

Flammhemmende PUR-Bindemittel für Klarlackanwendungen

Flame-retardant PUR binders for clearcoat applications

Projektleiter

Project leader:

Dr. Andreas Fischer

Fördermittelgeber

Co-funded by:

BMWK (INNO-KOM)

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Auf Polyurethanbindemitteln basierende (reaktiv-)flammhemmende Beschichtungen weisen im Falle hochglänzender und transparenter Holzbeschichtungen häufig Trübungen, Verfärbungen oder Glanzverlust auf oder sind nicht ausreichend geschützt. Dies kann ein Ausschlusskriterium für einige dieser Produkte darstellen. Aufgrund der Verbote klassischer halogenhaltiger Flammenschutzmittel (FSM) besteht ein Bedarf an alternativen in situ wirkenden halogenfreien FSM, um auch weiterhin den hohen Anforderungen an den Flammenschutz von Produkten im Innenbereich genügen zu können.

Ziel des Projektes war die Entwicklung von (a) flammhemmenden Si-/N-haltigen Bindemittelkomponenten (insb. Polyole) für (b) neue, schwer entflammbare transparente 2K-PUR-Beschichtungssysteme sowie von Technologien/Synthesevorschriften zur (c) Darstellung der Bindemittel(-Komponenten) und (d) deren Formulierung in Beschichtungssystemen sowie der Applikation und Härtung dieser Systeme.

Die mit neuartigen FSM ausgestatteten Beschichtungen sollten vollständig aushärten, ohne dass eine Trübung oder Verfärbung der Beschichtung auftritt, und über ein verbessertes thermisches Verhalten verfügen. Dies sollte durch einen höheren Rückstand in thermogravimetrischen Untersuchungen (TGA) sowie eine geringere Wärmefreisetzungsrate in Brandversuchen nach ISO 5660-1 im Vergleich zu unbehandelten Referenzen nachgewiesen werden.

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

In the case of high-gloss and transparent wood coatings, (reactively) flame-retardant coatings based on polyurethane binders often show haze, discolouration or loss in gloss. This may become an exclusion criterion for some of these products. Due to the bans on classic halogen-containing flame retardants (FR), there is a need for alternative halogen-free flame retardants acting in situ in order to continue to meet the high flame retardancy requirements for interior products.

The objective of the project was to develop (a) flame-retardant Si/N-containing bonding-agent components (especially polyols) for (b) novel, hardly flammable transparent 2C-PUR coating systems including technologies/synthesis regulations for (c) the presentation of bonding-agents (or components thereof) and (d) their formulation in coating systems as well as the application and curing of these systems.

The coatings equipped with novel flame retardants are expected to cure completely without any clouding or discolouring of the coating and be of enhanced thermal behaviour. This should be proved by a higher residue in thermogravimetric analysis (TGA) as well as a lower heat release rate in fire tests acc. to ISO 5660-1 compared to untreated references.

