeichnen, macht sie industriell besser zugänglich. So ist der neue "Teamgeist"-Fußball mit einem PUR-Decklack auf Basis von Polycarbonatpolyolen versehen.

Die Konferenzunterlagen sind noch erhältlich bei Amanda Beyer, Vincentz Network, Tel. +49 511 9910-271, Fax +49 511 9910-279, amanda.beyer@coatings.de.