



Polyurethane: vielseitige Materialien und nachhaltige Problemlöser für aktuelle Anforderungen

Hans-Wilhelm Engels,* Hans-Georg Pirkl, Reinhard Albers, Rolf W. Albach,
Jens Krause, Andreas Hoffmann, Holger Casselmann und Jeff Dormish

Stichwörter:

Elastomere · Hartschaum · Klebstoffe ·
Lacke · Weichschaum

Der Firma Bayer zum 150. Jubiläum gewidmet



Polyurethane sind die einzige Polymerklasse, die abhängig von chemischem und morphologischem Aufbau thermoplastisches, elastomeres oder duromeres Materialverhalten zeigt. Außer den kompakten sind speziell auch die geschäumten Polyurethane weit verbreitet und erzielen die gewünschten Eigenschaften bei niedrigstem Gewicht. Der einfache Aufbau von Sandwichstrukturen und Materialverbünden in einem Verarbeitungsschritt ist ein entscheidender Vorteil der Polyurethantechnologie. Energie- und Ressourceneffizienz erfordern zunehmend Leichtbaukonstruktionen. Polyurethane können hier als Matrixmaterialien oder flexible Klebstoffe für Verbundmaterialien fungieren. Für hochwertige Beschichtungen zur Dekoration und zum Werterhalt einer Vielzahl von Gegenständen sind Polyurethane unverzichtbar. Polyurethane sind äußerst anpassungsfähige und nachhaltige Problemlöser für aktuelle Bedürfnisse unserer Gesellschaft, die besondere Materialanforderungen stellen.

1. Einleitung

Polyurethane (PU) wurden vor etwas mehr als 75 Jahren von Bayer et al. entdeckt^[1] und sind eine Polymerklasse mit sehr unterschiedlichem, baukastenähnlichem Polymeraufbau und entsprechend sehr vielfältigen Polymereigenschaften (Abbildung 1). Industriell genutzte Polyurethane entstehen

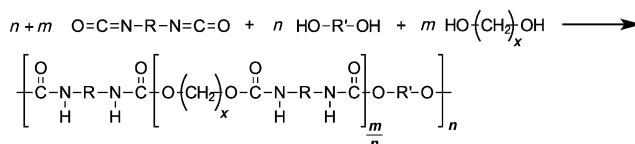


Abbildung 1. Genereller Aufbau von linearen einphasigen ($m=0$) und phasengetrennten ($m=1, 2$) Polyurethanen auf der $\mu\text{-Skala}$. Hart- und Weichsegmente verteilen sich statistisch.

durch Polyaddition von Polyisocyanaten und Makropolyolen und bilden somit Urethangruppen im Polymerrückgrat. Die Reaktion von Polyisocyanaten mit anderen Polynukleophilen führt zu verwandten Produkten (Polyamine führen z. B. zu Harnstoffgruppen), aber auch diese und andere Additionsprodukte zählen zur Polymerklasse der Polyurethane.^[2–7] 2011 betrug der weltweite Polymerverbrauch 280 Millionen Tonnen, und davon entfielen ca. 14 Millionen auf die Polyurethanrohstoffe Polyisocyanat und Polyol (5%).^[8]

Die Reste R der Polyisocyanate können aromatisch oder aliphatisch aufgebaut sein und haben in der Regel ein Molekulargewicht $< 200 \text{ g mol}^{-1}$. Abbildung 2 zeigt großtechnisch bedeutende aromatische Diisocyanate; diese sind Toluoldiisocyanat (TDI), bestehend aus den Isomeren 2,4-TDI (**1**) und 2,6-TDI (**2**) sowie Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), bestehend aus 4,4'-MDI (**3**) und 2,4'-MDI (**4**). Außerdem gibt es einige wenige aromatische Spezialpolyisocyanate, wie 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI). Aliphatische Vertreter sind Hexamethylendiisocyanat (HDI, **5**), Isophorondiisocyanat (IPDI, **6**) und hydriertes MDI (H_{12}MDI , **7**). Die Reste R' aus den Makropolyolen sind meist Poly-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9597
2. Polyurethane in Schaumanwendungen	9599
3. Polyurethanelastomere	9604
4. Leichtbau mit Faserverbundwerkstoffen auf Basis von Polyurethan	9606
5. Lacke und Beschichtungen	9608
6. Polyurethanklebstoffe	9612
7. Zusammenfassung und Ausblick	9614

etherpolyole auf Basis von Propylenoxid (PO) sowie Ethylenoxid (EO) mit Molekulargewichten von 300–18.000 g mol⁻¹ und einer Funktionalität von 2–6 oder Polyesterpolyole mit Molekulargewichten von 300–2.000 g mol⁻¹ und einer Funktionalität von 2–3. Außer den Standardtypen gibt es noch eine ganze Reihe von Spezialtypen, die dann auch Bausteine wie Caprolacton oder Polycarbonatdiole enthalten und gezielt aufgebaut werden. Sowohl die Polyisocyanate als auch die Polyether- oder Polyesterpolyole werden aufeinander abgestimmt und zum Teil als so genannte Präpolymere aufgebaut, um optimale Produkteigenschaften

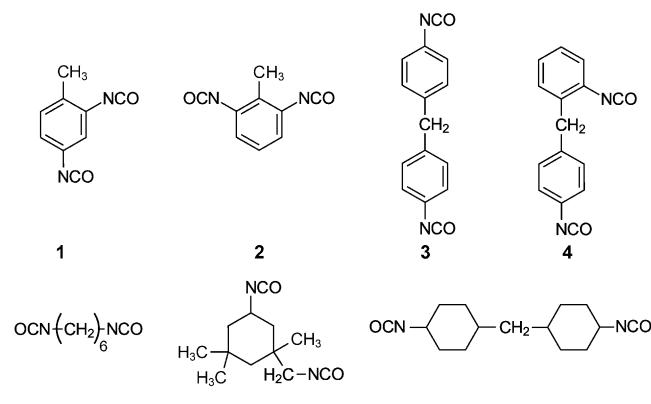


Abbildung 2. Großtechnisch relevante Diisocyanate.

[*] Dr. H.-W. Engels, Dr. H.-G. Pirk, Dr. R. Albers, Dr. R. W. Albach, Dr. J. Krause, Dr. A. Hoffmann, Dr. H. Casselmann
Bayer MaterialScience AG
Kaiser-Wilhelm-Allee, 51368 Leverkusen (Deutschland)
E-Mail: hans-wilhelm.engels@bayer.com
Dr. J. Dormish
Bayer MaterialScience LLC
100 Bayer Road, Pittsburgh, PA 15205-9741 (USA)

zu erzielen. Dabei ist die Zahl an kommerziell verfügbaren Polyolen (> 500) deutlich größer als die der Polyisocyanate. In vielen technischen Anwendungen verwendet man außer den genannten Makropolyolen noch kurzkettige Diol-, Diamin- oder Alkanolamin-Kettenverlängerer, um die Eigenschaften des Polymers gezielt einzustellen. Die so gebildeten phasengetrennten Polyurethancopolymere aus Hart- und Weichsegmenten sind z.B. typisch für thermoplastische Polyurethan(TPU)- und PU-Elastomere.

Zusätzlich zu den in Abbildung 1 dargestellten, linearen thermoplastischen Polyurethanen aus difunktionellen Monomeren werden technisch auch verzweigte und vernetzte Polyurethane (Duromere) eingesetzt. Die Verzweigung kann durch die Polyol- oder die Polyisocyanatkomponente gesteuert werden. Während bei Polyolen die Funktionalität maßgeblich durch die Starter im Falle der Polyether sowie höherfunktionelle Alkohole und/oder Säuren im Falle der Polyester erzielt wird, werden die entsprechenden höherfunktionellen Polyisocyanate durch verschiedene Methoden hergestellt. MDI wird aus dem Kondensationsprodukt von Anilin mit Formaldehyd gewonnen. Bei dieser Reaktion entstehen auch mehrkernige Oligoamine, die zu „polymarem“ MDI (**8**) umgesetzt werden (Abbildung 3). Durch Reaktion von Trimethylolpropan mit difunktionellem TDI unter geeigneten Bedingungen entsteht ein Isomerengemisch, das außer dem vorwiegend vorliegenden trifunktionellen Isocyanat (**9**) auch höhere Homologe enthält. Vernetzte Polyurethane entstehen auch durch Zweitreaktion der Isocyanate mit den protischen Urethangruppen zu Allophanaten, mit Harnstoffgruppen zu Biuret (**10**), durch Dimerisierung zu Uretidionen oder Carbodiimiden oder durch Trimerisierung zu Isocyanuraten (**11**) oder asymmetrischen Iminooxadiazindionen. Diese Verbindungen können über die geeigneten Katalysatorsysteme *in situ* bei der Polyadditionsreaktion

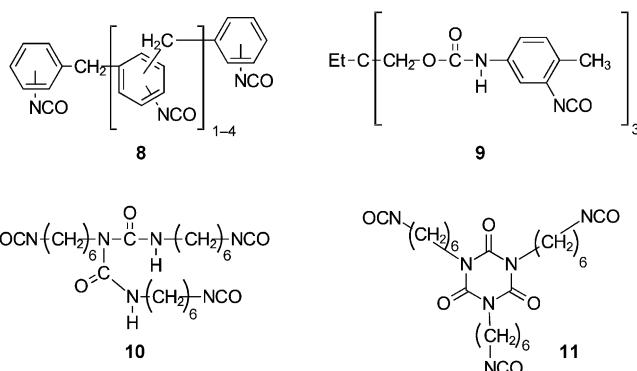


Abbildung 3. Beispiele für mehrfachfunktionalisierte Polyisocyanate.

synthetisiert werden oder, wie für Lackisocyanate üblich, gezielt hergestellt und als Bausteine in Zwei-Komponenten(2K)-Reaktionen eingesetzt werden.

Die Polyurethaneigenschaften werden maßgeblich bestimmt durch die chemische Natur der Polymerbausteine, die Stöchiometrie von Isocyanat/OH-Komponenten und die Reaktionssequenz. Über die Auswahl der Katalysatoren wird die Selektivität der angestrebten Isocyanatreaktionen gesteuert. Additive wie Schaumstabilisatoren, Antioxidantien oder Flammenschutzmittel sind wichtige Bestandteile einer Rezeptur zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften. Bei 2K-Systemen spielt die verwendete Mischtechnik wegen der Notwendigkeit einer guten Durchmischung der reaktiven Komponenten eine große Rolle.

In diesem Aufsatz werden die großen PU-Anwendungen durchleuchtet, die heute auf dem Markt fest etabliert sind. Wir wollen die Fragen beantworten: Was ist die Einzigartigkeit von PU in diesen Anwendungen, wie werden sich diese PU-Werkstoffe entwickeln, welche neuen Materialbedürf-



Hans-Wilhelm Engels promovierte in organischer Chemie an der Universität Köln bei Prof. E. Vogel und startete 1980 bei Bayer. Er hat mehr als 30 Jahre Erfahrung in verschiedenen F&E-Funktionen in den Bereichen Polymeradditive, Synthesekautschuk, Polyurethane, Lacke und Klebstoffe. Derzeit ist er SVP für strategisches Innovationsmanagement und seit 2010 Honorarprofessor für Industrielle Polymerchemie an der TU Dortmund.



Reinhard Albers studierte Chemie in Braunschweig und Bordeaux und promovierte in organischer Chemie bei Prof. W. Sander an der Ruhr-Universität Bochum. 1997 startete er bei Bayer und hat verschiedene Positionen in der Zentralen Forschung sowie in der Anwendungstechnik und -entwicklung der Business Unit Polyurethanes wahrgenommen. Derzeit ist er verantwortlich für die Anwendungsentwicklung Rigid Foam Discontinuous in der Region EMEA.



Hans-Georg Pirk studierte Chemieingenieurwesen und promovierte in chemischer Reaktionstechnik an der Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. H. Hofmann. Ab 1993 arbeitete er bei Bayer in den Bereichen F&E für Polyole sowie MDI, Produktion von MDI sowie im globalen technischen Produktmanagement von TDI und MDI. Seit 2011 ist er verantwortlich für die Produkt- und Anwendungsentwicklung von PUR-Weichschaumstoffen in der Region EMEA.



Rolf W. Albach studierte Chemie in Bonn und an der TU München und promovierte dort in bioanorganischer Elektrochemie bei Prof. W. A. Herrmann. Nach einem Postdoktorat in Orsay, Frankreich bei Prof. J.-J. Giret startete er 1994 bei Bayer und hat verschiedene Positionen in Forschung, Entwicklung und Vertrieb wahrgenommen. Seit 2009 ist er MBA-Absolvent der WHU (DE) und Kellogg School of Management, USA. Derzeit ist er verantwortlich für die Entwicklung von Leichtbaukonstruktionen im Auto.

nisse können mit Polyurethanen besonders gut angesprochen werden?

2. Polyurethane in Schaumanwendungen

Mehr als 66 % der Polyurethanrohstoffe (Polyisocyanate/Polyle) gehen in Schaumanwendungen. Die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser ist die Basisreaktion zur Herstellung von Polyurethanschäumen. Zunächst entsteht die entsprechende instabile Carbaminsäure, die in Amin und Kohlendioxid zerfällt. Das Amin reagiert mit weiterem Isocyanat zu Harnstoff, wobei das entstehende CO_2 als Treibmittel fungiert. Bei Bedarf können weitere physikalische Treibmittel zugesetzt werden (Abbildung 4).

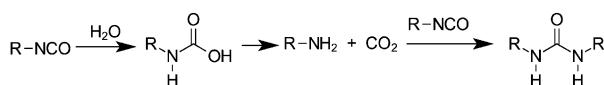


Abbildung 4. Bildung von PU-Schaumstoffen aus der Isocyanat-Wasser Reaktion.

2.1. Polyurethan-Weichschäume

PU-Weichschaumstoffe haben sich in den letzten 60 Jahren als Standard für die Herstellung von Möbelpolstern, Matratzen und vielen anderen technischen Anwendungen, vom Formschaumsitz im Automobil bis zur Flüssigmetallfilterung, etabliert. Der globale Weichschaummarkt entwickelte sich von ca. 1.000 t im Jahr 1952 auf ca. 5 Mio. t im Jahr 2011. Dies entspricht 36–37 % des Welt-PU-Marktes.^[9] Die Technologien der kontinuierlichen und chargenweisen

Blockschaum- sowie der chargenweisen Formschaumherstellung werden inzwischen praktisch in allen Ländern der Erde betrieben und sind in Monographien beschrieben.^[6] Den Siegeszug des Weichschaums ermöglichten im Wesentlichen:

- a) die Vielfalt möglicher Schaumtypen
- b) die Dauergebrauchseigenschaften
- c) die Atmungsaktivität
- d) die effizienten Herstellverfahren für Block- und Formschaum

Das Eigenschaftsniveau von offenzelligen PU-Weichschäumen wird heute von keinem Wettbewerbsmaterial erreicht. Die Marktanforderungen werden von den Weichschaumentwicklern in technische Eigenschaften (z. B. Raumgewicht, Härte, Elastizität und Haptik) und anschließend in chemische Strukturen und Formulierungen übersetzt. PU-Weichschäume lassen sich heute in zwei Hauptschaumstoffklassen einteilen: konventioneller Weichschaumstoff (ca. 55 % des globalen Weichschaummarktes) und hochelastischer (HR-)Weichschaumstoff (ca. 35 % des globalen Weichschaummarktes). Daneben gibt es Ester- (ca. 4 %) und viskoelastische Weichschaumstoffe (ca. 6 %).^[10]

Die konventionellen Weichschaumstoffe sind chemisch überwiegend durch das eingesetzte Polyol mit einer Funktionalität von 3, einer Molmasse von 3000–4000 g mol⁻¹, einem hohen Gehalt an Propylenoxid sowie geringem Gehalt an Ethylenoxid (0–12 %) charakterisiert. Das Polyol wird typischerweise so aufgebaut, dass es überwiegend sekundäre OH-Endgruppen enthält. Der Vernetzer in solchen Systemen ist praktisch immer das Diisocyanat TDI. Zur Steuerung der Reaktion werden zusätzlich Katalysatoren (tertiäre Amine, Zinnverbindungen), Stabilisatoren (Polyethersiloxan-Copolymere) sowie Wasser als chemisches Treibmittel verwendet. Durch den Zusatz von weiteren Polyolen können die physi-



Jens Krause promovierte an der TU München bei Prof. O. Nuyken und kam 2005 zu Bayer. Er ist derzeit verantwortlich für die Entwicklung von PUR-EAP-Filmen im Bereich Functional Films.



