

Isocyanatfrei – mit Methode

Raumtemperaturhärtende hybride NIPUs für strukturelle Anwendungen

BRANCHENÜBERGREIFEND – Polyurethane zählen zu den vielseitigsten Polymeren und werden neben Schäumen und Lacken als Klebstoffe eingesetzt. Aufgrund strengerer Restriktionen bezüglich der Verwendung von Isocyanaten finden während der letzten Jahre isocyanatfreie Herstellungsverfahren sowohl im akademischen Umfeld als auch in der Industrie Interesse. Diese alternativen Polyurethane sind nicht nur isocyanatfrei, sondern bieten auch neue Eigenschaften, wie z.B. eine hohe Metallhaftung im Vergleich zum Standardpolyurethan. Nachfolgend wird eine Methode vorgestellt, um isocyanatfreie, raumtemperaturhärtende Polyurethane für strukturelle Anwendungen herzustellen. Dabei werden auch die auftretenden Herausforderungen beleuchtet.

Entdeckt im Jahr 1937 von Otto Bayer, zählen Polyurethane heute zu den vielseitigsten Polymeren. Deren unterschiedlichen Grundbausteine sind durch Urethanverbindungen (oder Carbamatverbindungen) miteinander verknüpft [1]. Die unterschiedliche Vielfalt der Grundbausteine ermöglicht die Herstellung von Materialien mit einer breiten Palette von physikalischen und chemischen Eigenschaften, die in Anwendungen wie Schaumstoffen, Lacken, Textilfasern und Klebstoffen Verwendung finden [2, 3, 4].

Die gebräuchliche Herstellung von Polyurethanen erfolgt durch eine Polyaddition zwischen Polyolen und Isocyanaten, wobei beide Reaktanten mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen (**Bild 1a**). Isocyanate sind jedoch wegen ihrer gesundheitlich sehr bedenklichen Eigenschaften und der notwendigen Verwendung von Phosgen in ihrer Herstellung nur eingeschränkt verwendbar. Insbesondere die letzte

Von Daniela Odermatt,
Laborantin



und Dr. Heiko Jung,
Entwicklungsleiter



und Dr. Bruno Traber,
Entwickler und Know-how Manager



und Dr. Raphael Schaller,
CTO

Collano AG
www.collano.com

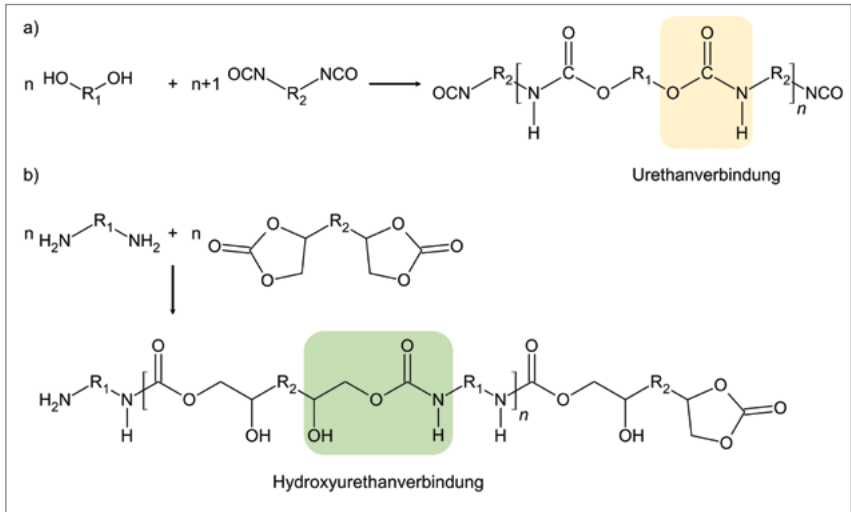


Bild 1: a) Polyaddition zwischen Polyol und Isocyanat zum Polyurethan b) Polyaddition zwischen Amin und cyclischem Carbonat für die isocyanatfreie Bildung von Polyhydroxypolyurethan (Bild: Collano AG)

regulatorische Anpassung in der Europäischen Union [5] begründet den Bedarf nach alternativen Herstellverfahren ohne Isocyanate. Die Synthese von diesen isocyanatfreien Polyurethanen (Englisch: Non-Isocyanate Polyurethane, NIPU) erfolgt hauptsächlich durch folgende vier Ansätze [6,7]:

