

Entwicklung biobasierter NIPU-Bindemittel für die Beschichtung von Holz

Development of bio-based NIPU binders for wood coatings

Projektleiter:
Project leader:
Dr. Andreas Fischer

Projektbearbeiter:
In-charge:
Tuong Linh Phan
(Bachelorarbeit)

Fördermittelgeber:
Co-funded by:
BMWK

Projekträger:
Project management:
EURONORM GmbH

Förderprogramm:
Funding programme:
INNO-KOM

Förderkennzeichen:
Funding code:
49MF210085

Laufzeit:
Term:
01.11.2021 – 30.04.2024

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Beschichtungssysteme auf Basis nachwachsender Rohstoffe (nawaRo) sind nach wie vor ein Nischenprodukt. Auf Basis schon vorhandener Forschungsergebnisse im Bereich isocyanatfreier Polyurethane (NIPU) aus nawaRo sollten in diesem Projekt Voraussetzungen geschaffen werden, die biobasierte Polyhydroxyurethan-Bindemittel (PHU) gegenüber herkömmlichen Polyurethanen (PU) wettbewerbsfähiger machen. Hierbei lag der Fokus auf Bindemitteln für Beschichtungen.

Auf nawaRo basierende Polyole, wie z. B. Glycerin, lassen sich mittels CO₂ oder Dimethylcarbonat (DMC) zu cyclischen Carbonaten (CC) umsetzen, wobei das CO₂ mindestens für die Lebensdauer der daraus gewonnenen Produkte nachhaltig fixiert bleibt. Diese Carbonate können über eine ringöffnende Polyaddition mit ebenso auf nawaRo basierenden Aminen zu Polyhydroxyurethanen umgesetzt werden. Auf Basis dieser Ausgangslage waren die Zielstellungen des FuE-Vorhabens die Entwicklung und Charakterisierung von Bindemitteln für Holzbeschichtungen auf Basis der im Vorläuferprojekt NIPUQUICK entwickelten Carbonate.

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

Coating systems based on renewable raw materials (RRM) are still a niche product. Based on existing research results in the field of isocyanate-free polyurethanes (NIPU) from RRM, this project should create conditions that make bio-based poly(hydroxy)urethane binders (PHU) more competitive compared to conventional polyurethanes (PU). The focus here was on binders for coatings.

Polyols based on renewable raw materials, such as glycerin, can be converted into cyclic carbonates (CC) using CO₂ or dimethyl carbonate (DMC), with the CO₂ remaining sustainably fixed for at least the lifespan of the products obtained from it. These carbonates can be converted into polyhydroxyurethanes via a ring-opening polyaddition with amines that are also based on RRM. Based on this starting point, the objectives of the R&D project were the development and characterisation of binders for wood coatings based on the carbonates developed in the predecessor project NIPUQUICK.



Abb. 1. Demonstratoren von Oberflächen mit isocyanatfreien Polyurethanen (NIPU) auf Buchenholz. Es handelt sich um Mischungen aus einem Carbonat (GDGC) und verschiedenen Aminen (P, PEI800/25k und I)

Fig. 1. Demonstrators of surfaces with isocyanate-free polyurethanes (NIPU) on beechwood. These are mixtures of a carbonate (GDGC) and various amines (P, PEI800/25k and I).

VORGEHENSWEISE

Die Vorgehensweise im Vorhaben gliederte sich in die Schritte Synthese, Charakterisierung und Applikation/Härtungsverhalten. Zur Entwicklung von NIPU-Bindemitteln wurden zunächst nasschemische Synthesen im Labormaßstab durchgeführt, hierbei war das Ziel multifunktionelle cyclische Carbonate und NIPU-Präpolymere darzustellen. Alle niedermolekularen Syntheseprodukte wurden strukturchemisch mittels Kernspinresonanzspektroskopie und Infrarotspektroskopie sowie die Präpolymere zusätzlich auch mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Anschließend wurden einfache Formulierungen hergestellt (i. d. R. 2K-Bindemittel in einem Lösungsmittel) und diese auf Glas oder Holz appliziert. Das Härungsverhalten wurde untersucht und anschließend insbesondere die Klebrigkeit dieser Oberflächen bewertet. Nach einigen Optimierungen der Komponenten und Bindemittelformulierungen wurden mit den bis dahin ausgearbeiteten Vorzugsvarianten Demonstratoren auf Holz hergestellt.