Holger Casselmann studierte Chemie an der TU Hannover und promovierte in makromolekularer Chemie bei Prof. M. L. Hallensleben. 1988 startete er bei Bayer und hat verschiedene Positionen in der Anwendungstechnik und -entwicklung sowie im Vertrieb der Business Unit Coatings, Adhesives & Specialties wahrgenommen. Er ist derzeit für nachhaltige Lösungen von optischen PUR-Systemen verantwortlich.



Andreas Hoffmann promovierte in organischer Chemie an der Universität Kaiserslautern bei Prof. M. Regitz. Nach Postdoktoraten in den USA, Italien und Großbritannien auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie begann er 1999 seine Berufskarriere bei Bayer. Seit 2011 ist er Leiter für PUR Composites, verantwortlich für Produkt- und Anwendungsentwicklung.



Jeff Dormish studierte Chemie an der University of Dayton und promovierte an der Pennsylvania State University bei Dr. L. Jackman. Seit 1980 hat er bei Bayer MaterialScience verschiedene anwendungstechnische Positionen wahrgenommen. Derzeit ist er für neue Polyurethan- und Polychloropren-Klebstoffanwendungen zuständig.

kalischen Eigenschaften weiter optimiert werden. So kann beispielsweise die Stauchhärte von konventionellem Weichschaum durch Zusatz von SAN-Polyolen (Dispersion von Styrol/Acrylnitril-Copolymer in Polyol) erhöht werden.

Die HR-Schaumstoffe weisen durch das eingesetzte Polyol typischerweise eine Funktionalität von 3–6, eine Molmasse von 4800–12000 g mol⁻¹, einen geringeren Gehalt an Propylenoxid sowie signifikante Gehalte an Ethylenoxid (15–20%) auf. Das Ethylenoxid wird als Endblock einpolymerisiert und führt so zu reaktiveren Polyolen mit überwiegend primären OH-Endgruppen. Hinzu kommen Alkanolamine, z.B. Diethanolamin, als kurzkettige Vernetzer. Bei HR-Weichschäumen (Tabelle 1) werden auch füllstoffmodifi-

Tabelle 1: Eigenschaftsprofile der Weichschaumtypen (Conv. = konventioneller Etherschaum, HR = hochelastischer Etherschaum, VE = viskoelastischer Etherschaum, Ester = Polyestererschaum).

Weichschaumtyp	Conv.	HR	VE	Ester
Dichte [kg m ⁻³] (DIN EN ISO 845)	14–100	20–100	40–80	20–60
Zugfestigkeit [kPa] (DIN EN ISO 1798)	100–180	60–120	60–100	160–220
Bruchdehnung [%] (DIN EN ISO 1798)	100–400	80–200	80–160	100–500
90 % Druckverformungsrest [%] (DIN EN ISO 1856)	2–10	2–10	3–15	5–15

fizierte Polyole eingesetzt, z.B. Polyharnstoffdispersionen (PHD) sowie SAN-Polyole. Als Isocyanatkomponente werden sowohl TDI als auch MDI eingesetzt. Katalysatoren (tertiäre Amine, Zinnverbindungen) und Polyethersiloxan-Copolymer-Stabilisatoren werden zur Steuerung der Reaktion verwendet, zusätzlich zu Wasser als chemischem Treibmittel.

Treiber für Innovationen in den letzten beiden Jahrzehnten waren die Forderungen der Anwender nach Emissions- und Geruchsminimierung sowie die Erweiterung und Verfeinerung des Weichschaum-Produktspektrums. Daneben sorgen wie bei allen industriellen Prozessen ein Fokus auf Kosten, Ausbeuten, Anlagenauslastung und effizientes Abfallmanagement sowie Änderungen in der Legislative für Innovationsschübe.

Die Schaumhersteller haben auf diese Trends mit einer Diversifizierung ihrer Produktpalette reagiert und bieten zumeist mehr als 100 Schaumtypen zur optimalen Abdeckung ihres lokalen Marktes an. Außerdem sind durch Konsolidierung regionale Großkonzerne entstanden, die Synergien im Netzwerk ihrer lokalen Schaumbetriebe verwirklichen. Der Konsolidierungsdruck wird in den entwickelten Märkten voraussichtlich anhalten. Die Rohstoffhersteller haben auf diese Markttrends und regulatorische Änderungen reagiert, die PU-Rohstoffe verbessert und gemeinsam mit Maschinenherstellern die Schaumtechnologie weiterentwickelt.

Ein Beispiel ist der vom Gesetzgeber forcierte Ausstieg aus dem FCKW-Treibmittel R11 (Trichlorfluormethan). Maschinen- und Rohstoffhersteller entwickelten die alternative Nutzung von flüssigem CO₂ nach dem CarDio- oder Nova-



Abbildung 5: Novaflex-Technologie verschäumt Isocyanat und Polyol mithilfe von flüssigem CO₂ als Treibmittel.

flex-Verfahren in den 1990er Jahren. Die von Hennecke mit Bayer entwickelte Novaflex-Technologie entspricht heute dem überwiegend eingesetzten Standard für Schäume mit niedrigem Raumgewicht (Abbildung 5).^[11]

Der Trend zu emissionsarmen Schäumen wird mit immer aufwändiger von flüchtigen Nebenkomponenten gereinigten Rohstoffen (TDI, MDI, Polyole) unterstützt. Im Jahr 2000 wurde beispielsweise die so genannte Impact-Technologie^[12–15] zur Herstellung von konventionellen Polyetherpolyolen mit Doppelmetallcyanid(DMC)- statt KOH-Katalyse mit einem deutlich reduzierten Nebenproduktpektrum großtechnisch eingeführt (Abbildung 6). Die so synthetisierte

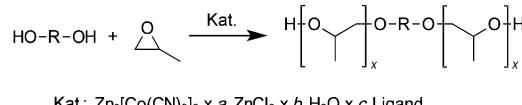


Abbildung 6: DMC-Katalyse zur Herstellung konventioneller, langketiger Weichschaumpolyole.^[14]

Polyetherpolyole haben sich als Standard im konventionellen Schaumstoffmarkt etabliert. Der DMC-Katalysator muss weder neutralisiert noch aufwändig abgetrennt werden, was die Materialeffizienz des Herstellverfahrens wesentlich verbessert.

Die Additivhersteller leisten einen großen Beitrag mit immer emissionsreduzierteren Produkten. Abbildung 7 illustriert diesen Trend anhand von Weichformschäumen für die Automobilindustrie. Die wesentlichen Verbesserungen wurden auf dem Gebiet der Aminkatalyse und der Siliconstabilisatoren erreicht. Weiterhin wirken sich verbesserte Polyolherstellungsvahren aus. In vielen Ländern gibt es einen Trend hin zu energieeffizienteren und damit luftdichten Gebäuden, die geringere Luftwechselraten als konventionelle Gebäude aufweisen. Hierdurch steigen die Anforderungen an emissions- und geruchsarme Weichschaumstoffe. Gleichzeitig dringt die chemische Analytik von Spurenkonzentrationen in den Bereich immer niedrigerer Nachweisgrenzen vor. Weiterhin hat sich ein Netzwerk von Organisationen gebildet, die Gütesiegel mit hohen Standards

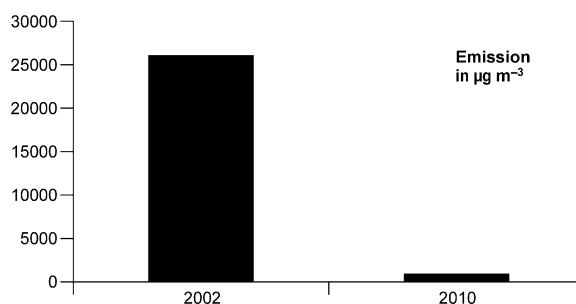


Abbildung 7. Typische VOC-Emissionswerte von Weichformschaum nach BMW GS 97014-3 (10/2002).

im Markt etabliert haben (z. B. Oeko-Tex, LGA, CertiPUR) und über die Einhaltung dieser Standards wachsen. Dieser Trend wird sich auch über die nächsten Jahre fortsetzen und die Hersteller zur kontinuierlichen Verbesserung ihrer Weichschaumrohstoffe antreiben.

Die Notwendigkeit zur Verbesserung der Ressourceneffizienz und der CO₂-Bilanz (Carbon Footprint) von Produkten hat in den letzten zehn Jahren zu großen Anstrengungen geführt, natürlich vorkommende Pflanzenöle als Rohstoff für Polyole nutzbar zu machen.^[16] Diese Produkte werden bislang jedoch nur in geringem Umfang eingesetzt. Parallel dazu wurden die Verfahren zur Herstellung von PU-Rohstoffen auf allen Stufen kontinuierlich verbessert, was sich in Produkten mit einer industrieweit verbesserten Ökobilanz belegen lässt.^[17] Hierzu trägt die gesamte Prozesskette bei – zum Beispiel im Fall von TDI mit Verbesserungen bei Chlорelektrolysemembranen, über die optimierte Katalyse und effiziente Energienutzung bei der Hydrierung zu Toluoldiamin, bis hin zu neuartigen Phosgenierverfahren (Abbildung 8). Beispielsweise führt die kommerzielle Nutzung von

merzielle Reife, da ein geeigneter Katalysator fehlte. Bayer hat später diese Idee aufgegriffen und seine Impact-Technologie weiterentwickelt, die statistisch CO₂ und PO in die Polylkette einbauen kann und damit Carbonatfunktionen generiert.^[22,23] Novomer hat mithilfe eines homogenen Cobalt-Salen-Katalysators dagegen streng alternierende Polyole aus PO und CO₂ mit bis zu 43 % CO₂-Gehalt entwickelt.^[24]

Die Polycarbonatpolyetherpolyole (Abbildung 9) zeigen durch die höhere Polarität eine deutliche Zunahme der Viskosität. Dadurch ist der Anteil von CO₂ im Polymer bei

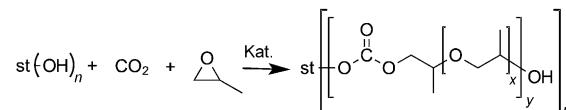


Abbildung 9. Polycarbonatpolyetherpolyol-Synthese durch DMC-Katalyse aus Starteralkohol (st(OH)_n), CO₂ und Propylenoxid.

heutiger Verarbeitungstechnik auf deutlich unter 40 % limitiert. Für Mitte dieses Jahrzehnts wird nach weiteren grundlegenden Arbeiten die großtechnische Funktionalisierung von CO₂ für PU-Weichschaumrohstoffe erwartet.^[25]

Zusätzlich zu den treibenden Kräften hin zu einer besseren Umweltverträglichkeit und Effizienz tauchen nach zehn Jahren auch wieder verschärzte Forderungen nach verbesselter Recyclingfähigkeit von PU-Weichschaum auf. Erste Kunden in der EU haben auf die fallende Nachfrage nach Schaumabfällen reagiert und in Recyclinganlagen investiert. In Deutschland wurde eine chemische Recyclinganlage für Weichschaum nach dem Glycolyseverfahren zur Herstellung von Hartschaumpolyolen installiert. Die alternative Acidolysetechnologie wird für 2.5 kt/a Weichschaumpolyol aus Weichschaumabfällen 2013 erstmals kommerzialisiert.^[26]

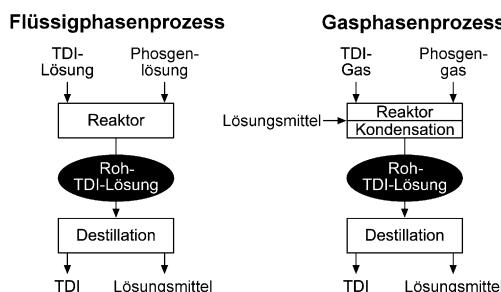


Abbildung 8. Verfahrensvergleich der konventionellen Flüssigphasentechnologie mit der neuartigen Gasphasentechnologie für TDI.

in der Gasphase phosgeniertem TDA zu TDI (2011) zu einem bis zu 80 % verkleinerten Lösungsmittelkreislauf und reduziert den Energieverbrauch der TDA-Phosgenierung um 40–60 %.^[18] Zusätzlich kommt es durch die kurze Verweilzeit und die einfache Prozessführung zu einem Sicherheitsgewinn.

Als nächster großer Schritt zur Reduktion der CO₂-Bilanz von Weichschaum zeichnet sich die Nutzung von CO₂ als Rohstoff ab. Die Technologie hat ihre Wurzeln bei Inoue et al. (1969)^[19] und wurde in den 1980er Jahren von Dow^[20] und Shell^[21] evaluiert. Die Idee erreichte aber keine kom-

2.2. Polyurethanhartschäume

Polyurethanhartschäume werden seit mehr als 50 Jahren in einer Vielzahl von Anwendungen sowie verschiedensten Einsatzbereichen und Industriezweigen eingesetzt. Der Grund dafür ist die einzigartige Kombination von Wärmedämm- und Verarbeitungseigenschaften. Ca. 30 % des globalen Polyisocyanat- und Polyolbedarfes wird für diese Anwendung eingesetzt.^[9]

Polyurethanhartschäume sind stark vernetzte, geschlossenporige Werkstoffe, die durch Umsetzung von Polyether- und/oder Polyesterpolyolen mit polymeren MDI-Typen hergestellt werden. Die mechanischen und Verarbeitungseigenschaften können durch die Vielzahl der verfügbaren Rohstoffkomponenten und Kombinationsmöglichkeiten über einen breiten Bereich eingestellt werden. Die Dichte der PU-Hartschaumstoffe lässt sich regulieren durch die Zugabe von physikalischen Treibmitteln oder durch die Bildung von Kohlendioxid, das bei der Reaktion von Wasser mit Isocyanaten gebildet wird (Abbildung 4).

Polyurethanhartschäume zeichnen sich durch ihre exzellenten Dämmeigenschaften aus, wobei sie gleichzeitig auch als Konstruktionswerkstoff eingesetzt werden können.

Typische Einsatzgebiete für PU-Hartschaum sind daher die Bau-, Kühlschrank- und Rohrindustrie.

2.2.1. PU-Hartschäume in Bauanwendungen

Wegen des Klimawandels und der steigenden Energiekosten verschärfen viele Länder ihre Vorschriften zur Energieeinsparung bei Gebäuden,^[27] was zugleich weltweit die Nachfrage nach besseren Dämmmaterialien in der Bauindustrie ansteigen lässt. Im Vergleich zu Dämmplatten aus Polystyrol (extrudiert: XPS, expandiert: EPS), Mineralwolle oder Holzwolle können Dämmplatten aus Polyurethan- und Polyisocyanurathartschäumen (PU/PIR-Hartschaum) diesen Trend besser bedienen (Abbildung 10). Zwar besteht der

dämmung in Bausystemen aller Art verwendet werden, in denen Materialien und Systeme mit geringer oder normaler Brennbarkeit erforderlich sind. Brandschutzklassifizierungen basieren auf standardisierten Tests und können von Land zu Land unterschiedlich sein. In Europa hat sich beispielsweise seit einigen Jahren der Single-Burning-Item-Test (SBI-Test)^[32] etabliert, der auf einer definierten Flamme eines Gasbrenners beruht. Der Test untersucht die Entzündbarkeit, horizontale Flammenausbreitung, Rauchentwicklung, Wärmefreiheit sowie brennendes Abtropfen.