- Polyaddition von polyfunktionellen cyclischen Carbonaten und Aminen
- Polykondensation zwischen Polycarbonaten und Polyolen oder Polyaminen
- Ringöffnende Polymerisation von sechs- oder siebengliedrigen cyclischen Carbamaten
- Umlagerungsreaktion, bei der erst in situ die reaktiven Isocyanatgruppen gebildet werden, wie z.B. bei der Curtius-, Hofmann- oder Lossen-Umlagerung

Von diesen Synthesewegen hat sich die Polyaddition von cyclischen Carbonaten und Aminen als besonders vielversprechend erwiesen, da sie zur Bildung von Polyhydroxypolyurethanen führt, die neben Urethanbindungen auch primäre und sekundäre Hydroxylgruppen enthalten (**Bild 1b**).

Die Motivation für die Untersuchungen lag nicht nur in der Erforschung und Entwicklung von isocyanatfreien Polyurethanen, sondern auch in der Optimierung ihrer

Eigenschaften für spezifische Anwendungen als Klebstoffe. Dabei ist man auf eine Kombination aus Epoxiden, polyfunktionellen cyclischen Carbonaten und Aminen gestoßen. Diese hybriden NIPUs können u.a. auf hohe Steifigkeit, hohe Flexibilität und hohe Haftung auf unbehandelten Metallen maßgeschneidert werden und als Klebstoff, Vergussmasse oder Imprägnierharz Anwendung finden. In der Literatur werden häufig mehrstufige Verfahren zur Herstellung dieser hybriden NIPUs beschrieben, bei denen in einem ersten Schritt ein Prepolymer hergestellt und dieses in einem zweiten Schritt weiterverarbeitet wird. Dies führt zu komplexen und zeitaufwändigen Prozessen mit mehreren Isolierungs- und Reinigungsschritten [8].

Eine Alternative zu diesen mehrstufigen Verfahren ist u.a. die Eintopfsynthese von Ke et al., bei der alle Reagenzien in einem Schritt kombiniert werden [9]. Dazu wird eine epoxidhaltige Verbindung mit einem cyclischen Carbonat und einem Organokatalysator – in diesem Fall 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) – gemischt, um die resultierende Mischung anschließend mit einer aminhaltigen Verbindung umzusetzen. Trotz der Vorteile dieser Methode, insbesondere der Vermeidung mehrerer Prozessschritte, besteht der Nachteil, dass die Mischung erwärmt werden muss. Das kann die Anwendungsmöglichkeiten, z.B. im gewerblichen Umfeld oder auf der Baustelle, einschränken.

Nachfolgend werden neue hybride NIPUs, die in einer Eintopfsynthese bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde hergestellt und verarbeitet werden, mit anderen strukturellen Klebstoffklassen verglichen.

Erste Formulierungen

Die ersten Versuche mit grundlegenden hybriden NIPU-Formulierungen (**Tab. 1**) wurden aus polyfunktionellen cyclischen Carbonaten, Diethylentriamin und Epoxiden durchgeführt. Dabei wurden das Carbonat und das Amin durch gezielte Katalyse mittels Organokatalysatoren zur C-N-Bindungsbildung umgesetzt. Diese Wahl des Katalysators ermöglicht die gewünschte Vernetzung bei Raumtemperatur und umgeht das Aushärten bei erhöhten Temperaturen, was oft zu unerwünschten Nebenreaktionen führt. Organokatalysatoren wie tertiäre Amine und Wasserstoffbrückendonoren, z.B. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) oder Thioharnstoff, aktivieren effektiv die Carbonylgruppen der cyclischen Carbonate bei Raumtemperatur. Die Eintopfsynthese zu den ersten Formulierungen wurde wie folgt durchgeführt:

- Das Epoxid und das polyfunktionelle cyclische Carbonat wurden vorgelegt und in einem Speedmixer bei 2.000 min^{-1} während 1 min gemischt.
- Anschließend wurde der Katalysator TBD beigemischt und bei 2.500 min^{-1} für weitere 3 min gerührt.

