

Entwicklung von isocyanatfreien PU-Tränkharnzen für Dekorpapiere

Development of Isocyanate-Free PU Impregnation Resins for Decorative Papers

Projektleiter:**Project leader:**

Dr. Andreas Fischer

Projektbearbeiter:**In-charge:**

Dr. Andreas Fischer

Projektpartner:**Project partners:**

vertraulich

Fördermittelgeber:**Co-funded by:**

BMWE

Projekträger:**Project management:**

EURONORM GmbH

Förderprogramm:**Funding programme:**

INNO-KOM

Förderkennzeichen:**Funding code:**

9MF220212

Laufzeit:**Term:**

01.05.2023 - 31.10.2025

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Laminatfußböden, Möbel- und Innenausbau-elemente basieren heute überwiegend auf mit Harzen imprägnierten Dekorpapieren, die mit Holzwerkstoffträgern verpresst werden. Standard sind nach wie vor Melamin- und Harnstoff-Formaldehydharze: technisch bewährt und kostengünstig, aber mit Nachteilen bei Emissionen, CO₂-Bilanz und Rohstoffbasis. Gleichzeitig wächst der Wunsch, auf isocyanathaltige Bindemittel zu verzichten und damit sowohl Arbeitsplatzgrenzwerte als auch regulatorische Risiken zu reduzieren. Vor diesem Hintergrund zielte das Projekt „BioHarz“ auf die Entwicklung formaldehydfreier, isocyanatfreier und weitgehend biobasierter Tränkharnze für Dekorpapiere, die sich in bestehende Tränk- und Pressprozesse integrieren lassen und mittelfristig klassische Aminoplastharze ergänzen oder ersetzen können.

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

Laminate flooring, furniture and interior fit-out elements are still predominantly based on decorative papers impregnated with resins and pressed together with wood-based substrates. Melamine and urea-formaldehyde resins remain the standard: technically proven and cost-effective, but associated with disadvantages in terms of emissions, CO₂ balance and raw material base. At the same time, there is a growing desire to avoid isocyanate-containing binders and thus reduce both occupational exposure limits and regulatory risks. Against this background, the "BioHarz" project aimed to develop formaldehyde-free, isocyanate-free and largely bio-based impregnation resins for decorative papers that can be integrated into existing impregnation and pressing processes and that may, in the medium term, complement or replace conventional aminoplast resins.

VORGEHENSWEISE

Ausgangspunkt waren Vorarbeiten zur Chemie von Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPU) bzw. Poly(hydroxy)urethanen (PHU). Im Projekt wurden geeignete cyclische Carbonate und aminfunktionelle Komponenten ausgewählt, die ganz oder überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen stammen. Diese Bausteine wurden mittels Infrarotspektroskopie, thermischer Analytik und einfachen Löslichkeitsversuchen charakterisiert, um Reaktivität, Verarbeitungsverhalten und

APPROACH

The work was based on previous studies on the chemistry of non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) and poly(hydroxy)urethanes (PHUs). Within the project, suitable cyclic carbonates and amine-functional components were selected that are derived entirely or predominantly from renewable raw materials. These building blocks were characterised by infrared spectroscopy, thermal analysis and simple solubility tests in order to assess reactivity, processing behaviour and

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Eignung für wässrige Systeme abzuschätzen. Parallel wurden Formulierungsfenster für Feststoffgehalt und Viskosität definiert, die eine Verarbeitung an Labor-Tränkanlagen ermöglichen und zugleich mit typischen Prozessparametern der Dekorpapierimprägnierung kompatibel sind.

Darauf aufbauend entstanden zweikomponentige, wässrige NIPU- bzw. PHU-Tränkharsysteme mit Feststoffgehalten im Bereich von 50 – 100 Gew.-%. In systematischen Screening-Reihen wurden zahlreiche Kombinationen von Carbonat- und Aminkomponenten variiert. Bewertet wurden Mischungsstabilität, Viskosität, Topfzeit sowie der Filmaufbau nach der Härtung. Die Reaktion wurde über den Abbau der Carbonatbanden und das Entstehen charakteristischer Urethan- und Hydroxysignale im FT-IR verfolgt. So konnten Varianten identifiziert werden, bei denen die Carbonatfunktionen weitgehend umgesetzt sind, mechanisch tragfähige, klebfreie Filme entstehen und kein deutlicher Überschuss freier Aminfunktionen verbleibt. Ergänzend lieferten einfache mechanische Prüfungen wie Gitterschnitt und Kratztests erste Hinweise auf die Gebrauchstauglichkeit der Beschichtungen.