In den vergangenen Jahren wurden auf dem Gebiet des Brandschutzes für PU-Dämmung viele Fortschritte erzielt. Für die Dämmung von Gebäuden werden bei erhöhten Anforderungen überwiegend Dämmplatten auf Basis von Polyisocyanuratschäumen (PIR) verwendet. PIR-Strukturen werden durch Trimerisierung von Isocyanaten gebildet (siehe Abbildung 3). Die Bildung von PIR-Strukturen wird durch die Stöchiometrie sowie die Wahl geeigneter Katalysatoren gesteuert. Die thermisch sehr stabilen Isocyanuratstrukturen führen zu einem verbesserten Brandverhalten bei gleichzeitig verminderter Einsatz von Flammenschutzmitteln. Zudem tragen PIR-Strukturen zur Vernetzung und damit Stabilität des Schaums bei, wohingegen in PU-Schäumen, die wegen eines geringeren Isocyanatüberschusses deutlich weniger PIR-Strukturen aufweisen, zum einen die Vernetzung vornehmlich durch die Polyolkomponenten hervorgerufen wird und zum anderen das Brandverhalten stärker durch die zugesetzten Flammenschutzmittel bestimmt wird.

Marktübliche Dämmplatten erreichen je nach Aufbau und nach Art der verwendeten Deckschicht Einstufungen bis C-s2-d0, wobei s2 die zweitbeste Einstufung der Rauchentwicklung repräsentiert und d0 bedeutet, dass das Produkt beim Abbrennen nicht tropft.^[32]

Zusätzlich zur Verwendung von PU-Dämmplatten in konventionellen Einbausituationen finden auch Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) immer mehr Interesse. Diese bestehen aus einem einschaligen Mauerwerk, darauf verklebten PU-Dämmplatten und geeigneten Putzsystemen als Deckschicht.^[33,34] Je nach Dämmstoffdicke stellen diffusionsoffene WDVS-Systeme mit Bemessungswerten von 0.028 bis 0.026 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ eine konstante und langfristig hohe Dämmeistung sicher. Ein Ziel zukünftiger Entwicklungen bei dieser Anwendung wird es sein, die Dämmeistungen weiter zu erhöhen.

Eine weitere bedeutende Bauanwendung, die die genannten Eigenschaften von PU-Hartschaum nutzt, sind PU-Metallverbundelemente, auch Sandwichelemente genannt. Sie bestehen aus festen metallischen Deckschichten aus Stahl oder Aluminium, in denen der Zwischenraum mit Polyurethan-Hartschaum ausgefüllt ist.^[31] Durch die klebenden Eigenschaften von Polyurethan entsteht ein fester Verbund. Die Elemente haben sehr gute Dämmeigenschaften und fungieren dank ihrer Stabilität als Wand- und Dachkonstruktionselemente beim Bau z.B. von Industrie-, Lager- und Kühlhallen. Ihre Herstellung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen; in beiden Fällen wird ein standardisiertes Produkt erhalten, das durch eine Nut-Feder-Konstruktion den raschen Aufbau auch großer Gebäude ermöglicht.

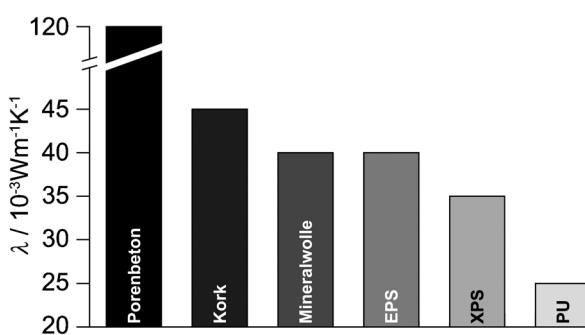


Abbildung 10. Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Dämmmaterialien.

weitaus größte Teil der Dämmstoffe in der Region Europa/Mittlerer Osten/Afrika aus Mineralwolle und Polystyrol, jedoch steigt der Anteil an Polyurethan rasant: zwischen 2000 und 2010 von 9.1 auf 13.8% bei gleichzeitig wachsendem Gesamtmarkt.^[9]

PU-Hartschaum zeigt bessere Dämmeigenschaften als jeder andere heute kommerziell verfügbare Dämmstoff, d.h. mit PU-Hartschaum können exzellente Dämmeigenschaften bei geringeren Materialdicken erzielt werden. Das führt durch den niedrigeren Raumbedarf zu einem Vorteil im Baubereich.^[28]

Die Wärmeleitfähigkeit von PU-Hartschaumstoffen wird unter anderem durch die Dichte, durch das Treibmittel und durch die Zellstruktur des Schaumstoffes bestimmt. Für die Herstellung von isolierenden PU-Hartschaumstoffen kommen in Europa vor allem Pentanisomere als Treibmittel zum Einsatz. Im üblichen Schaumdichtebereich von 30 kg m^{-3} und bei Zellgrößen um $200 \mu\text{m}$ wird der Gesamtwärmetransport zu mehr als 60% von der Wärmeleitung des Zellgases bestimmt. Da die Pentane mit Wärmeleitfähigkeiten zwischen 0.010 und $0.014 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ den Wert von Luft deutlich unterbieten,^[29] erreichen PU-Dämmplatten Wärmeleitfähigkeiten bis hinab zu $0.024 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (Abbildung 10).^[30,31]

In der Bauindustrie ist außer den exzellenten Dämmeigenschaften vor allem das Brandverhalten von Bedeutung. So wie alle organischen Materialien einschließlich Holz und Wolle ist auch PU brennbar. Durch Zugabe von Flammeschutzmitteln kann PU-Hartschaum als schwer- oder normalflammbar (EU-Norm) klassifiziert und als Wärme-

Die mechanischen und auch brandschutztechnischen Eigenschaften der Verbundelemente werden maßgeblich durch den Schaumkern beeinflusst. Typische Rohdichten liegen im Bereich von 38 bis 42 kg m⁻³. Gleichzeitig gilt es, eine einwandfreie optische Qualität sicherzustellen, was besonders bei Deckschichten ohne Profil schwierig ist. Hier spielt die gleichmäßige Auftragung des reaktiven Schaumgemisches auf die Deckschicht eine wesentliche Rolle. Gesteigerte Anforderungen an das Brandverhalten sind ein wesentlicher Grund, warum Sandwichelemente zunehmend auf Basis von Polyisocyanuratschaum (PIR) gefertigt werden.^[31] Derartige Sandwichelemente können im SBI-Test die Klassifizierung B-s1-d0 erreichen (beste Brandklasse für organische Materialien, geringste Rauchentwicklung, kein Abtropfen im Brandfall).^[32] Die weitere Verbesserung des Rauch- und Brandverhaltens von PU/PIR-Schäumen sowie die Erhöhung der Effizienz sind wesentliche Entwicklungsziele für die Zukunft.

2.2.2. PU-Hartschäume zur technischen Isolierung

Wegen seiner sehr guten Dämmeigenschaften ist PU-Hartschaum das Material der Wahl für die Wärmedämmung von Kühlchränken mit höchster Energieeffizienz. Heute werden mehr als 95 % aller weltweit produzierten Kühlchränke mit PU gedämmt, und die weitere Optimierung des Energieverbrauchs ist der klare Antrieb für Innovationen. Die Herstellung der Kühlgeräte erfolgt über einen diskontinuierlichen Fertigungsprozess. Dazu werden vorgeformte Deckschichten in eine Stützform eingelegt. Anschließend werden die reaktionsfähigen, flüssigen PU-Komponenten via Injektionsverfahren in den Hohlraum des Gerätes eingebracht und schäumen die Hohlräume aus.

Die guten mechanischen Eigenschaften, die gute Haftung des Schaumstoffs zu den in der Kühlchränkindustrie verwendeten Deckschichten sowie die Möglichkeit, komplexe Hohlräume im Inneren eines Gehäuses auszuschäumen, machen PU zu einem idealen Konstruktionswerkstoff, der dem Kühlchrink ausreichende Steifigkeit bei geringstem Gewicht verleiht. Optimierte PU-Formulierungen und Fertigungsverfahren ermöglichen es zudem, die Kühlgeräte mit höchster Kosteneffizienz und Produktivität herzustellen.

Die Dämmleistung eines PU-Hartschaumstoffs hängt mit der Porengröße des Schaums zusammen. Ganz allgemein gilt: Je kleiner der Durchmesser der Poren, desto geringer ist die Wärmeleitfähigkeit und desto besser sind auch seine Dämmeigenschaften. Konventionelle PU-Hartschaumstoffe haben üblicherweise Zelldurchmesser von > 180 µm. Durch die kontinuierliche Optimierung und Weiterentwicklung von PU-Formulierungen und Verarbeitungstechnologien ist es in jüngster Zeit gelungen, PU-Hartschaumstoffe mit sehr feiner Zellstruktur (< 150 µm) und verbesserten Dämmleistungen zu erzielen, ohne andere wichtige Material- und Verarbeitungseigenschaften negativ zu beeinflussen (Abbildung 11).^[33] Eine weitere substanzelle Verbesserung der Dämmleistung verspricht man sich von nanoskaligen Hartschäumen mit einem Poredurchmesser von 150 nm, was ein Tausendstel der heute üblichen Größe bedeutet. Damit solche Schäume jedoch hergestellt werden können, bedarf es einer weiterentwickelten PU-Chemie und angepasster Ferti-

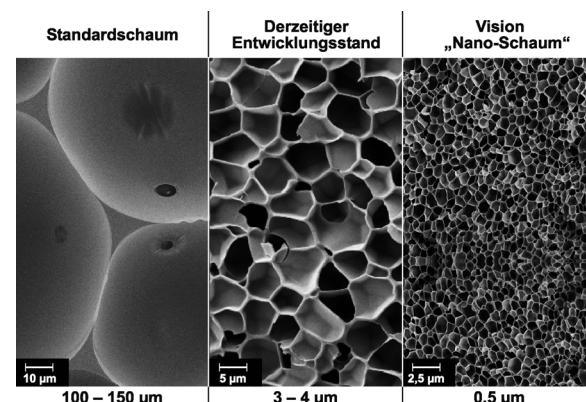


Abbildung 11. PU-Schäume unter dem Rasterelektronenmikroskop.

gungsmethoden. Entsprechende Forschungen sind derzeit im Gange.^[36] Mit dieser Art von Isolationsmaterial könnte der Energieverbrauch von Kühlgeräten noch einmal signifikant reduziert werden.

Des Weiteren werden Polyurethanhartschäume heutzutage standardmäßig zur Isolierung von Rohrleitungen (beispielsweise in Fernwärmennetzwerken, Öl- und Gaspipelines sowie Chemiewerken, in denen kalte oder heiße Medien transportiert werden) eingesetzt, da sie sehr effizient den Wärmeaustausch zwischen dem zu transportierenden Medium und der Umgebung minimieren (Abbildung 12). Die



Abbildung 12. Mit PU-Hartschaum isolierte Rohre für die Fernwärmelinie.

hohe Dämmleistung, Langlebigkeit und Zuverlässigkeit dieser Isolermethode verringern die Betriebskosten von Rohrleitungssystemen. Grundsätzlich können Rohre, die mit PU-Hartschaum umhüllt sind, in einem Temperaturbereich von -196 bis +150°C effizient isoliert werden. Dies stellt hohe Anforderungen an die Materialeigenschaften des Isolermaterials, wie eine ausreichende Zähigkeit bei tiefen Temperaturen oder, im Unterschied dazu, eine sehr hohe Thermostabilität für den Einsatz bei hohen Temperaturen. Die je nach Anwendung geforderten Eigenschaften können mit PU-Hartschäumen individuell angepasst werden. Hierbei ist zu beachten, dass diese Materialeigenschaften beispiels-

weise in Europa über gesetzliche Regelwerke reguliert sind. Außer dem sehr breiten Temperaturbereich, in dem PU-Hartschaum eingesetzt werden kann, zeichnet diesen auch seine vielseitige Verträglichkeit und gute Haftung zu beispielsweise Stahl, PE, PP, PVC und anderen Materialien aus, die in dieser Industrie zum Einsatz kommen.

Darüber hinaus spielen Dämmstoffe auf Polyurethanbasis eine essenzielle Rolle bei der Isolierung von Heißwasserspeichern, Boilern, Türen oder Fensterprofilen sowie bei einer Vielzahl von weiteren Anwendungen.

2.3. Lärmschutz durch Polyurethane

„Eines Tages werden wir Lärm genauso bekämpfen wie Pest und Cholera.“^[37] Eine Antwort auf diese Voraussage von Robert Koch sind Polyurethane. Unter der Vielzahl der Dämpfungsmaterialien und Absorber haben sich leichte Polyurethanschaumstoffe wegen der Notwendigkeit von Gewichtseinsparung besonders in der Fahrzeugakustik als unentbehrlich erwiesen. Im Durchschnitt sind 14 m² des Innenraums eines Automobils mit Polyurethanschaumstoff gedämmt.

Durchgesetzt haben sich z. B. Kombinationen aus emissionsoptimierten Weichschaumstoffen mit BaSO₄-gefülltem Elastomer (Stirnwand), aliphatischem PU-Elastomer oder PVC (Armaturenbrett) oder Textil (Bodenbelag). Typisch für Polyurethan ist die Herstellung solcher Werkstoffverbünde: Der PU-Weichschaumstoff wird ohne eigenen Klebevorgang direkt an die zweite Schicht angeschäumt. Eine Mischung aus Polyetherpolyolen, Wasser, Glyolen, Ethanolaminen, Siliciumstabilisatoren und einbaubaren Katalysatoren reagiert parallel mit einer Mischung verschiedener Isocyanate im Werkzeug und füllt auch komplizierte Hohlräume vollständig aus. Um dem Schall das Eindringen zu ermöglichen, müssen Zellwände bei unvollständigem chemischem Umsatz geöffnet werden, ohne dass der Schaum kollabiert. Dies geschieht durch Beeinflussung der Hartsegmentkristallisation und Stabilisierung der Hartsegmente in der Polymermatrix. Die Kinetik dieser Selbstorganisation der vielfältigen Reaktanten zu einem Elastomernetzwerk wird gesteuert durch Katalysatoren, die Balance von primären und sekundären Hydroxygruppen sowie vom Verhältnis der 2,4'- und 4,4'-Isomere des MDI. Weiterhin spielen die Temperaturen von Rohstoffen und die Form eine wichtige Rolle dabei, der Polymer- und Zellstruktur die für die Lärmabsorption optimale Morphologie zu verleihen.

Multischichtabsorber aus mehreren PU-Weichschaumschichten absorbieren Lärm besonders effizient. Dabei sind sowohl die Absorption durch thermische Reibung als auch die Phasenverschiebung an den Grenzschichten von Bedeutung.^[38] Wenn man mindestens eine der Schichten durch einen noch leichteren offenzelligen PU-Hartschaumstoff ersetzt, erhält man durch direktes Anschäumen in einem Schritt steife Sandwichstrukturen, die Lärm besser absorbieren als die Einzelschichten (Abbildung 13). Diese Verbundmaterialien sind selbsttragend und können als Strukturauteile einen wichtigen Beitrag zu zukünftigem Leichtbau leisten.

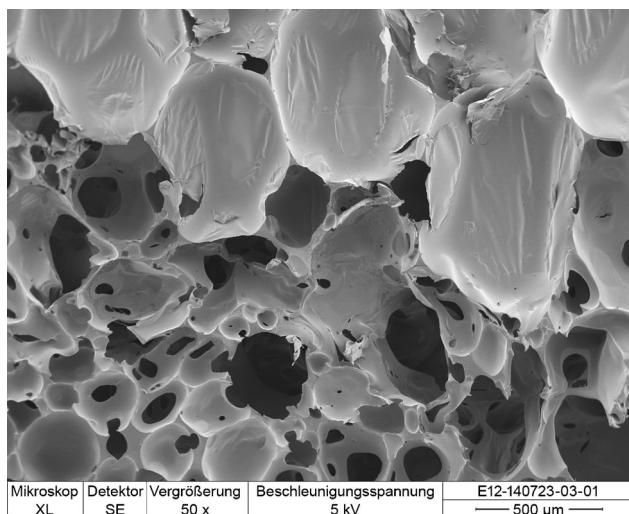


Abbildung 13. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Sandwichstruktur aus offenzelligem Weichschaum (unten links) und Hartschaum (oben rechts).