	A	B	Bemerkungen
Zusammensetzung	% w/w	% w/w	–
Epoxid	53.3	29.7	–
Cyclisches Carbonat	32.7	48.8	A: bi-, B: tricyclisches Carbonat
Katalysator	1.0	1.0	–
Amin	13.0	20.5	–
Eigenschaften	A	B	Methoden
Startviskosität / Pa·s	6.0	324.0	DIN EN ISO 10364
Topfzeit bei 20 °C / min	5.0	6.0	DIN EN ISO 10364
Zugscherfestigkeit / MPa	6.0	9.8	DIN EN 302-1:2013
A: auf Buchenholz gehobelt B: auf Aluminium EN AW-5754 unbehandelt			
Speichermodul bei 20 °C / MPa	1200.0	1200.0	ASTM D5279
Zugfestigkeit / MPa	36.4	46.6	DIN EN ISO 527-1:2019
Bruchdehnung / %	6.2	9.0	DIN EN ISO 527-1:2019
Glasübergangstemperatur T_g / °C	51.6	49.6	ASTM D5279

Tab. 1: Erste hybride NIPU-Klebstoffformulierungen A und B mit ihren Zusammensetzungen und Eigenschaften (Quelle: Collano AG)

- Danach wurde das Gemisch auf 80 °C für 40 min aufgeheizt, um das TBD in der Epoxid-Carbonatmischung aufzulösen.
- Abgekühlt auf Raumtemperatur wurde das Gemisch erneut für 3 min bei 2.500 min⁻¹ gerührt.
- Anschließend wurde das Diethylentriamin bei Raumtemperatur bei 2.000 min⁻¹ für 1 min eingerührt.
- Unmittelbar danach wurde die Masse bei Raumtemperatur vergossen oder für Verklebungen eingesetzt und geprüft.

Weitere Details werden in der Patentschrift „Verfahren zur Herstellung eines hybriden nicht-isocyanathaltigen Polyurethans“ von Lutz und Odermatt offenbart [10]. Für eine Skalierung aus dem Labor in das industrielle Umfeld werden diese hybriden NIPUs als 2K- Klebstoff in Form von Kartuschen oder Hobbocks angeboten. Dabei enthält die Komponente A das Gemisch aus dem Epoxid, dem cyclischem Carbonat und dem Katalysator, während die Komponente B die Aminkomponente stellt.

Um zu bestimmen, welche Kombination aus polyfunktionalen cyclischen Carbonaten und Aminen – in diesem Fall Diethylentriamin – am schnellsten reagiert, wurde die Viskositätszunahme über die Zeit in einem Platten-Platten-Rheometer bei 20 °C und einer Scherrate von 100 s⁻¹ gemessen. **Bild 2** zeigt die Viskositätszunahme von NIPU-