ERGEBNISSE

Die vielversprechendsten Formulierungen wurden an einer Labor-Tränkanlage auf Dekorpapiere appliziert und mit Holzwerkstoffträgern verpresst. Die so hergestellten Laminataufbauten wurden hinsichtlich Durchtränkung, Oberflächenbild,

suitability for aqueous systems. In parallel, formulation windows for solids content and viscosity were defined that enable processing on laboratory impregnation lines while remaining compatible with typical process parameters for decorative paper impregnation.

On this basis, two-component, aqueous NIPU and PHU impregnation resin systems with solids contents in the range of 50 – 100 wt% were developed. In systematic screening studies, numerous combinations of carbonate and amine components were varied. Mixture stability, viscosity, pot life and film formation after curing were evaluated. The reaction was monitored by the decrease of the carbonate bands and the appearance of characteristic urethane and hydroxyl signals in the FTIR spectra. In this way, variants were identified in which the carbonate functionalities were largely converted, mechanically stable and tack-free films were formed, and no marked excess of free amine functionalities remained. In addition, simple mechanical tests such as cross-cut tests and scratch tests provided initial indications of the service suitability of the coatings.

RESULTS AND OUTLOOK

The most promising formulations were applied to decorative papers on a laboratory impregnation line and pressed with wood-based substrates. The laminate assemblies produced in this way were examined with regard to impregnation quality, surface appearance, tensile adhesion strength and basic swelling behaviour. Several systems

Haftzugfestigkeit und einfachem Quellverhalten geprüft. Mehrere Systeme zeigten laminattypische Schichtaufbauten mit homogener Oberfläche und tragfähiger Haftung im Bereich etablierter Referenzen. Auffällig sind Varianten, die farblose, homogene Beschichtungen liefern und gleichzeitig einen sehr hohen Biobasisgrad erreichen. Das in Abbildung 1 gezeigte Laminat illustriert ein Beispiel, bei dem ein vollständig biobasiertes NIPU- bzw. PHU-System farblos appliziert wurde und die Dekorstruktur unverfälscht sichtbar bleibt; Glanzgrad und Farbwiedergabe sind mit konventionellen Referenzsystemen vergleichbar.

Für ausgewählte Carbonat- und Aminkomponenten wurden die Synthesen von Laboransätzen auf einen Mini-Pilotreaktor mit 10 Liter Volumen skaliert, um Kilogramm-Mengen an Harzkomponenten bereitzustellen. Daraus formulierte Tränkharze wurden unter industrienahen Bedingungen erprobt. Die Ergebnisse bestätigen grundsätzlich die Praxistauglichkeit der NIPU- bzw. PHU-Systeme, verweisen aber auch auf weiteren Optimierungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Wasserbeständigkeit, Langzeitverhalten und die Feinabstimmung des Prozessfensters für spezifische Dekorpapiere und Anlagenkonfigurationen. Die im Projekt erarbeiteten Erkenntnisse zu Reaktivität, Formulierbarkeit und Applikationsverhalten fließen bereits in Folgeprojekte ein, die das Ziel haben, die Systeme schrittweise an marktfähige Leistungsprofile heranzuführen. Insgesamt zeigt das Vorhaben, dass formaldehyd- und isocyanatfreie, weitgehend biobasierte Tränkharze für Dekor-

showed laminate-typical layer structures with a homogeneous surface and load-bearing adhesion within the range of established references. Particularly notable were variants that provided colourless, homogeneous coatings while at the same time achieving a very high bio-based content. The laminate shown in Figure 1 illustrates an example in which a fully bio-based NIPU or PHU system was applied colourlessly and the decorative pattern remained visible without distortion; gloss level and colour reproduction were comparable to those of conventional reference systems.

For selected carbonate and amine components, the syntheses were scaled up from laboratory batches to a mini-pilot reactor with a volume of 10 litres in order to provide kilogram-scale quantities of resin components. Impregnation resins formulated from these materials were tested under near-industrial conditions. The results generally confirm the practical suitability of the NIPU and PHU systems, but also point to a further need for optimisation, particularly with regard to water resistance, long-term behaviour and fine-tuning of the process window for specific decorative papers and plant configurations. The findings on reactivity, formulatability and application behaviour developed in the project are already being incorporated into follow-up projects aimed at gradually bringing the systems closer to market-ready performance profiles. Overall, the project demonstrates that formaldehyde-free, isocyanate-free and largely bio-based impregnation resins for decorative papers are technically feasible

papiere technisch realisierbar sind und sich in bestehende Prozessketten der Laminat- und Holzwerkstoffindustrie integrieren lassen.

and can be integrated into existing process chains in the laminate and wood-based materials industry.



Abb. 1: Mit farblosem NIPU getränktes Dekorpapier auf MDF

Fig. 1: Decorative paper impregnated with colorless NIPU on MDF