3. Polyurethanelastomere

Als Otto Bayer 1937 die Polyurethane erfand, war der Grundgedanke seiner Erfindung, elastomere Fäden durch Umsetzung von Diolen mit Diisocyanaten herzustellen.^[2] Somit begleiten Elastomere (ca. 20 % des globalen PU-Verbrauchs) seit der Entdeckung der Polyurethane deren Siegeszug in einer stetig wachsenden Zahl von Anwendungen. Gießelastomere bilden seit dieser Zeit die Basistechnologie für sowohl massive wie auch zellige Elastomere.

Die zelligen Elastomere entsprechen ungefähr 40 % der Elastomere, wobei die Schuhelastomere die größte Gruppe bilden, gefolgt vom Integralschaum und Elastomeren zur Schwingungsdämpfung. Die restlichen 60 % verteilen sich auf die massiven Elastomere mit den anteilig annähernd gleich großen Gießelastomeren, thermoplastischen PU-Elastomeren (TPU), synthetischem Leder sowie elastomeren Fasern, gefolgt von den Sprühelastomeren, RIM-Elastomeren und walzbaren Polyurethanen (Abbildung 14). Zellige Gießelastomere haben eine Rohdichte zwischen 300 und 700 kg m⁻³, die damit deutlich höher ist als die eines typischen Polyurethanschaums. Im Unterschied dazu sind massive Gießelasto-

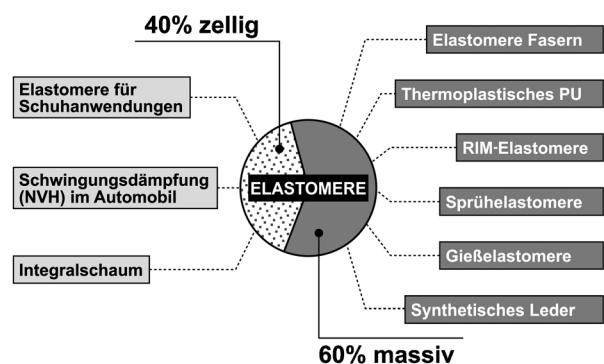


Abbildung 14. Überblick über die Polyurethanelastomere.

mere nicht geschäumt und haben typischerweise eine Dichte von 1200 kg m^{-3} . In Abschnitt 3 werden hauptsächlich Gießelastomere beschrieben, weil bei diesen die Basisprinzipien der Polyurethanelastomere repräsentativ zusammengefasst werden können.

3.1. Gießelastomere

Die ersten Gießelastomere wurden bereits 1950 als massive, gegossene Elastomere auf der Basis von 1,5-Naphthalindiisocyanat unter dem Begriff „Urethan-Kautschuk“ in den Markt eingeführt.^[39] Ein Gießelastomer besteht typischerweise aus den Komponenten Isocyanat, Polyol, Kettenverlängerer und Additiven, die zu einem System mit Topfzeiten von 2–10 min und Entformungszeiten von 20–60 min gemischt werden. Die Komponenten werden mit Niederdruckmischaggregaten bei Temperaturen von 40 bis 130°C verarbeitet.

Bei den Isocyanaten werden außer dem bereits in Abschnitt 1 erwähnten NDI auch MDI, TDI, PPDI (1,4-Paraphenyldiisocyanat), TODI (3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylen-diisocyanat) und aliphatische Isocyanate (im Wesentlichen H₁₂MDI) verwendet. Üblicherweise haben die Isocyanatkomponenten eine Funktionalität von 2. Die Isocyanate werden meist als Präpolymere hergestellt. Günstig beim Syntheseweg über Präpolymere ist, dass ein Teil der Reaktionswärme bereits bei der Synthese des Präpolymers anfällt und somit die Exothermie beim eigentlichen Polymeraufbau kleiner ausfällt. Bei Präpolymeren wird zwischen „Voll“-Präpolymersystemen mit einem NCO-Gehalt von < 12 Gew.-% und „Quasi“-Präpolymersystemen mit > 12 Gew.-% NCO-Anteil unterschieden.

Polyole basieren in Gießelastomeren oft auf Polytetrahydrofurandiolen, Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen. Als Kettenverlängerer werden kurzkettige Glycole sowie aromatische Diamine eingesetzt. Als Additive werden typischerweise Farbstoffe, Hydrolyseschutzmittel (wie Carbodiimide), Weichmacher, Abriebverbesserer (wie Siliconöle oder Polyethylen) sowie Flammeschutzmittel eingesetzt.

Elastomere werden in Anwendungen eingesetzt, in denen es auf gute Dynamik und geringen Verschleiß ankommt. Dabei bewähren sich Polyurethanelastomere wegen ihres sehr guten dynamischen Langzeitverhaltens, ihrer hohen Stoßelastizität, der sehr geringen dynamischen Versteifung, hohem Abrieb- und Weiterreißwiderstand sowie ihrer exzellenten Resistenz gegen Fette und Öle. Positiv sind weiterhin die geräusch- und schwingungsdämpfenden Eigenschaften sowie die zahlreichen Verarbeitungsmethoden, die von Gießen über Sprühen, Spritzen, Extrudieren, Schleudern bis zu Zentrifugieren reichen. In diesen Verfahren sind keine technischen Grenzen in Bezug auf Größe und Form gesetzt. Anwendungen reichen von um dicken Folien für z.B. elektroaktive Polymere bis zu mehreren Tonnen schweren, massiven Reifen für Förderfahrzeuge. Den gefüllten Gummielastomeren sind die ungefüllten Polyurethanelastomere durch eine höhere Verschleißbeständigkeit überlegen, haben aber eine schlechtere Haftung auf nassen Oberflächen und eine ungünstigere Wärmestauentwicklung (Heat Build-up).

Der Abrieb liegt nach DIN 53516 bei Polyurethanelastomeren zwischen 10 und 40 mm³, bei Gummielastomeren zwischen 60 und 150 mm³. Zudem sind die Verarbeitungsviskositäten bei Polyurethan mit < 2000 mPas deutlich niedriger als bei Gummielastomeren.

Zusätzlich zu den oben erwähnten allgemeinen Eigenschaften zeichnen sich besonders mikrozelluläre Elastomere auf NDI-Basis auch durch einen sehr geringen Druckverformungsrest, sehr geringe Erwärmung bei dynamischen Belastungen sowie ein konstantes Verhalten der Gesamteigenschaften über einen sehr breiten Temperaturbereich aus. Schon 1961 wurde das erste mikrozellige Elastomer auf Basis von 1,5-Naphthalindiisocyanat mithilfe von in Fettsäure emulgiertem Wasser sowie einem Polyesterpolyol zur Schwingungsdämpfung in der Automobilindustrie eingeführt und ist heute bei 90 % aller Autohersteller im Einsatz.^[40] Kern für die Anwendung im Automobilbereich ist die hohe Volumenkompressibilität bei geringer Querdehnung in Kombination mit einer guten Noise-Vibration-Harshness (NVH, Schwingungsdämpfung), was diese Materialklasse einzigartig für den Einbau in sehr kleine Bauräume macht. Der Bauvorteil gegenüber massiven Gummielastomeren liegt bei 15–25 %.^[41]

Neben den genannten Anwendungen findet man Gießelastomere auf Polyurethanbasis in abriebfesten Siebbelägen, Kabelummantelungen, Walzenbelägen in der Stahl-, Druck- und Papierindustrie, Rollen für Inlineskates sowie auch Pipeline-Reinigungsmolchen und Brückendämpfungssystemen. Hohe Wachstumspotenziale für massive Polyurethanelastomere liegen in Offshore-Anwendungen. Hier werden vor allem hydrolysefeste, hochverzweigte Ethersysteme auf MDI-Basis eingesetzt. Ein repräsentatives Beispiel ist die Isolation von Unterwasserrohren auf Basis von mit Mikrohohlgaskugeln gefüllten Elastomeren (syntaktisches Polyurethan) zur Wärmeisolierung im Offshore-Bereich.^[42] Andere Offshore-Anwendungen von PU erstrecken sich von Verbindungsmaßen der Unterwasserpipeline-Isolierung, Knick- und Scheuerschutz für Schläuche (Abbildung 15) bis zu der Verwendung von Elastomeren zur Isolation von Kabeln und Bojen in Offshore-Windparks.



Abbildung 15. Verladeschläuche mit Leitungs- und Knickschutzelementen (markiert) aus PU-Elastomeren auf einem Offshore-Ladekran.

3.2. Entwicklungstrends bei Gießelastomeren

Obwohl Gießelastomere die älteste Polyurethansklaße sind, gibt es stetige Produktinnovationen und neue Anwendungen. Heutige Anforderungen sind eine einfache und schnelle Taktzeit bei der Fertigung sowie eine energieeffiziente Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen. Die mechanische sowie dynamische Beständigkeit muss hierbei konsequent verbessert werden. Bei allen Anforderungen gilt es, dem Markt Systeme mit optimaler Umweltverträglichkeit und verbessertem Gesundheitsschutz zur Verfügung zu stellen.

TDI-Präpolymere, die als „Voll“-Präpolymere üblicherweise mit aromatischen Diaminen vernetzt werden, haben ein sehr breites Verarbeitungsfenster. Allerdings hatten TDI-Präpolymere in der Vergangenheit einen Gehalt an freiem TDI von 0,2 bis 5 %. Der Umgang mit solchen Rohstoffen setzt ausreichende Be- und Entlüftung an den betroffenen Arbeitsplätzen voraus, damit der TDI-Arbeitsplatzgrenzwert eingehalten wird. In den 1980er Jahren wurden daher so genannte „low-free“-TDI-Präpolymere entwickelt, bei denen der Gehalt an freiem TDI heute unter 0,1 % liegt.^[43] Diese Präpolymere werden durch Umsetzung von Polyol mit einem Überschuss an Isocyanat hergestellt, wobei in einem weiteren Prozessschritt das nicht umgesetzte Isocyanat im Vakuum abdestilliert wird. Meist werden hierbei Dünnschichtverdampfer eingesetzt, sodass man auch von „gedünnenschichteten“ Präpolymeren spricht. Wegen des niedrigeren Dampfdruckes wurden in den letzten Jahren verstärkt MDI-Systeme entwickelt, die sich wie TDI-Präpolymere verarbeiten, vernetzen und lagern lassen. Außer „low-free“-MDI-Präpolymeren (auf Basis von 4,4'-MDI), hergestellt durch Vakuumdestillation,^[44] wurden auch MDI-Systeme auf Basis des 2,4'-MDI-Isomers entwickelt und den Verarbeitern als Alternative zur Verfügung gestellt.^[45] Vorteil ist in beiden Fällen eine geringere Reaktivität der NCO-Gruppen: im Falle der „low-free“-MDI-Präpolymere durch einen geringen Anteil an freiem Isocyanat, im Falle der 2,4'-MDI-Präpolymere durch die Tatsache, dass die 2-Position weniger reaktiv als die 4-Position ist. Wegen dieser geringen Reaktivität lassen sich aus 2,4'-MDI-Präpolymeren lagerstabile Einkomponentensysteme herstellen.^[46,47] Hierbei fungiert ein Komplex von MDA (MDA_3NaCl ; MDA = 4,4'-Methylendianin) als Kettenverlängerer. Die Systeme sind unterhalb von 80 °C unreaktiv, und erst bei Temperaturen oberhalb 80 °C wird das MDA langsam freigesetzt und reagiert unmittelbar mit den Isocyanatgruppen des Präpolymers.

Breite Marktanwendung finden „Quasi“-Präpolymersysteme auf Basis von MDI-Präpolymeren mit hohem freiem Gehalt an 4,4'-MDI. Diese werden im Unterschied zu den eben erwähnten Systemen mit 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer und weiteren Polyolen miteinander umgesetzt. Wegen der geringen Aktivität des Systems werden hierbei latent reaktive Katalysatoren eingesetzt. In den letzten Jahren wurde intensiv daran gearbeitet, den bis dato verwendeten quecksilberhaltigen Katalysator durch schwermetallfreie Alternativen, wie Amidinderivate oder Metallsalzkomplexe von Zinn, Bismut, Titan und Zirconium, zu ersetzen.^[48,49]

Eine weitere Innovation der letzten Jahre sind lagerstabile Präpolymere auf NDI-Basis.^[50] Verstärkt finden darüber hinaus Polycarbonatpolyol-basierte Systeme Verwendung in Anwendungen, in denen hohe Hydrolysefestigkeit, hohe mechanische Festigkeit und Abriebbeständigkeit sowie extreme Temperaturbeständigkeit gefordert werden.^[51] Polycarbonatpolyol-basierte Systeme vereinen damit die Eigenschaften der hohen Verschleißfestigkeit von polyesterbasierten Systemen mit der hohen Hydrolysebeständigkeit von polyetherbasierten Systemen. Verstärkt finden in den letzten Jahren niedrigviskose Polycarbonatpolyole^[52] mit hoher Verschleißfestigkeit Zugang zu Anwendungen wie der Offshore- und Papierindustrie.

In einigen Industriezweigen finden langsam auch nachwachsende Rohstoffe Einzug. Erste Produkte werden auf Basis der Rohstoffe Bernsteinsäure sowie 1,3-Propandiol, die durch Fermentation von Kohlenhydraten gewonnen werden,^[53] hergestellt. Hierbei können bis zu 80 Gew.-% biobasierte Rohstoffe in den Systemen verwendet werden.^[54]

Neue Anwendungen werden mit Systemen auf Basis von aliphatischen Polyisocyanaten erschlossen. Hierbei müssen die Systeme einerseits transparent und lichtstabil sein, andererseits ist auch eine hohe Temperaturstabilität notwendig. Die vielfältige Polyurethanchemie liefert hierbei die Basis, um Anwendungen im Bereich der optischen Linsen, im Sicherheitsglasbereich sowie zur Verkapselung von Lichtelementen zu erschließen.

4. Leichtbau mit Faserverbundwerkstoffen auf Basis von Polyurethan

In den vergangenen Jahren hat sich der Markt von Verbundwerkstoffen kontinuierlich weiterentwickelt. Industriebereiche wie Luftfahrt, Wind, Bau und Transport haben durchschnittliche Wachstumsraten von 5 % pro Jahr gezeigt, sodass der Gesamtmarkt inzwischen auf über 8 Mio. t angewachsen ist.^[55,56] Die Entwicklung maßgeschneiderter Matrixkunststoffe und Faserschichten (Oberflächenbeschichtung der Fasern) auf Basis von Polyurethan ermöglicht hierbei eine Erweiterung der Materialeigenschaften und eine Effizienzsteigerung der Produktionsprozesse von Verbundwerkstoffen. Polyurethane tragen somit zur Entwicklung neuer Anwendungsfelder bei, die zuvor von klassischen Werkstoffen (z. B. Metall/Holz) besetzt waren.

4.1. Polyurethanmatrix für Faserverbundwerkstoffe

Für die Produktion von Faserverbundwerkstoffen wird überwiegend Glasfaser (in Form von Geweben, Vliesen, Gelegen oder geschnittenen Faserbündeln) mit duroplastischen Matrixmaterialien wie ungesättigten Polyester (UPO), Vinylester (VES) oder Epoxid (Anhydrid- oder Amin-vernetzt) kombiniert. Hierbei bestimmt die Matrix bedeutende Gebrauchseigenschaften des Faserverbundes (z. B. thermische Beständigkeit, Ermüdungsverhalten) sowie wegen der Rheologie (Härtungskinetik) auch die Verarbeitungsbedingungen und damit die Wirtschaftlichkeit des ge-

samtten Herstellungsprozesses. Polyurethane können sich auch als wichtige Matrixalternative entwickeln, wenn es um eine Verbesserung der Kosteneffizienz durch fortschreitende Produktionsautomatisierung von Verbundwerkstoffen geht (Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich verschiedener Matrixwerkstoffe.^[57]

	Glasgehalt [Gew.-%]	Elastizitäts- modul [GPa]	ILSS ^[a] [MPa]	chemische Resistenz ^[b]
Polyurethane	80	49	66	hoch
Polyester, UPO	84	40	30	niedrig
Polyester, VES	84	40	48	niedrig
Epoxide, Anhy.	82	39	49	niedrig
Epoxide, Amin	81	47	58	niedrig

[a] Interlaminare Scherfestigkeit. [b] Chemische Resistenz wurde in ca. 20 Lösungsmitteln getestet.