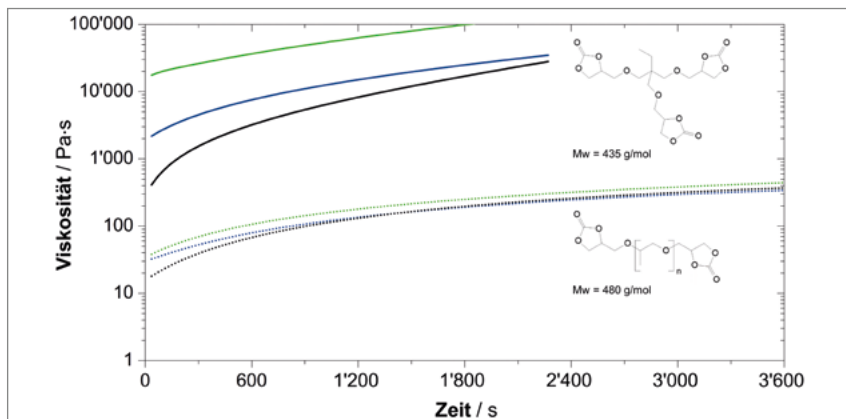


Bild 2: Viskositätszunahme von NIPU-Formulierungen mit polyfunktionalen cyclischen Carbonaten und Diethylentriamin. Es wurde ein Platten-Platten-Rheometer bei 20 °C und einer Scherrate von 100 s⁻¹ verwendet. Formulierungen mit einem bicyclischen Carbonat (Poly(propylenglykol) α,ω-bis(cyclocarbonat), Mw = 480 g/mol): nicht katalysiert, Katalysator 1 und Katalysator 2. Formulierungen mit einem tricyclischen Carbonat (Trimethylpropan-tri(cyclocarbonat), Mw = 435 g/mol): — nicht katalysiert, — Katalysator 1 und — Katalysator 2 (Bild: Collano AG)

Formulierungen innerhalb eines Zeitraums von bis zu 1 h, wobei auch unterschiedliche Katalysatoren für bi- und tricyclische Carbonate verwendet wurden. Es wurde beobachtet, dass Formulierungen mit tricyclischen Carbonaten zu einem schnelleren Anstieg der Viskosität führten und somit eine schnellere Aushärtung bei Raumtemperatur ermöglichten. Daher wurden alle weiteren Formulierungen für NIPU-Klebstoffe mit strukturellen Eigenschaften unter Verwendung eines tricyclischen Carbonats hergestellt. Für diese Versuche wurden zwei verschiedene Katalysatoren mit jeweils 1% w/w eingesetzt und ein stöchiometrisches Verhältnis von 1 : 1 zwischen Carbonat und Amin gewählt.

Formulierungen für strukturelle Anwendungen

Die **Bilder 3 und 4** zeigen die Anwendungsbereiche von verschiedenen strukturellen Klebstoffen, wobei die Zugscherfestigkeit gegen ihre Startviskosität dargestellt wird. In **Bild 3** wurde die Zugscherfestigkeit auf gehobeltem Buchenholz getestet, während **Bild 4** die Zugscherfestigkeiten auf unbehandeltem Aluminium (EN AW-5754 Legierung) darstellt. Beide Materialien wurden 12 h bei 20 °C verpresst. Die Zugscherfestigkeiten wurden nach 7 d Lagerung bei 20 °C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit gemessen. Die Startviskosität wurde mit einem Platten-Platten-Rheometer bei 20 °C und einer Scherrate von 100 s⁻¹ bestimmt.

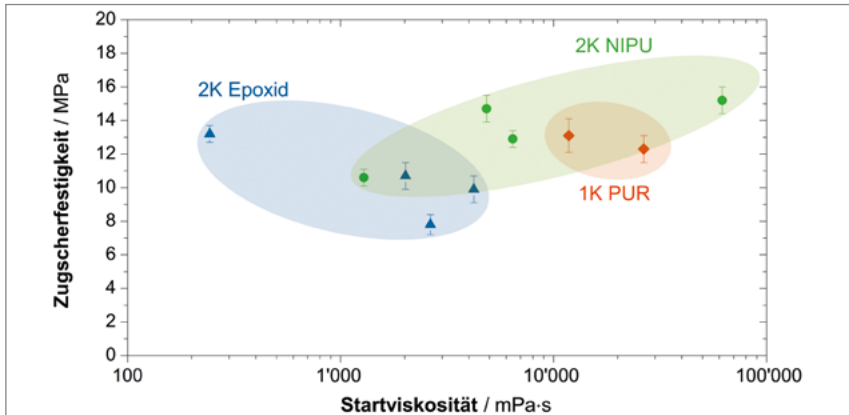


Bild 3: Zugscherfestigkeit auf gehobeltem Buchenholz gegen Startviskosität von strukturellen Klebstoffen: ▲ 2K Epoxid, ◆ 1K PUR und ● 2K NIPU (Bild: Collano AG)