APPROACH

The approach taken in the project was divided into the steps of synthesis, characterisation and application/curing behaviour. To develop NIPU binders, wet-chemical syntheses were first carried out on a laboratory scale with the aim of producing multifunctional cyclic carbonates and NIPU prepolymers. All low-molecular synthesis products were characterised in terms of their structural chemistry using nuclear magnetic resonance spectroscopy and infrared spectroscopy, while the prepolymers were also characterised using gel permeation chromatography. Subsequently, simple formulations were produced (usually 2C binders in a solvent) and applied to glass or wood. The curing behaviour was investigated and then the stickiness of these surfaces in particular was evaluated. After some optimisation of the components and binder formulations, demonstrators were produced on wood using the preferred variants developed so far.

ERGEBNISSE

Auf Basis von Glycerin konnten wasserlösliche cyclische Carbonate entwickelt werden, die sich in Kombination mit polymeren Aminen wie Polylysin und Polyethylenimininen als schichtbildende Bindemittel verwenden lassen. Über die geplanten Eigenschaften der Schichtbildung hinaus ließen sich insbesondere Systeme entwickeln, die ohne organische Lösemittel auskommen. Somit werden also sowohl biobasierte als auch wässrige Anwendungsbereiche über die hier entwickelten NIPU zugänglich. Die für aliphatische Polyurethane typische Weichheit konnte auch beobachtet werden, wobei über zusätzliche alternative Bindemittelkomponenten ein höherer Vernetzungsgrad und somit eine höhere Härte als bislang beobachtet denkbar sind. Die im vorliegenden Vorhaben ausgearbeiteten Vorzugsvarianten (2K-Bindemittel-Formulierungen) stellen eine valide Basis für die Entwicklung von NIPU-Beschichtungsformulierungen dar. Da insbesondere wässrige Systeme gute Ergebnisse lieferten, wurde der Fokus im vorliegenden Vorhaben und allen darauffolgenden Arbeiten hierauf verlagert. Mit den hier entwickelten „Basis-Bindemitteln“ war es möglich, auf Buchenholzprüfkörpern trockene Filme zu erzeugen. Somit können in folgenden Arbeiten mit den Basis-Bindemitteln (Abb. 1) Farben bzw. Lasuren und Lacke für verschiedene Anwendungsbereiche entwickelt werden.

RESULTS

Water-soluble cyclic carbonates based on glycerol were developed, which can be used as layer-forming binders in combination with polymeric amines such as polylysine and polyethylenimines. In addition to the planned properties of layer formation, it was possible to develop systems that do not require organic solvents. Thus, both bio-based and aqueous application areas are accessible via the NIPUs developed here. The softness typical of aliphatic polyurethanes was also observed, although a higher degree of cross-linking and thus a higher hardness than previously observed are conceivable via additional alternative binder components. The preferred variants developed in the present project (2C binder formulations) represent a valid basis for the development of NIPU coating formulations. Since aqueous systems in particular delivered good results, the focus of the present project and all subsequent work was shifted to this. With the ‘basic binders’ developed here, it was possible to produce dry films on beech wood test specimens. Thus, in subsequent work with the basic binders (Fig. 1), paints, glazes and varnishes can be developed for various fields of application.

AUSBLICK

Die Pendelhärten der bisher erhaltenen Vorzugsvarianten lagen im Bereich von 40 - 55, was den weiteren Fokus der Entwicklungsarbeiten auf die Erhöhung der Funktionsdichte im Bindemittel legt. Durch eine hinreichende Funktionsdichte bzw. Vernetzung bilden sich härtere Schichten aus, die einen breiteren Anwendungsbereich erschließen würden (z. B. Fußböden, Möbel). Hierzu werden in einem aktuell laufenden Vorhaben biobasierte Amine entwickelt, die sich besonders dicht mit cyclischen Carbonaten vernetzen lassen.

OUTLOOK

The pendulum hardnesses of the preferred variants obtained so far were in the range of 40-55, which means that the further focus of the development work is on increasing the functional density in the binder. With a sufficient functional density or cross-linking, harder layers are formed, which would open up a broader range of applications (e.g., floors, furniture). To this end, bio-based amines are being developed in a current project that can be cross-linked particularly densely with cyclic carbonates.