Faserverbundwerkstoffe werden in sehr unterschiedlichen Anwendungen mit verschiedensten Materialanforderungen und in sehr unterschiedlicher Serienzahl hergestellt. Daher führt eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung im Einzelfall zu einer bauteilabhängigen, optimalen Fertigungstechnologie. So werden styrolhaltige, ungesättigte Polyester typischerweise in Kombination mit geschnittenen Glasfasern in einem arbeitsintensiven Sprüh- und Laminierungsprozess eingesetzt, wenn es um die Verstärkung von tiefgezogenen, thermoplastischen Folien geht. Die anhaltende Diskussion um den Reaktivverdünner Styrol und die damit verbundenen gesetzlichen Regelungen machen jedoch den Einsatz von lösungsmittelfreien PU-Sprühsystemen für viele Hersteller zu einer interessanten Alternative.

Um bei minimalem Materialeinsatz eine ausreichende mechanische Steifigkeit (E-Modul (Zug) ca. 3000 N mm^{-2}) sicherzustellen, kann das Polyurethan im Sandwichaufbau, d.h. als Kombination massiver und geschäumter Schichten, appliziert werden.^[57] Auf diese Weise werden bereits Verkleidungen von Nutzfahrzeugen oder Sanitärteile (Abbildung 16) in teilweise automatisierten PU-Sprühprozessen hergestellt.

Eine Kombination aus Sprühverfahren und Formpressen wird bei der Herstellung von Polyurethan-Sandwichelementen genutzt. Dabei wird beispielsweise eine Papierwabe beidseitig mit einer Glasmatte (450 gm^{-2}) kombiniert und nach PU-Sprühapplikation bei erhöhten Temperaturen (ca. 130°C) verpresst, wodurch die verschiedenen Werkstoffe dauerhaft miteinander verbunden werden (Abbildung 17). Mit diesem Konzept lassen sich Leichtbauteile mit einem Flächengewicht $< 3 \text{ kg m}^{-2}$ bei einem Elastizitätsmodul von 2.7 GPa herstellen. Sie ersetzen bereits heute den Werkstoff Holz in Anwendungen wie Automobil-Ladeböden. Vor dem Hintergrund der Gewichtsreduktion wird gegenwärtig auch der Ersatz von Metall für bestimmte Anwendungen im Bereich Transport (Autodachmodule, Zugverkleidungsbauteile) evaluiert. Bedingung für eine erfolgreiche Umsetzung der neuen Konzepte sind außer der Gewichtsreduktion und den entsprechenden mechanischen Eigenschaften eine ausreichende Oberflächenqualität und die Reduzierung der Pro-



Abbildung 16. Badewanne auf Basis der PU-Sprühtechnologie (oben) mit entsprechendem Sprühkopf (unten).

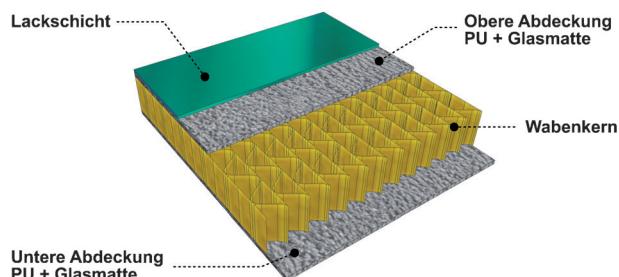


Abbildung 17. Schematischer Aufbau eines Sandwichelements.

duktionskomplexität durch Integration von Funktionselementen.

Zur Herstellung komplexer, endlosfaserverstärkter Bau- teile mit hohem Faservolumengehalt (ca. 60 %) kann das Resin-Transfer-Molding(RTM)-Verfahren oder das Infusionsverfahren herangezogen werden. Letzteres wird beispielweise bei der Herstellung von Windrotorblättern ge- nutzt. Im Rahmen eines Industrieprojektes konnte bereits ein Rotorblatt – Prototyp von 7 m Länge basierend auf einem maßgeschneiderten PU-Harzsystem – gefertigt werden. Wegen der äußerst niedrigen Anfangsviskosität (< 100 mPas) gelang eine deutlich schnellere Faserimprägnierung als mit aktuell eingesetzten Epoxidharzen. Darüber hinaus zeigen die PU-Verbundsysteme unter dynamisch-mechanischer Belastung eine höhere Schadensresistenz und bessere Ermü- dungseigenschaften (z.B. langsamer Risswachstum).^[58]

Im Unterschied zum Infusionsverfahren greift das RTM- Verfahren auf zweiseitige, geschlossene Metallwerkzeuge zurück. Hierbei werden trockene, vorgeformte Elemente (Preforms) in die Kavität eingelegt, diese wird geschlossen, und das Harz wird unter Druck (< 80 bar) bei Temperaturen von ca. 80°C injiziert. Vor dem Hintergrund von geringen

Bauteilkosten durch minimale Werkzeugbelegungszeit werden neue PU-Systeme mit so genannten „Snap Cure“-Katalysatoren eingesetzt. Diese ermöglichen basierend auf einer geringen Anfangsviskosität (< 50 mPas), die während Injektionsdauer nicht über 200 mPas steigt, eine Kombination aus beschleunigter Härtung (ca. 4 min) und ausreichend langer Verarbeitungszeit. Es können kürzere Zykluszeiten als mit Epoxidharzen realisiert werden, zumal auf eine thermische Nachhärtung des Bauteils verzichtet werden kann. Für den serienmäßigen Einsatz mit hohen Stückzahlen (z. B. in der Automobilindustrie) wird das Verfahren in Richtung von komplizierten Bauteilgeometrien sowie der Substitution von Glas- durch Carbonfasern weiterentwickelt.^[58]

Auch in kontinuierlichen Produktionsprozessen lässt sich Polyurethan als Matrixmaterial einsetzen. Bei der Pultrusion werden Glasfasern von Rollen kontinuierlich durch ein geschlossenes Werkzeug (so genannte Injektionsbox) gezogen und dort mit der flüssigen PU-Matrix imprägniert. Der Faserverbund härtet unter Zufuhr von Wärme (ca. 200°C) in der vom Werkzeug vorgegebenen Form vollständig aus und lässt sich anschließend durch eine mitlaufende Säge konfektionieren. Über die vergangenen fünf Jahre haben sich pultrudierte PU-Profile bereits in Fenster- und Fassadenelementen etabliert. Die Profile haben ein geringeres Gewicht als Aluminium und leisten zudem dank günstigerer Dämmwerte einen Beitrag zum energieeffizienten Bauen. Darüber hinaus lassen sich ganz neue Konstruktionsideen umsetzen, die dem Architekten eine größere Designfreiheit mit größeren Fensterflächen und schlankeren Rahmen geben (Abbildung 18).



Abbildung 18. Pultrudate mit PU-Matrix.

Beim Einsatz von PU-Profilen für Schiffcontainerböden wird die gute Witterungsbeständigkeit genutzt. Die hervorragende Festigkeit und geringe Brüchigkeit bei der Werkstoffbearbeitung ermöglichen somit den Ersatz von Holz in ausgewählten Anwendungsbereichen.^[57] Das Potential pultrudierter PU-Profile ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Weitere Entwicklungen zielen auf den Ersatz von Metall oder Holz in Anwendungen wie Brücken oder Strommasten.

4.2. Polyurethandispersionen für Glasfaserschlichten

In Faserverbundwerkstoffen wird hauptsächlich E-Glas eingesetzt, das eine hohe Zugfestigkeit aufweist. Die Glasfasern fallen als Faserbündel, so genannte Rovings, an und können in dieser Form als Gewebe, Vliese, Gelege oder auch

geschnittene Faserbündel (chopped strands) in eine Kunststoffmatrix eingearbeitet werden. Die Faserbündel werden unter Verwendung einer Schlichte hergestellt, wobei als Bindemittelkomponente (0.5–1.0 Gewichtsprozent bezogen auf die Glasfaser) verschiedene Polymere (z. B. Polyvinylacetat, Polyester, Epoxy- und Polyurethan) als wässrige Dispersions eingesetzt werden. Die Aufgabe der Schlichte ist zum einen der Zusammenhalt der Rovings während der Faserproduktion und zum anderen die Gewährleistung einer optimalen Funktion des hergestellten Faserverbundes. Insbesondere sind die Haftung des Matrixpolymers an die Faser und die Auflösung des Faserbündels zur vollständigen Beisetzung der Einzelfilamente von entscheidender Bedeutung für die Bruch- und Zugfestigkeit. Weltweit wurden 2011 ca. 4 Mio. t Glasfasern produziert, von denen etwa 28% in die Verstärkung von Thermoplasten gehen, die mithilfe von Extrusion verarbeitet werden.^[59,60]

Als Bindemittelkomponente werden Dispersions auf Polyurethanbasis vorzugsweise bei Glasfaserschlichten in Kombination mit dem Matrixwerkstoff Polyamid eingesetzt. Hierbei besteht ein entscheidender Vorteil in der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Polyurethangruppen und Polyamid sowie der Möglichkeit, blockierte Polyisocyanate (siehe Abschnitt 5.1) als Dispersionskomponente während der Extrusion mit eingesetzten Haftvermittlern zur Reaktion zu bringen. Darüber hinaus zeigen die so hergestellten Faserverbundwerkstoffe eine optimale Hydrolyse- und Dauer-temperaturbeständigkeit sowie exzellente mechanische Festigkeiten, sodass der weltweite Verbrauch von PU-Dispersions für Glasfaserschlichten inzwischen auf 23 000 t (2011) angewachsen ist.^[61]

5. Lacke und Beschichtungen

Polyurethanbindemittel sind wegen ihrer vielfältigen Möglichkeiten der Formulierung sowie ihres variablen Eigenschaftsprofils die bevorzugte Wahl, wenn es um die Formulierung von hochwertigen Beschichtungen geht. Die nachfolgenden, ausgewählten Beispiele sollen dies verdeutlichen. Der Weltmarktanteil von Polyurethanen am Gesamt-lackmarkt ohne Bauten- und Anstrichfarben lässt sich für das Jahr 2011 annähernd auf 15 % bestimmen.^[62,63]

5.1. Automobillackierung

Während in den 1980er Jahren Polyurethane in der Automobilserienlackierung (OEM) noch recht selten waren, sind sie heute weit verbreitet, und der Einsatz von Polyisocyanaten oder Polyurethanen findet in allen vier Schichten des üblichen Lackaufbaus statt (Abbildung 19).

Die erste Schicht wird elektrochemisch im Tauchverfahren auf die phosphatierte Stahloberfläche abgeschieden und dient dem Korrosionsschutz. Das wasserverdünnbare Bindemittel dieser kathodischen Tauchlackierung (KTL) besteht weitgehend aus Epoxidharz, das mit blockiertem Polyisocyanat vernetzt wird. Die KTL weist praktisch keine Emissionen von flüchtigen, organischen Verbindungen (VOC) auf,

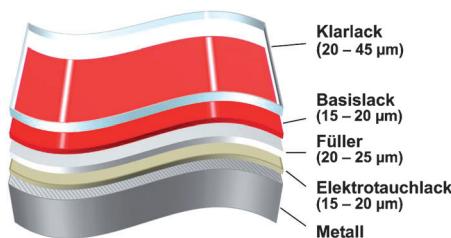


Abbildung 19. Aufbau einer typischen Metallic-Lackierung in der Automobilserienproduktion.

muss aber bei hohen Temperaturen von über 150°C, gewöhnlich bei 180°C und höher, eingebrannt werden. Die nachfolgende Füllerschicht dient zur Glättung der Oberfläche und hat unter anderem die Funktion, die darunterliegende KTL vor Steinschlag zu schützen. Wegen der hohen Schlagzähigkeit, besonders bei tiefen Temperaturen, werden vorgezugsweise Polyurethanbindemittel sowie auch blockierte Polyisocyanate eingesetzt. Bei blockierten Polyisocyanaten ist die Reaktivität der Isocyanatgruppe durch Umsetzung mit monofunktionellen Nukleophilen wie Methylethylketonoxim oder 3,5-Dimethyl-1,2-pyrazol geschützt und reagiert erst unter Einbrenntemperaturen mit dem Polyol. Die Füllerschicht wird bei Temperaturen um ca. 160°C eingebrannt. Moderne Füllersysteme sind heute wässrig formuliert, der Basislack verleiht dem Fahrzeug die Farbe und enthält wenn gewünscht Effektpigmente. Der Basislack, der sowohl in Lösungsmittel als auch wässrig formuliert werden kann, wird gewöhnlich nur angetrocknet und zusammen mit dem darüber applizierten Klarlack (wet-in-wet) bei etwa 140°C eingebrannt. Moderne und qualitativ hochwertige Klarlacke oder Decklacke werden als Zweikomponenten(2K)-Polyurethansysteme mit Hydroxypolyacrylaten als Polyoole und aliphatischen Polyisocyanaten als Vernetzer in Lösungsmittel formuliert. Diese Polyurethansklarlacke haben sich wegen der hohen Brillanz (wet-look) und der allgemein hohen Beständigkeit als äußerst erfolgreich erwiesen. Bei etwa 30% aller weltweit produzierten PKW werden heute Polyurethanecklacke^[64] eingesetzt. Überblicke über die Technologie der Automobildecklackierung liefern diverse Fachbücher.^[65] Durch den Einsatz wässriger Füller und Basislacke wurden über die Jahre erhebliche Emissionsmengen an VOC eingespart. Die Konzentration auf die Einsparung von Lösungsmitteln allein ist jedoch nicht ausreichend, um die Autoserienlackierung nachhaltig zu optimieren, da etwa 60% der Primärenergien des gesamten Lackierprozesses auf Lackerkabinen und Trockner und nur 20% auf die Lacke selbst entfallen.^[66] Ein wichtiger Schritt ist deshalb die Einsparung von Einbrennöfen oder Trocknern. Beispielsweise konnte nachgewiesen werden, dass die Verlagerung der Füllerfunktion in den Basislack erhebliche Mengen an Energie in den Spritzkabinen und Trocknungsprozessen einspart.^[67,68] Damit der Basislack die genannten Funktionen des Füllers abdecken kann, ist der Einsatz von höherwertigen Polyurethanbindemitteln unverzichtbar. Ein weiteres Element zur Verbesserung der Nachhaltigkeit wäre möglicherweise der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen.

In der Automobilreparaturlackierung sind 2K-Polyurethanlacke seit Jahrzehnten fest etabliert. Wegen der hohen Produktivität durch schnelle Trocknung bei ca. 60°C und des Eigenschaftsprofils auf dem Qualitätsniveau der Serienlackierung gibt es besonders für die Füllerschicht sowie für den Klar- oder Decklack praktisch keine Alternative zur Polyurethantechnologie. Die fargebenden Basislacke sind aus Emissionsgründen nahezu vollständig auf Wasserbasis umgestellt und enthalten unter anderem hochwertige Polyurethandispersionen. Eine Umstellung auf wässrige 2K-Polyurethanlacke ist technisch machbar und grundsätzlich wünschenswert zur Reduzierung von VOC, aber es fehlen heute noch weitgehend Erfahrungswerte aus der Praxis.

5.2. Lackierung von Metallen

Der Korrosionsschutz ist abgesehen von der farblichen Gestaltung eine der wichtigsten Funktionen des Lackaufbaus. Wegen der Vielzahl der eingesetzten Lacksysteme und der praktisch unüberblickbaren Zahl an Anwendungen können hier nur einige Aspekte dargestellt werden.

Kleine und mittelgroße Teile mit hohen Stückzahlen und kurzen Produktionszyklen werden zur beschleunigten Aushärtung der eingesetzten Lacke eingebrannt. Dabei hat sich die Pulverlackierung, häufig als Einschichtsystem eingesetzt, als emissionsfreies und kostengünstiges Lacksystem auf Basis von Polyester und Acrylaten weitgehend durchgesetzt. Die Einbrenntemperaturen liegen üblicherweise zwischen 150 und 180°C. Beispiele sind Heizkörper, Maschinen- und Automobilanbauteile. In den Fällen, wo die Größe der zu beschichtenden Teile den wirtschaftlichen Einsatz von Trockenöfen nicht mehr zulässt, kann der Lack nur bei Raumtemperatur oder leicht erhöhte Umgebungstemperatur (forcierte Trocknung) ausgehärtet werden. Der typische Lackaufbau für hochwertige Güter besteht abgesehen von einer weiteren Vorbehandlung der Oberfläche aus einem Zweischichtsystem mit 2K-Epoxygrundierung für den Korrosionsschutz und einem 2K-Polyurethanecklack für optimale Oberflächengüte und Wetterbeständigkeit. Diese Art Lackaufbau ist seit vielen Jahren in diversen Varianten bei Großfahrzeugen, Personenwaggons der Bahn, Flugzeugen, Baumaschinen, landwirtschaftlichen Fahrzeugen und Maschinenkomponenten weit verbreitet (Abbildung 20).