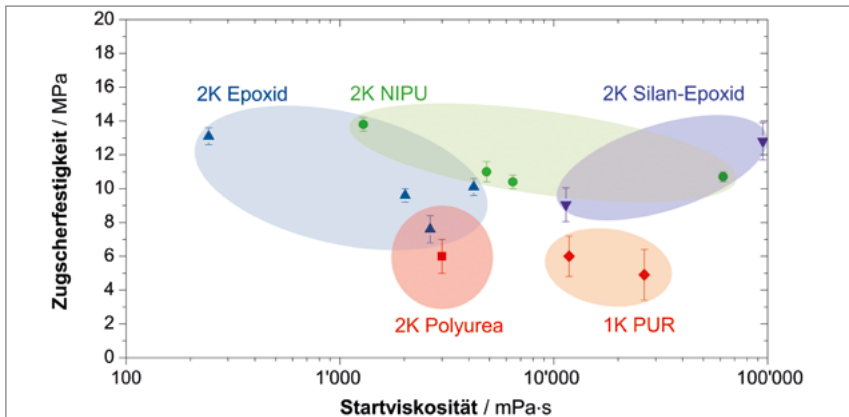


Bild 4: Zugscherfestigkeit auf unbehandeltem Aluminium EN AW-5754 gegen Startviskosität von strukturellen Klebstoffen: ▲ 2K Epoxid, ■ 2K Polyurea, ◆ 1K PUR, ▼ 2K Silan-Epoxid und ● 2K NIPU (Bild: Collano AG)

Klebstoffe auf Basis 2K-Epoxid, die eher untypisch für Holzverbindungen sind, zeigen im Bereich niedriger Viskositäten gute Zugscherfestigkeiten von maximal 13 MPa. Die reaktiven 1K-PUR erreichen bei höheren Startviskositäten Zugscherfestigkeiten von 12 bis 13 MPa. Über den gesamten Bereich hinweg zeigen die NIPUs mit über 15 MPa (mit >60% Holzaustriss) die besten Zugscherfestigkeiten, was auf ihre Vielseitigkeit hinweist.

Holz ist im Vergleich zu unbehandeltem Aluminium relativ einfach zu verkleben. In **Bild 4** sind die Zugscherfestigkeiten auf unbehandeltem EN AW-5754 dargestellt. Polyurethan- und Polyureaklebstoffe zeigen hier erwartungsgemäß schwache Ergebnisse, wenn die Metalloberflächen nicht vorbehandelt sind – etwa mit einem Primer oder mit Laser. Epoxid- und silanmodifizierte Klebstoffe schneiden mit Zugscherfestigkeiten von 10 - 14 MPa gut ab. Überraschenderweise erreichen die NIPUs auf unbehandeltem Aluminium ähnlich gute Ergebnisse wie Epoxid- oder silanmodifizierte Klebstoffe, ohne dabei ihre typischen Polyurethaneigenschaften zu verlieren, was in **Bild 5** zu sehen ist.