Obwohl es wegen der Reaktivität der Isocyanatgruppe mit Wasser zunächst unmöglich schien, diese in wässrige Lackformulierungen einzubringen, wurde 1989 das erste Patent für zweikomponentige wässrige Polyurethanlacke angemeldet, die sich danach ständig weiterentwickelt haben.^[69–73] Heute werden zunehmend wässrige Polyurethanecklacke anstelle der lösungsmittelhaltigen Varianten eingesetzt, wobei die Motivation eine Verringerung der VOC-Emissionen unter Erhaltung der hohen Qualität ist.

Für den schweren Korrosionsschutz werden höhere Schichtdicken erforderlich, um die gewünschten Korrosionsschutzklassen, z. B. C3–C5 nach DIN EN ISO 12944, zu erreichen. Lackierungen für Industrieanlagen, Schiffe, Offshore-Anlagen, Stahlbrücken usw. haben je nach Anforderung in den meisten Fällen einen Dreischichtaufbau mit 2K-



Abbildung 20. Hochwertige wässrige 2K-Polyurethanecklacke sind Stand der Technik bei der Lackierung von Personenzügen.

Epoxygrundierung als primärem Korrosionsschutz, einer Epoxyzwischenbeschichtung und einem aliphatischen 2K-Polyurethanecklack für Witterungsbeständigkeit und Langlebigkeit. Die Polyurethanlacke werden oftmals in Lösungsmittel mit Feststoffgehalten über 65% (High Solids) formuliert, um ausreichende Schichtdicken in einer Auftragung zu erzielen. Zweikomponenten-Spritzanlagen sind aus praktischen Gründen oft vor Ort nicht einsetzbar. In diesem Fall wird der 2K-Lack zunächst gemischt und als Eintopfsystem verarbeitet. Durch die beginnende Reaktion der Komponenten bleibt die Mischung jedoch nicht lange stabil. Der Wunsch nach schneller Trocknung steht dann im Gegensatz zur Forderung nach möglichst langer Verarbeitungszeit. Es ist ersichtlich, dass die Trocknungszeit des Lackes viel länger als die Verarbeitungszeit selbst ist. Eine jüngere Entwicklung, die dieses Problem überwindet, fußt auf den Polyasparaginsäureestern, auch kurz Aspartate genannt. Es handelt sich um sterisch gehinderte Amine, die gegenüber Isocyanaten reaktiver als OH-haltige Bindemittel sind (Abbildung 21).

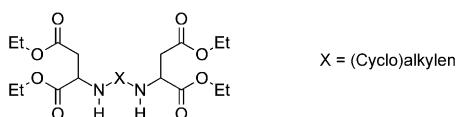


Abbildung 21. Polyasparaginsäureester als Reaktionskomponente für Polyisocyanate in festkörperreichen oder lösungsmittelfreien Lacken.

In Kombination mit aliphatischen Polyisocyanaten ermöglichen die Aspartate 2K-Formulierungen zwischen 80 und 100% Festkörpergehalt mit hohem Schichtaufbau in einer Auftragung. Somit lässt sich in bestimmten Fällen die darunterliegende Lackschicht einsparen, ohne den Korrosionsschutz zu kompromittieren. Die eigentliche Besonderheit der 2K-Polyaspartatlacke ist jedoch die Tatsache, dass die Verarbeitungszeit etwa vergleichbar mit der Trocknungszeit des Lackes ist.^[74] Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich dadurch, dass die Reaktion mit der Polyisocyanatkomponente erst dann durch Luftfeuchtigkeit katalysiert und somit beschleunigt wird, sobald der Lack flächig aufgetragen wird. Die Kombination aus Einsparung von Lackschichten, sehr geringen Emissionswerten und schneller Trocknung ermög-

licht eine hohe Produktivität und Nachhaltigkeit in der gesamten Wertschöpfungskette.

5.3. Holzlackierung

Die Lackierung von Holz dient hauptsächlich den Gebrauchsleigenschaften, der Werterhaltung und Ästhetik. Für Möbel, Parkettlacke, maßhaltige Hölzer wie Fenster und Türen, Konstruktionselemente usw. gelten die unterschiedlichsten Anforderungen an die Lackierung, wie schnelle Trocknung, Schleifbarkeit, Abriebfestigkeit, Schlagfestigkeit, Chemikalien- und Wetterbeständigkeit. Die am häufigsten eingesetzten Lackharze sind Nitrocellulose-Bindemittel-Kombinationen, säurehärrende Systeme, Polyester und Polyurethane. Etwa 80% der industriellen Holzlacke weltweit werden in Lösungsmittel formuliert; der Anteil wässriger Formulierungen liegt unter 10%.^[63] Mit über 40% Marktanteil sind Polyurethanlacke wegen der Oberflächenqualität und großen Variabilität die gefragtesten Systeme für die Be- schichtung von Holz.

Unter den Polyurethanlacken werden Zweikomponentensysteme mit aromatischen Polyisocyanaten als Härter, vorzugsweise auf TDI-Basis, am häufigsten verwendet, wobei die Lacke mit 25–40% Festkörper in Lösungsmitteln wie Ketonen, Estern und Arenen formuliert werden. Diese Art Lackformulierungen sind in Südeuropa und Asien weit verbreitet. Alternativ zu den 2K-Formulierungen werden auch feuchtigkeitshärtende TDI-Präpolymere als 1K-Lacke mit hervorragender Abriebbeständigkeit eingesetzt. Trotz aller positiven Aspekte sind die Defizite hinsichtlich Nachhaltigkeit durch den hohen Lösungsmittelgehalt der genannten Lacke nicht zu übersehen. Eine der frühen Entwicklungen waren ungesättigte, styrolhaltige Polyester und später Acrylate, die mit UV-Licht sehr schnell radikalisch gehärtet werden können. Flexibilisierung durch Einbau von Urethangruppen und Einsatz von UV-Reaktivverdünnern führte zu UV-härtenden, lösungsmittelfreien Urethanacrylaten, die sich durch hohe Effizienz und Nachhaltigkeit auszeichnen. Eine weitere Verbesserung ist die Entwicklung von niedrigviskosen Urethanacrylaten mit Allophanatstrukturen (Abbildung 22). Diese Produkte sind lösungsmittelfrei und ohne Reaktivverdünnner applizierbar.^[75]

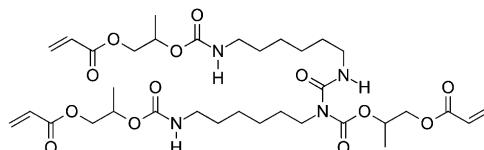


Abbildung 22. Prinzipieller Aufbau von UV-härtenden Urethanacrylaten mit Allophanatstruktur.

Eine Kombination aus UV-Härtung und konventioneller Polyurethan-Additionsreaktion ist in den so genannten Dual-Cure-Systemen realisiert.^[76] Wahlfrei pigmentierbar sind dagegen Entwicklungen wie wässrige 1K- und 2K-Polyurethanlacke, im Wesentlichen auf Basis aliphatischer Isocyanate

und Acrylat-Styrol-Copolymere. Diese werden bei moderaten Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 50°C getrocknet, enthalten nur noch sehr geringe Mengen Lösungsmittel und weisen höchstes Eigenschaftsniveau auf.^[77,78] Zu den neueren Entwicklungen zählen UV-härtende Polyurethandispersionen, die sich zunächst physikalisch trocknen lassen und anschließend mit UV-Licht gehärtet werden können. Die Vorteile dieser Systeme sind die einkomponentige Verarbeitungsweise und ein vergleichbares Qualitätsniveau der 2K-Lacke, jedoch bei schnellerer Trocknung.^[79] Die Lackierung von Holz ist auch heute noch weitgehend mit dem Verbrauch großer Lösungsmittelmengen verbunden. Die vorgenannten Neuentwicklungen bieten dagegen umweltfreundliche Lösungen für hohe Qualität und Nachhaltigkeit.

5.4. Kunststofflackierung

Bei der Herstellung vieler Kunststoffformteile, denen man im Alltag begegnet, können die Farbgebung über Pigmente und Füllstoffe in der Kunststoffmasse selbst und die Morphologie der Oberfläche durch die Güte der (Spritzguss-) Form gestaltet werden, z.B. bei Gehäusen von Küchenmaschinen und anderen Haushaltsgegenständen; eine Lackierung ist dann nicht erforderlich. Viele Kunststoffe sind jedoch nicht witterungsbeständig und werden durch Reinigungs- und Lösungsmittel leicht angegriffen. Kunststoffe werden dann lackiert, wenn hochwertige und beständige Oberflächen gefordert sind. Der größte Markt für die Kunststofflackierung ist die Automobilindustrie. Die Lackierung hat dabei mehrere Funktionen: Anpassung an die Farbgebung des Fahrzeugs, Verbesserung der Beständigkeit gegenüber chemischen, mechanischen Einwirkungen und Witterungsbeständigkeit, gegebenenfalls Barrierefunktion (z.B. gegen Migration von Weichmachern) sowie Erzeugung einer optisch und haptisch ansprechenden Oberfläche. Der Bedarf an Kunststofflackierungen allgemein wächst um etwa 7% pro Jahr. Weltweit entfallen ca. 60% der Kunststofflackierungen auf Fahrzeuge und 13% auf Unterhaltungselektronik.^[63]

Der Lackaufbau muss an die Flexibilität und Oberflächenpolarität des Kunststoffsubstrates angepasst sein, da harte Decklacke zum Splitterbruch von sonst schlagzähnen Kunststoffen führen und ein Sicherheitsrisiko bei mechanischer Belastung sein können. Polyurethanlacke sind wegen ihres Eigenschaftsprofils, d.h. Härte bei gleichzeitiger Schlagzähigkeit, die ideale Lösung für Decklacke und Grundierungen auf Kunststoffen, nicht zuletzt auch wegen der Anpassung der Aushärtungsbedingungen an die Wärmeformbeständigkeit vieler Kunststoffe.^[80] In Westeuropa wurden 2011 etwa 45 000 t Polyurethanlacke auf Kunststoffen verarbeitet.^[62] Der größte Anteil an Polyurethan-Kunststofflacken wird in Lösungsmitteln geliefert. Die Lacke sind zweikomponentig auf Basis aliphatischer Polyisocyanate (vorzugsweise HDI-Trimerate) als Härtkomponente und sind – je nach Anforderungsprofil – mit Acrylatpolyolen, Polyesterpolyolen und zur Flexibilisierung mit Polycarbonatdiolen kombiniert. Beispiele sind Automobilstoßfänger und diverse Karosserieteile wie Spiegelgehäuse und Dach-

elemente. Jüngere Entwicklungen sind die wässrigen 2K-Polyurethanlacke, die nicht nur gleichwertig zu den Lösungsmittelsystemen sind, sondern darüber hinaus Formulierungen zur Erzeugung hochwertiger Softfeel-Oberflächen ermöglichen, z.B. im Automobilinnenraum oder auch für elektronische Geräte. Diese Lackformulierungen haben nur noch geringe Mengen an organischen Colösen und leisten somit einen wichtigen Beitrag zur Emissionsreduzierung.^[81] Die Umweltverträglichkeit der Kunststofflackierung bei der Spritzapplikation nebst thermischer Trocknung leidet aber auch unter hohem Energieverbrauch für die Prozessführung und an geringer Auftragungseffizienz.^[82] Diese kann in ungünstigen Fällen bei nur 20% liegen.

Für schnelle Trocknung und Produktivität sind die UV-härtenden Systeme bekannt, jedoch kann die Mehrzahl der Kunststoffe nur mit modifizierten UV-Systemen lackiert werden. Der Einbau von Urethangruppen in ungesättigte Acrylate führt zu ausreichender Flexibilität. UV-härtende Polyurethandispersionen werden für hochabriebbeständige und flexible Substrate wie PVC-Fußbodenbeläge eingesetzt. Ähnlich wie bei der Lackierung von Holz gibt es wässrige und UV-härtende Polyurethanformulierungen, die hochwertige Lackfilme ermöglichen und umweltfreundlich, d.h. gänzlich ohne oder mit geringen Anteilen an Lösungsmitteln, verarbeitet werden können. Es ist zu erwarten, dass diese Systeme die Lösungsmittelformulierungen langfristig ersetzen werden.

5.5. Textilbeschichtung

Textilien werden beschichtet, um die physikalischen und haptischen Eigenschaften nach Bedarf zu verändern. Dies gilt sowohl für Bekleidung als auch für technische Textilien sowie Kunstlederprodukte. Beispiele sind Texturgebung, Prägbarkeit, Farbe, Wasser-/Winddichtigkeit, Abriebfestigkeit, Volumen, Permeabilität für Wasserdampf und Gase sowie chemische Beständigkeit. Bei Bekleidung und Kunstledern steht somit der Tragekomfort im Vordergrund, bei technischen Textilien die gewünschte Funktion, die durch die Beschichtung selbst teilweise überhaupt erst erzeugt wird, z.B. bei Förderbändern und Sportartikeln.

Geeignete polymere Materialien und in größerem Maße für die Beschichtung von Textilien verwendet sind unter anderem PVC-Plastisole, Polyacrylate und Polyurethane. Während PVC-Plastisole per se Weichmacher enthalten und diesen an die Umgebung abgeben können, haben Polyacrylate einen sehr engen Temperaturbereich, in dem sie flexibel sind, ohne klebrig zu wirken. Wenn dauerhafte Knickbeständigkeit bei tiefen Temperaturen gefordert wird, ist Polyurethan praktisch das einzige Material, das diesen Anforderungen genügt.

Die in der Textilindustrie verwendeten Auftragungsverfahren bestehen im Wesentlichen aus Tauchen und Rakeln und erfordern damit fast ausschließlich Einkomponentenformulierungen. Die Trocknung der Bindemittel erfolgt typischerweise im Temperaturbereich von 150 bis 170°C, bei PVC-Plastisolen sogar über 200°C. Ein Überblick über die eingesetzten Bindemittel und der Applikationsverfahren findet sich in der Literatur.^[83–85]

Bei den Bindemitteln sind aromatische Polyurethane in organischen Lösungsmitteln weit verbreitet, sofern sie als Haft- oder Zwischenstrich zum Einsatz kommen. Für den Deckstrich oder das Finish werden aliphatische Polyurethane in organischen Lösungsmitteln eingesetzt, um die Lichtbeständigkeit zu gewährleisten. Die Molgewichte dieser Bindemittel ermöglichen im gewünschten Viskositätsbereich der Anwendung nur geringe Bindemittelkonzentrationen zwischen 30 und 45 % Festkörper. Eine Verbesserung hinsichtlich der Emissionen ist die Entwicklung der wässrigen Polyurethandispersionen, die eine gänzlich lösungsmittelfreie Applikation ermöglichen und hochwertige Bausteine wie Polycarbonatdiole und hydrophobe Polyether (PTMG) enthalten.^[86] Die jüngsten Entwicklungen betreffen feinteilige Polyurethandispersionen (PUDs) mit bis zu 60 % Feststoffanteil, die eine sehr hohe Auftragungseffizienz aufweisen.^[87] Im Fall des Koagulationsverfahrens zur Herstellung von Kunstledern haben diese PUDs das Potenzial die zurzeit verwendeten Polyurethanlösungen in Dimethylformamid (DMF) abzulösen.^[88] Auch bei der Zurichtung von Echtleder werden Polyurethandispersionen eingesetzt. Der weltweite Verbrauch von wässrigen Polyurethandispersion für Textil und Leder wird mit etwa 75000 t für das Jahr 2012 angegeben.^[89]

Effektive Auftragsprozesse, Lösungsmittelfreiheit und hochwertige Qualitäten sind die Anforderungen für eine nachhaltige Textilbeschichtung, die mit modernen, Wasserbasierten Polyurethansystemen bereits heute erfüllt werden können.