Bild 5 veranschaulicht, wie hybride NIPUs an ihre jeweiligen Anwendungen angepasst werden können. Das Spannungs-Dehnungsdiagramm zeigt, dass durch Erhöhung des NIPU-Anteils im Epoxid ein Übergang von einem spröden zu einem elastischen Verhalten mit einer Kaltverfestigung erreicht werden kann. **Tab. 2** zeigt die korrespondierenden Zugscherfestigkeiten. Besonders interessant ist, dass bei einem Verhältnis von Epoxid : NIPU von 78 : 22 die besten Zugscherfestigkeiten auf Holz erzielt werden, wobei etwa 80% des Holzes ausreißen. Die höchste Zugscherfestigkeit auf der Aluminiumlegierung EN AW-5754 wurde bei einem Verhältnis von Epoxid : NIPU von 55 : 45 mit $15,9 \pm 1,0$ MPa erreicht. Dieses Verhalten ist überraschend für eine klebstoffchemische Zusammensetzung, die auf Polyurethanen basiert. Der Klebstoff zeigt eine hohe Zähigkeit und weiter trägt das Epoxid zur Haftung auf Metallen bei, unterstützt durch die zusätzlichen Hydroxygruppen vom NIPU.

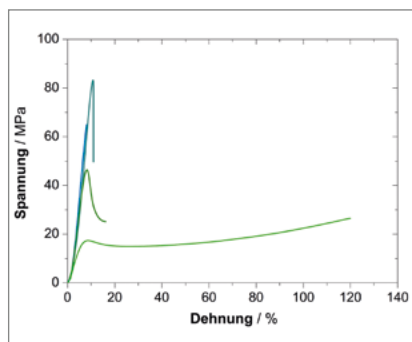


Bild 5: Das Spannungs-Dehnungsdiagramm zeigt einen Übergang von einem Epoxid- zu einem spröden und einem zähen hybriden NIPU-Klebstoff: Epoxid mit — 0% w/w, — 22% w/w, — 33% w/w und — 45% w/w NIPU-Anteil (Bild: Collano AG)

Herausforderung und Ausblick

Cyclische Carbonate zeigen generell eine niedrige Reaktivität, was die Effizienz während der Polyadditionsreaktionen beeinträchtigt und zu längeren Reaktionszeiten führt. Diese Verzögerungen können in industriellen Anwendungen problematisch sein, da sie die Verarbeitungsgeschwindigkeit dieser isocyanatfreien Klebstoffe und damit die Prozesskosten negativ beeinflussen. Ein geeigneter Katalysator könnte hier jedoch Abhilfe schaffen und ist immer noch Gegenstand der Entwicklung.

Anteil NIPU in Epoxid % w/w	Zugscherfestigkeit Buchenholz gehobelt MPa	Zugscherfestigkeit Aluminium EN AW-5754 unbehandelt MPa
00	11.3 ± 0.2	10.1 ± 0.4
22	13.3 ± 0.4	10.8 ± 0.9
33	12.9 ± 0.6	14.1 ± 0.5
45	10.2 ± 0.2	15.9 ± 1.0

Tab. 2: Zugscherfestigkeit der hybriden NIPU-Klebstoffe bei verschiedenen Epoxid:NIPU-Verhältnissen (Quelle: Collano AG)

Ein weiterer unerforschter Bereich ist die Langzeitstabilität der hybriden NIPU-Klebstoffe in der Anwendung. Alterungstests in Form von Klimawechsel- und Bewitterungstests müssen durchgeführt werden, um Daten zur Beständigkeit von verklebten Bauteilen zu erhalten.

Die zentrale Herausforderung bei der Herstellung von hybriden NIPU-Klebstoffen und bei ihren Anwendungen ist jedoch die begrenzte Verfügbarkeit von höherfunktionellen cyclischen Carbonaten. Während verschiedene Lieferanten monofunktionale Carbonate in großen Mengen bereitstellen, sind höherfunktionelle Carbonate kommerziell nicht verfügbar. Nur ein Lieferant produziert diese höherfunktionellen Carbonate, aber lediglich im Labormaßstab [11]. Diese begrenzte Verfügbarkeit schränkt die Skalierbarkeit und die wirtschaftliche Umsetzbarkeit erheblich ein. Der Erfolg des Projekts hängt daher maßgeblich von den Rohstofflieferanten ab.

Trotz der aktuellen Herausforderungen gibt es vielversprechende Perspektiven in der Entwicklung dieser hybriden, isocyanatfreien Polyurethanklebstoffe. Im akademischen Umfeld werden derzeit verschiedene Wege erforscht, um cyclische Carbonate aus alternativen Quellen herzustellen, wie Polyetherpolyole aus der Fermentation von Polysacchariden oder Lignine mit einer anschließenden Cycloaddition mit CO₂ [6, 12, 13]. Diese Forschungen zielen darauf ab, die Ressourceneffizienz zu steigern und die Verfügbarkeit höherfunktioneller Carbonate zu verbessern.

Anwendungsspektrum und Fazit

Die hybriden NIPUs zeigen ein breites Anwendungsspektrum bei strukturellen Verklebungen mit Holz, wobei Zugscherfestigkeiten von etwa 14 MPa erreicht werden. Anwendende solcher isocyanatfreien Klebstoffe würden im gewerblichen Bereich oder auf Baustellen im Hinblick auf den Gesundheitsschutz der Mitarbeitenden von der Abwesenheit der Isocyanate profitieren. Darüber hinaus haben die Untersuchungen

überraschende Eigenschaften von hybriden NIPUs aufgezeigt, insbesondere ihre ausgezeichnete Haftung auf unbehandelten Metalloberflächen und ihre strukturelle Leistungsfähigkeit. Erste Formulierungen erreichten Zugscherfestigkeiten von fast 16 MPa auf unbehandeltem Aluminium bei einer Presszeit von 12 h bei Raumtemperatur. Weitere Versuche zeigten, dass sogar höhere Zugscherfestigkeiten in Kombination mit einer Erhöhung der Zähigkeit der hybriden NIPUs in kürzeren Presszeiten erreicht werden können. Diese Entdeckung eröffnet neue Anwendungsfelder für Polyurethanklebstoffe in einem Bereich, in denen eine starke Metallhaftung entscheidend ist. Ein Beispiel hierfür ist der Verguss von Batterien in der Elektromobilität. Das erweiterte Adhäsionsspektrum der hybriden NIPUs ist auch für Laminierharze in Multimateriallaminaten, wie sie im Skibau verwendet werden, spannend.

Literatur

- [1] Otto Bayer, Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane); *Angewandte Chemie*, 59, Nr. 9, 257, 1947.
- [2] John O. Akindoyo et al., Polyurethane types, synthesis and applications – a review; *RSC Advances*, 6, 114453, 2016.
- [3] <https://plasticseurope.org/resources/market-data/>, 24.06.2024.
- [4] Michael Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; CRC Press, 2. Edition, 2012.
- [5] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R1149>, 24.06.2024.
- [6] Kamila Błażek et al., Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes - review; *Environmental Science and Technology*, 49, 1, 2019.
- [7] Piotr Stachak et al., Recent Advances in Fabrication of Non-Isocyanate Polyurethane-Based Composite Materials; *Materials*, 14, 3497, 2021.
- [8] Adrien Cornille et al., A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes; *European Polymer Journal*, 87, 535, 2017.
- [9] Jiexi Ke et al., Critical transformation of epoxy resin from brittleness to toughness by incorporating CO₂-sourced cyclic carbonate; *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 302, 2018.
- [10] Vincent Lutz et al., Patent WO2024165634A1: Verfahren zur Herstellung eines hybriden nicht-isocyanathaltigen Polyurethans.
- [11] <https://specificpolymers.com/product/polyethylene-glycol-%ce%b1%cf%89-biscyclocarbonate/>, 24.06.2024.
- [12] Qin Chen et al., Preparation of lignin/glycerol-based bis(cyclic carbonates) for the synthesis of polyurethanes; *Green Chemistry*, 9, 4546, 2015.
- [13] Kamila Błażek et al., Synthesis and structural characterization of bio-based bis(cyclic carbonate)s for the preparation of non-isocyanate polyurethanes; *Polymer Chemistry*, 12, 1643, 2021.