6. Polyurethanklebstoffe

Polyurethanklebstoffe sind bekannt für ihre hohe Leistungsfähigkeit in einer Reihe von anspruchsvollen Anwendungen. Die Klebstoffe können prinzipiell aus dem gesamten Sortiment der bekannten Isocyanate und Polyole aufgebaut werden. Die optimale Rohstoffauswahl für eine spezifische Klebanwendung wird bestimmt durch das angestrebte Leistungsprofil und die Anforderungen der Verarbeitungstechnologie bei günstigsten Kosten. Polyurethanklebstoffe werden als Lösungen, wässrige Dispersionen, 100%-Systeme und als Filme angeboten. Klebstoffe auf Lösungsmittelbasis und Dispersionsklebstoffe können dabei rein physikalisch härtend eingesetzt werden, aber auch durch Zugabe eines geeigneten Isocyanats vernetzt werden, wodurch ihre Wärmefestigkeit verbessert wird. 100%-Systeme werden fast immer chemisch vernetzt, wobei in der 1K-Anwendung die Vernetzung in der Regel durch Luftfeuchtigkeit erfolgt und bei der 2K-Verarbeitung die Isocyanat- und die Polyolkomponenten kurz vor der Verarbeitung vermischt werden. Der globale Markt für polyurethanbasierte Klebstoffe wurde 2009 auf 2.4 Mrd. US\$ und das Volumen auf 640 kt abgeschätzt. Der Anteil von Polyurethan am Gesamtklebstoffmarkt betrug damit wertmäßig 12%, volumenmäßig 8%.^[90]

6.1. Klebstoffe für die Schuhindustrie

Lösungsmittelhaltige Polyurethanklebstoffe werden seit mehr als 50 Jahren in der Schuhindustrie besonders für die Sohlenverklebung eingesetzt. Sie bauen eine hohe Anfangsfestigkeit auf und kleben eine Vielzahl von Substraten, die auch Weichmacher enthalten dürfen. Selbst fetthaltiges Leder kann sicher verklebt werden.^[91] Typische PU-Klebstoffe bestehen aus kristallinen Polyesterpolyolen (z.B. Butandiol-dipat) und kurzkettigen Diolen (Butandiol, Hexandiol), umgesetzt mit aromatischen Diisocyanaten (TDI, MDI). Die formulierten Klebstoffe entstehen durch Lösen der hochmolekularen Polyurethane in polaren Lösungsmitteln (z.B. Ketone, Ester). Spezialisocyanate wie Triphenylmethan-4,4'4"-triisocyanat und Tris(*p*-isocyanatophenyl)thiophosphat können in Lösung als Vernetzer zur Eigenschaftsverbesserung zugesetzt werden.

Der wärmeaktivierte Klebeprozess wird sowohl bei lösungsmittelhaltigen wie auch bei wasserbasierten Klebstoffen auf Basis von Polyurethandispersionen mit kristallisierendem Polymerrückgrat durchgeführt (Abbildung 23).^[92] Nachdem

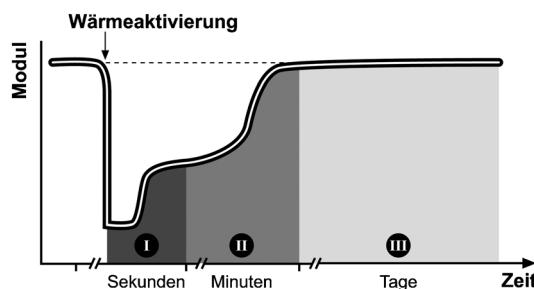


Abbildung 23. Wärmeaktivierter Klebeprozess.

der Klebstoff auf das Substrat aufgetragen ist, wird das Lösungsmittel oder Wasser abgedampft, und es bildet sich ein opaker, nicht klebriger Polymerfilm. Dieser Film wird anschließend durch Wärmebehandlung aktiviert, indem man über die Kristallisationstemperatur (T_m) erhitzt und sich ein klebriger klarer Film bildet. Die Aktivierungstemperaturen liegen bei 45–70 °C je nach Produkt. Im Anschluss werden die Substrate gefügt, und die Klebeschicht kühlt ab. Innerhalb von Sekunden entwickelt sich eine Anfangsfestigkeit (I), die innerhalb von Minuten schnell ansteigt (II), indem das Polymer rekristallisiert. Die Vernetzung (III) verläuft über Tage bis schließlich die Endfestigkeit und eine erhöhte Wärmefestigkeit erreicht werden (Abbildung 23).

Der Ersatz von lösungsmittelhaltigen Klebstoffen durch wässrige Systeme ist in der Schuhindustrie von großem Interesse. Polyurethandispersionen mit 35–50 % Feststoffgehalt wurden speziell für die Schuhindustrie entwickelt und werden vor allem in Sportschuhen eingesetzt. Hier ist die Hauptkomponente ein kristallisierender Polyester in Kombination mit aliphatischen Polyisocyanaten, z.B. HDI, um eine nicht verfärbende Klebehaft zu garantieren. Diese Dispersionen werden meist zusätzlich vernetzt mit einem hydrophilierten Polyisocyanat im Verhältnis 20:1, um die geforderte Wärme- und Wasserresistenz zu erreichen.^[93] Die Verarbeitungszeit

(Topfzeit) für solche 2K-Systeme beträgt typischerweise 4–8 h.

Lagerstabile 1K-Klebstoffsysteme auf Basis von Polyurethandispersionen und dispergierten verkapselten festen Polyisocyanaten wurden entwickelt, um die Handhabung für den Anwender zu vereinfachen.^[94] Dabei wird der chemische Vernetzungsschritt durch die Wärmeaktivierung des Klebstoffes ausgelöst.

6.2. Klebstoffe für flexible Verpackungsmaterialien

Polyurethanklebstoffe sind weltweit im Einsatz bei flexiblen Verpackungsmaterialien von einfachen bis hochanspruchsvollen Systemen und ganz besonders zur Laminierung von unterschiedlichen Polymerfilmen sowie von Polymerfilmen mit Metallfolien. Klebstoffe für flexible Verpackungsmaterialien müssen zum Schutz der Konsumenten gesetzlichen Bestimmungen entsprechen.^[95] Die Klebstoffe können lösungsmittelhaltig, wasserbasiert oder 100%-Systeme sein, wobei die lösungsmittelhaltigen Systeme weiterhin dominieren.^[90] Flexible Verpackungsmaterialien können aus einer Vielzahl verschiedener Filme (Polyolefin, Polyester, metallisierte Filme, Metallfolien) bestehen, wobei Polymertyp und Zahl der Filmlagen von der Endanwendung abhängen. 2K-lösungsmittelhaltige Klebstoffsysteme werden aus Polyether-, Polyester- oder urethanmodifizierten Polyolen hergestellt und vorzugsweise mit aromatischen isocyanathaltigen Präpolymeren vernetzt. Um die Viskosität zur Verarbeitung zu reduzieren, löst man die Komponenten in geeigneten Lösungsmitteln. Verpackungsbeutel für Lebensmittel mit längerer Haltbarkeit werden bei >121°C sterilisiert, und die Klebstoffe müssen diese Temperatur aushalten. Ursprünglich wurden hier ausschließlich 2K-lösungsmittelhaltige Systeme auf Basis von Isophorondiisocyanat (IPDI) und Polyesterpolyole eingesetzt. Da aliphatische Isocyanate reaktionsträger sind als aromatische, hält man die laminierten Folien zur schnelleren Vernetzung einige Tage lang in einem Wärmeschrank. Kürzlich hat auch ein lösungsmittelhaltiges System auf Basis aromatischer Isocyanate die regulatorische Zulassung erhalten.^[96]

Es gibt einen Trend bei flexiblen Verpackungsmaterialien zu zweikomponentigen 100%-Klebstoffsystemen. Diese Systeme sind sehr kosteneffizient, da sie Laminiergeschwindigkeiten von 650 m min^{-1} ermöglichen und keine kapitalintensive Lösungsmittel-Rückgewinnungsanlage benötigen. Die Rohstoffe basieren auf niedrigviskosen Komponenten mit geringerem Molekulargewicht als die lösungsmittelhaltigen Systeme; meist handelt es sich um MDI-Präpolymeren und Polyetherpolyole. Frühe Varianten dieser Klebstoffe benötigten Vernetzungszeiten von sieben bis zehn Tagen, bevor der laminierte Film weiter verarbeitet werden konnte (Schneiden, Verschweißen, Befüllen). Die lange Reaktionszeit war nötig, um vollständige Abreaktion zu garantieren. Unvernetzte monomere aromatische Diisocyanate können mit Feuchtigkeit zu polyaromatischen Aminen (PAA) reagieren, die in die verpackten Lebensmittel migrieren können. Heutige Klebstoffsysteme erreichen PAA-Gehalte von <2 ppb in zwei bis drei Tagen. Laminate mit

niedrigen PAA-Gehalten werden auch erhalten, wenn man die Polyole mit „gedünnschichteten“ Präpolymeren umsetzt, deren Monomergehalt <0.1% beträgt.^[97] Niedrige Monomergehalte können weiterhin durch Verwendung von stöchiometrisch dosierten Diisocyanaten erreicht werden, die an den beiden Isocyanatgruppen unterschiedliche Reaktivität zeigen, z.B. 2,4'-MDI.^[98] Gemische aus aromatischen und aliphatischen Isocyanaten liefern Klebstoffe mit langer Verarbeitungszeit bei schneller Vernetzung und kaum nachweisbarer PAA-Bildung.

6.3. Bau- und Möbelanwendungen

Die Verwendung luftfeuchtigkeitshärtender 100%-PU-Systeme ist eine aufstrebende Technologie zur Herstellung von Brettschichtholz und Brettsperrholz für den Ingenieurholzbau. Diese Präpolymere sind flüssig bei Raumtemperatur und basieren auf MDI und Polyetherpolyolen. Diese Technologie verbindet Bretthölzer zu wasserfesten Holzträgern, die auch gekrümmt sein können und Längen von 30 m erreichen. Dachkonstruktionen in Hallen, Bodenträger und Brücken sind nur eine Auswahl an Anwendungen (Abbildung 24). 1K-PU-Präpolymere (aromatisch) werden auch



[www.HARING.ch](http://www.haring.ch) ©

Abbildung 24. Salzlagerhalle aus Brettschichtholz (<http://www.haring.ch>).

verwendet, um Holz auf Untergründe (Beton, Holzkomposite) zu kleben. Die Klebeschicht ist gleichzeitig eine Barriermembran gegen Feuchtigkeitsübertragung aus dem Untergrund ins Holz. Eine weitere Anwendung sind PU-Dichtstoffe, die an vielen Bauwerkstoffen gut haften und eine gute elastische Überbrückung von Spalten ermöglichen.

Bei feuchtigkeitshärtenden Isocyanatpräpolymeren entstehen kleine Mengen CO₂ bei der Vernetzungsreaktion, was bei dicken Filmen zu Schaumbildung führen kann (siehe Abbildung 4). Silanterminierte Polymere (STP), die man z.B. aus PU-Präpolymeren durch Umsetzung mit Aminoalkylsilanen oder aus Isocyanatosilanen mit Polyolen herstellen kann, spalten bei der Feuchtigkeitshärtung Methanol oder Ethanol ab, und man erhält blasenfreie Klebe- und Dichtfügen. Die Härte der STP-Kleb- und Dichtstoffe kann durch das

Molekulargewicht und die Funktionalität der PU-Bausteine eingestellt werden.^[99]

Wasserbasierte Polyurethane sind die Klebstoffe der Wahl, um Polymerfilme aus PVC, PP oder ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) auf dreidimensional profilierte Spanplatten (MDF-Platten) zu kaschieren. Diese Technik wird z.B. bei Küchenschranktüren eingesetzt. Der schnelle Anstieg der Festigkeit ist notwendig, um die Filmspannungen in den Tiefziehzonen der Tür aufzufangen. Zusätzliche Vernetzung wird durch Einnischen von wasserdispersgierbaren Isocyanaten oder eingekapselten Isocyanaten, wie bei der Sportschuhverklebung, erreicht. Die Vernetzungsreaktion wird initiiert bei Erreichen der typischen Temperaturen aus dem wärmeaktivierten Klebeprozess.^[100]

6.4. Klebstoffe in Transportanwendungen

PU-Klebstoffe finden vielfältige Verwendung in Automobilen, Lastkraftwagen, Schienenfahrzeugen und Schiffen. Gewichtseinsparung ist ein wichtiges Ziel, um die Kraftstoffeffizienz von z.B. Automobilen zu erhöhen. Die Industrie setzt Leichtmetalle, Kunststoffe und Komposite verstärkt ein, und Klebstoffe sind wichtig bei Multimaterialverbünden. Eine wichtige Anwendung für PU-Klebstoffe ist das Kleben der Windschutzscheibe an die Karosserie, wofür feuchtigkeitshärtende 1K-Systeme eingesetzt werden. Die eingeckte Scheibe erhöht die Steifigkeit der Karosserie signifikant. PU-Klebstoffe werden in dieser Anwendung wegen der schnellen Vernetzungsreaktion bei Raumtemperatur und der flexiblen Verbindung, die aber dennoch einen hohen Modul aufweist, bevorzugt eingesetzt. Flexibilität der Klebeschicht ist entscheidend, wenn man Substrate mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zusammenfügen will.^[101]

Für das Kleben von Aluminiumdachmodulen auf den Stahlrahmen eines Automobils wurden 2K-PU-Klebstoffe gewählt, da die Bindungsstärke und die Flexibilität über einen weiten Temperaturbereich einem entsprechenden Epoxyklebstoff überlegen sind. 2K-Polyurethan-Strukturklebstoffe können auch für das Verbinden von Kompositen auf Basis von Sheet Molding Compound (SMC) und Resin Transfer Molding (RTM) verwendet werden. Eine neue, schnell vernetzende 1K-Strukturklebstoff-Technologie für Automobilanwendungen verwendet Isocyanate, verkapselt in einer Polyharnstoffhülle. Die Vernetzungsreaktion ist hitzeaktiviert und erfolgt bei Temperaturen > 80°C.^[102]

PU-Reaktivschmelzklebstoffe werden im Automobilinnenraum verwendet. Diese Klebstoffe bestehen aus Präpolymeren mit niedrigem Gehalt an Isocyanaten auf Basis von Monomer-MDI und einem kristallinen Polyesterpolyol. Diese Klebstoffe werden bei ca. 120°C verarbeitet und vernetzen über Luftfeuchtigkeit zusätzlich zu einem duromeren Klebefilm mit hoher Hitzebeständigkeit. Diese Feuchtigkeitshärtung entwickelt sich über Tage, während die Anfangsfestigkeit innerhalb von Minuten aus der Rekristallisation des Polyesteranteils resultiert. Die Rekristallisationsrate und das Verarbeitungsfenster können durch Mischen von amorphen und kristallinen Polyesterpolyolen eingestellt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Erfolgsrezept der Polyurethanchemie besteht in der Reaktivität der Isocyanatgruppe gegenüber allen Arten von Nukleophilen sowie der hohen Variabilität der Polyole und Polyisocyanate. Daraus resultiert eine enorme Vielfalt der einsetzbaren möglichen Polymerbausteine, die eine große Variationsbreite und Feinabstimmung von Materialeigenschaften und Anwendungen ermöglichen.

Der Klimawandel als eine wesentliche Herausforderung unserer Zeit erfordert eine signifikante Reduktion der klimaschädlichen Treibhausgase, allen voran der CO₂-Emissionen durch Verbrennen fossiler Energieträger. Heutige Polyurethansysteme beruhen noch weitgehend auf erdölbasierten Petrochemikalien. Durch signifikant verbesserte und vor allem energieeffizientere Herstellverfahren wurde der CO₂-Fußabdruck der Polyurethanrohstoffe in den letzten Jahren stetig reduziert. Diese Erfolgsgeschichte wird sich fortsetzen. Innovative katalytische und elektrochemische Verfahren, adiabatische Prozessführung, lösungsmittelarme Prozessschritte, geschlossene Rohstoffkreisläufe und immer größere Produktionsanlagen mit besserer Effizienz sind hier zu nennen, aber auch die Entwicklungen zum Einsatz von CO₂ als Rohstoff in der Polyolsynthese und der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen.

Den größten Beitrag zur Energie- und Ressourceneffizienz leisten die Polyurethane bei ihrem bestimmungsgemäßen Einsatz. Viel Energie wird aufgewendet, um Gebäude zu heizen oder zu klimatisieren. PU-Wärmedämmung an Gebäuden spart über die Gebrauchszeit mehr als 100-fach die Energie, die zur Herstellung der Dämmmaterialien notwendig war.^[103] Wärmedämmung durch Polyurethane in Kühlchränken und in der Logistikkette vermeiden das schnelle Verderben von Lebensmitteln. Sie sind ein wichtiger Schlüssel in der Ernährung einer stetig wachsenden Weltbevölkerung. Gewichtseinsparung im Bereich Mobilität korreliert direkt mit niedrigerem Kraftstoffverbrauch.

Außerdem sind PU-Schaumstoffe bei der Polsterung, zur Schallabsorption und als Matrixmaterial unerlässlich. Die niedrige Viskosität der PU-Bausteine ermöglicht eine relativ einfache Verarbeitung zu polymeren Werkstoffen; diese sind kostenmäßig daher wettbewerbsfähig in Kleinserien. Die hohe Haltbarkeit und Verschleißfestigkeit von Polyurethanen in Beschichtungen verlängert die Gebrauchszeiten der Produkte und steigert die Werthaltigkeit. PU-Schaumstoffe und PU-Klebstoffe ermöglichen die effiziente Herstellung vielfältiger Materialverbünde und sind damit ein Schlüssel für moderne Werkstoffkonzepte speziell im Leichtbau. Neuere vielversprechende Anwendungen finden Polyurethane in Windkraftanlagen, in der Solarthermie und in Biogasanlagen.

Polyurethane haben über mehr als 75 Jahre ihre Vielseitigkeit und Anpassungsfähigkeit an neue Anforderungen demonstriert, und das Potenzial für Innovationen in der Zukunft ist noch lange nicht ausgeschöpft.

Eingegangen am 3. April 2013
Online veröffentlicht am 24. Juli 2013

- [1] O. Bayer, W. Siefken, H. Rinke, L. Orthner, H. Schild (IG Farben), DRP 728981, **1937**.
- [2] *Polyurethane*, 3. Aufl. (Hrsg.: G. Oertel), Carl Hanser, München, **1993**.
- [3] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC, Boca Raton, **1999**.
- [4] *The polyurethane book* (Hrsg.: D. Randall, S. Lee), Wiley, New York, **2002**.
- [5] K. Uhlig, *Discovering Polyurethanes*, Carl Hanser, München, **1999**.
- [6] N. Adams et al., *Polyurethanes, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chem.*, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 546–604.
- [7] „Polyurethanes“: G. Avar, U. Meier-Westhues, H. Casselmann, D. Achten in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 10 (Hrsg.: K. Matyjaszewski, M. Möller), Elsevier BV, Amsterdam, **2012**, S. 411–441.
- [8] Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)/Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH, World Plastics Production 1950–2011.
- [9] Schätzung der Bayer-MaterialScience-Marktforschung.
- [10] IAL CONSULTANTS Studies **2009–2012**, CP House, 97–107 Uxbridge Road, Ealing, London W5 5TL.
- [11] F. Althausen, R. Raffel, W. Ebeling, R. Eiben (Hennecke, Bayer), WO 9616782 A1, **1994**.
- [12] B. Le-Khac (Arco Chemical), US 5,470,813, **1993**.
- [13] B. Le-Khac (Arco Chemical), US 5,482,908, **1994**.
- [14] J. Pazos (Arco Chemical), US 5,777,177, **1996**.
- [15] J. Hofmann, B. Klinksiek, S. Ehlers, T. Fechtel, F. Foehlers, P. Ooms (Bayer), EP 1 244 519, **1999**.
- [16] M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutein, *Polym. Rev.* **2012**, 52, 38–79.
- [17] ISOPA: Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers for Polyols and TDI (4/2012), <http://www.isopa.org>.
- [18] T. Dreier, *Urethanes Technol. Int.* **2013**, 29, 26–27.
- [19] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, 130, 210–220.
- [20] W. Kruper, D. J. Swart (Dow Chemical), U.S. Pat. 4,500,704, **1983**.
- [21] J. Kuyper, P. W. Lednor, G. A. Pogany (Shell), EP 222 453 B1, **1985**.
- [22] K. W. Haider, K. G. McDaniell, J. E. Hayes, J. Shen (Bayer MaterialScience), U.S. Pat. 7,977,501, WO 2008013731, **2006**.
- [23] C. Gürtsler, J. Hofmann, A. Wolf, S. Grasser (Bayer MaterialScience), WO 2012032028, **2010**.
- [24] S. D. Allen, W. R. Willkomm (Novomer Inc.), WO 2013/016331A2, **2011**.
- [25] H.-G. Pirkl, B. Kleszczewski: *CO₂-Based Polyols: A Future New Product Class for the Flexible Foam Market?* Paper presented at UTECH, Maastricht April **2012**.
- [26] Pressemitteilung vom 14.9.2012; H & S Anlagentechnik GmbH, Sandstraße 19, 27232 Sulingen.
- [27] Richtlinie 2010/31/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. Mai 2010 über die Gesamtenergieeffizienz von Gebäuden.
- [28] U. Stempel, *Dämmen und Sanieren in Alt- und Neubauten*, Franzis Verlag, Haar, **2011**.
- [29] Druckschrift des IVPU Industrieverband Polyurethan-Hartschaum e.V.: *Wärmedämmstoffe aus Polyurethan-Hartschaum* 2. Aufl., Februar 2008, 14–15.
- [30] ÜGPU – Überwachungsgemeinschaft Polyurethan-Hartschaum e.V.: *Zertifizierte Produkte der ÜGPU-Mitglieder*, Stand: 1. Juni 2012.
- [31] Factsheet PU-Europe, Applications for polyurethane insulation—today's solution for tomorrow's needs, **2011**, <http://www.pu-europe.eu>.
- [32] DIN EN 13823.
- [33] Produktbroschüre der Quick-Mix GmbH & Co. KG: LOBA-THERM Wärmedämm-Verbundsysteme mit Hochleistungs-dämmstoffen – effektiv und innovativ.
- [34] Produktbroschüre der Puren GmbH: WDVS-Dämmung, Perfektion bis ins Detail – der Fassadendämmstoff mit dem Leistungsplus – purenotherm.
- [35] Zum Beispiel Baytherm Microcell.
- [36] Research—The Bayer Scientific Magazine **2009**, 21, 71–75.
- [37] <http://www.de.wikipedia.org/wiki/Lärm>.
- [38] F. Zickmantel (Silence Solution), WO 053349, **2009**.
- [39] R. Ecker, O. Bayer, A. Höchtl (IG Farben), DP 896717, **1943**.
- [40] H. Bollmann, L. Metzinger, O. Zipp (BASF AG), DE 2940856, **1979**.
- [41] Kundenbroschüre, BASF AG.
- [42] P. Huntemann, U. Schilling (BASF AG), WO2005056629, **2005**.
- [43] J. P. Casey, S. M. Clift, B. Milligan, W. Starner (AirProducts Inc.), US 4786703, **1987**.
- [44] I. Laskowitz, G. H. Nibakken, R. L. Palinkas, T. Peter (Chemtura Corp.), WO 2009108510, **2009**.
- [45] J. M. Barnes, H. Nefzger, M. Schmidt, M. Wintermantel (Bayer MaterialScience AG), EP 1981923, **2005**.
- [46] R. S. Archibald, T. R. Doyle, P. T. Nagarai, R. Rosenberg, A. R. Scott (Chemtura Corp.), WO 2008136788, **2008**.
- [47] J. Krause (Bayer MaterialScience AG), WO 2012069368, **2010**.
- [48] J. Krause, H. Nefzger, S. Reiter (Bayer MaterialScience AG), WO 2011095440, **2010**.
- [49] G. Bradtmöller, K. Jurkschat, J. Krause, S. Lindner, S. Reiter, A. Schmidt, M. Schuermann, S. Wright (Bayer MaterialScience AG), WO 2009132784, **2009**.
- [50] J. M. Barnes, E. Bauer, C. S. Grasike, H. Lurz, H. Lutz, H. Mews, H. Muss, H. Nefzger, S. Penninger, T. Schuetz (Bayer MaterialScience AG), EP 1918315, **2006**.
- [51] J. M. Barnes, E. Felske, J. Krause, H. Nefzger, M. Schmidt (Bayer MaterialScience AG), EP 1741736, **2005**.
- [52] J. M. Barnes, J. Krause, H. Nefzger, M. Schmidt (Bayer MaterialScience AG), EP 2014693, **2007**.
- [53] „Succinic Acid—A Model Building Block for Chemical Production from Renewable Resources“: T. Werpy, J. Frye, J. Holladay in *Biorefineries—Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, Vol. 2 (Hrsg.: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**, S. 367–379.
- [54] Unveröffentlichte Ergebnisse, Bayer MaterialScience AG.
- [55] Market study: Overview of the worldwide composites industry, JEC Composites, **2011**.
- [56] Market study: *Composites Market Report 2012*, AVK, October **2012**.
- [57] A. Hoffmann, UTECH 2012: PUR Composites for selected application fields, **2012**.
- [58] T. Neumeyer, *Kunststoffe* **2012**, 11, 72–77.
- [59] JEC magazine **2011**, 66, 16–18.
- [60] M. L. Skinner in *The Economics of Composites*, **2003**, Download: <http://www.compositesconsultants.com/Other/Economics%20of%20Composites.pdf>.
- [61] Marktstudie: *Global Overview of the Polyurethane Dispersions (PUD) Market*, IAL Consultants, London, **2012**, S. 4.
- [62] Marktstudie: Polyurethane Chemicals and Products in Europe, Middle East and Africa (EMEA)- Non-Foam Products: Coatings, Vol. 3, Sect. 1, IAL Consultants, London, **2012**.
- [63] Irfab-Multi-Client-Studie: *Global Industrial Coatings Markets 2010–2020*, The Paint Research Association, Hampton, **2011**.
- [64] *Urethanes Technol. Int.* **2012**, 10, 32–35.

- [65] H. J. Streitberger, K. F. Dössel in *Automotive Paints and Coatings*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [66] K. F. Dössel, *J. Oberflächenchtech.* **2012**, 52, 22–27.
- [67] B. Bossdorf-Zimmer, D. Rosenau-Tornow, M. Harsch, T. Kupfer, *Eur. Coat. J.* **2009**, 2, 28–31.
- [68] L. Kahl, H. Casselmann, *Polyurethane Coatings—The Solution Provider for OEM Paint Strategies*, Automotive Circle International—Strategies in Car Body Painting, Berlin, 28.–29. Juni 2012.
- [69] W. Hovestadt, E. Jürgens, *Farbe Lack* **1999**, 8, 30.
- [70] E. Jürgens, M. Sonntag, *Oberflächenchtechnik* **1997**, 6, 12–16.
- [71] R. Pires, H. J. Laas, *Surf. Coat. Int.* **2002**, 85(3), 185–190.
- [72] H. Casselmann, R. Gertzmann, T. Stingl, *Protective Coatings Europe* **2009**, 10–12, 30–35.
- [73] C. Irle, *Farbe Lack* **2008**, 7, 1–9.
- [74] M. Homann, R. Lemmerz, T. Bäker, *FAPU—Journal for the polyurethane industry* **2004**, 22, 30–34.
- [75] P. K. T. Oldring in *Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints*, Vol. 2, SMA Technology, London, **1991**, S. 97–105.
- [76] W. Fischer, J. Weikard, H. U. Meier-Westhues, Dual Cure, the Combination of Superior Properties, European Coatings Conference, Zürich, **2001**, S. 277–296.
- [77] M. Almato, R. Gertzmann, M. Melchiors, A. Nennemann, *Farbe Lack* **2010**, 1, 24–27.
- [78] C. Irle, R. Roschu, E. Luehmann, S. Feng, *PCI Magazine* **2002**, 2, 28–33.
- [79] W. Dannhorn, R. Hecht, L. Hoppe, E. Lühmann (Wolff Walsrode AG), EP 0753531, **2003**.
- [80] W. Cohnen, *Farbe Lack* **1992**, 98, 102–106.
- [81] M. Bock, J. Petzoldt, *Mod. Paint Coat.* **1996**, 2, 22–27.
- [82] M. Harsch, *Nachhaltigkeit in der Kunststoffslackierung*, DFO Tagung Kunststoffslackierung, Landshut, 27.–28. September 2001.
- [83] M. V. Parys, in *Coating*, Eurotex, Universidade do Minho, Azurem, Portugal und Industriele Hogeschool Van Het, Belgien, **1994**.
- [84] H. Träubel, *New Materials Permeable to Water Vapor*, Springer, Berlin, **1999**, S. 11–20, 42–63.
- [85] H. Träubel, H. Ehlert, H. Töpsch, F. Müller, M. Dahm in *Polyurethane Handbook*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Oertel), Hanser, München, **1994**, S. 575–583.
- [86] H. U. Meier-Westhues, *Polyurethanes—Coatings, Adhesives and Sealants*, Vincentz Network, Hannover, **2007**, S. 208–210.
- [87] T. Michaelis, H. Casselmann, *Eur. Coat. J.* **2009**, 2, 38–41.
- [88] Research—The Bayer Scientific Magazine **2006**, 18, 26–29.
- [89] Marktstudie: *Global Overview of the Polyurethane Dispersions (PUD) Market*, IAL Consultants, London, **2012**, S. 5.
- [90] Market-Client-Studie: The Global Adhesives Industry 2009–2014, KNG Consultants, **2012**.
- [91] M. Dollhausen in *Polyurethane Handbook* (Hrsg.: G. Oertel), Hanser, München, **1985**, S. 548–562.
- [92] U. Meier-Westhues, *Polyurethanes—Coatings, Adhesives and Sealants*, Vincentz, Hannover, **2007**, S. 266–267.
- [93] R. Hombach, H. Reiff, M. Dollhausen (Bayer AG), US 4663377, **1987**.
- [94] a) T. Abend (Bayer AG), US 6348548, **2002**; b) T. Abend (Bayer AG), US 6593435, **2003**.
- [95] Zum Beispiel: Federal Food, Drug and Cosmetic Act in the United States and the Regulation (EC) No. 1935/2004 in the European Union.
- [96] http://www.innovativeadhesive.com/tl_files/upload/PDF/Flexible%20packaging.pdf.
- [97] W. Meckel, E. Hänsel, K. König, O. Ganster, J. Büchner (Bayer AG), US 5998538, **1999**.
- [98] a) G. Bolte, G. Henke, M. Krüden Scheidt, A. Omoruyi (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien), US 6515164, **2003**; b) M. Wintermantel, *New Polyurethane Raw Materials with Low or No Isocyanate Monomer Content*, World Adhesive Conference, Miami, 20.–23. April 2008.
- [99] a) J. Johnston, Silane Terminated Polyurethanes, PDA Polyurea Annual Conference, Houston, 20.–23. März 2007; b) B. Jucker, *New Adhesives and Sealants based on Silane Terminated Prepolymers (STP)*, World Adhesive Conference, Miami, 20.–23. April 2008.
- [100] U. Rahav, *Adhesives and Sealants Industry*, September **2010**, S. 38–41.
- [101] M. Barker, J. Baetz, *Polyurethane Adhesives for Productivity and Performance*, COMPOSITES 2012, Las Vegas, 9.–11. Februar 2012.
- [102] a) R. Hombach, M. Dollhausen, H. Hess, G. Grogler, R. Kopp, A. Reischl (Bayer AG), US 4595445, **1986**; b) E. Hansel, H. Hess, G. Arend, G. Grogler, R. Kopp (Bayer AG), US 5143987, **1992**.
- [103] Factsheet PU-Europe, *Sustainability and polyurethane insulation*, **2010**, <http://www.excellence-in-insulation.eu>.