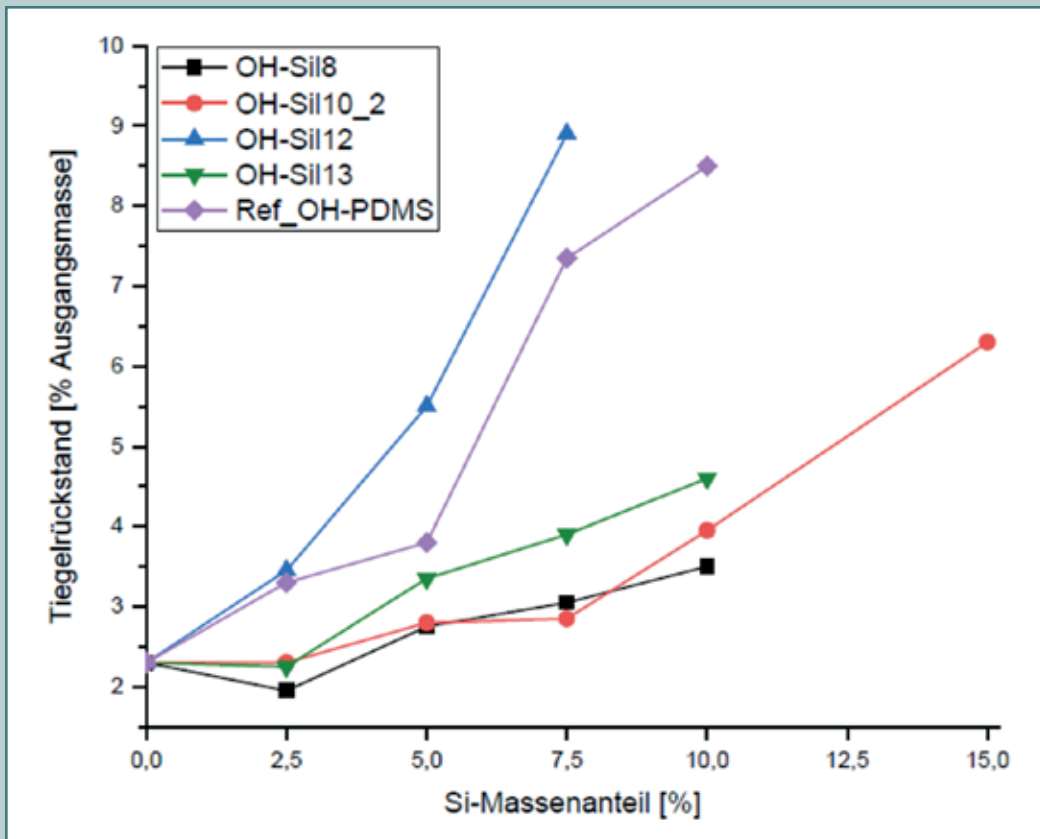


Abb. 1: Tiegelrückstand nach thermischem Abbau in Abhängigkeit vom Si-Massenanteil

Fig. 1: Crucible residue after thermal degradation as a function of the Si mass fraction

VORGEHENSWEISE

Zu Beginn des Vorhabens wurden Referenzsysteme (Klarlacke) charakterisiert und Eigenschaftsprofile ausgearbeitet. Die geplanten Synthesen einer großen Menge an Si-Polyolen führten anfangs zur umfangreichen Bildung von Nebenprodukten, konnten jedoch im Verlauf des Vorhabens erfolgreich realisiert werden. Hierzu mussten sehr umfangreiche Entwicklungsarbeiten durchgeführt werden: es wurden fünf verschiedene Syntheserouten untersucht, jeweils mit aufwändigen Optimierungen bzgl. Edukten, Katalysatoren und Reaktionsparametern, sowie Arbeiten zur Reinigung und Charakterisierung der dabei erhaltenen Produktgemische. Vier dieser Synthesewege führten zu einer hohen Anzahl von Nebenprodukten, sodass sie sich nicht für die weiteren Arbeiten eigneten (ökonomisch nicht rele-

APPROACH

At the start of the project, referential systems (clearcoats) were characterised, and property profiles drafted. The syntheses planned for a large amount of Si polyols initially led to the extensive generation of side products but could be accomplished in the course of the project. This required to perform extensive development work: five different synthetic routes were investigated, each of them involving elaborate optimisations regarding educts, catalysts and reaction parameters, and works on the purification and characterisation of the product mixtures obtained thereby. Four of these synthesis routes yielded a high quantity of side products, so that they were not suitable for the follow-up work (economically irrelevant). Eventually, a synthesis process could be developed that paved the way to

vant). Letztlich konnte ein Syntheseprozess entwickelt werden, der zu den gewünschten Zielverbindungen in hinreichender Ausbeute und hoher Reinheit führte. Das Ziel war die Darstellung zweifach H-terminierter Polydimethylsiloxane (PDMS), die mittels weiterer Synthesen in Diole der generellen Struktur $\text{OH}-\text{C}^{\prime}-\text{Si}^{\prime}_x-\text{C}^{\prime}-\text{OH}$ umgesetzt werden konnten.

Diese Si-Polyole sind aufgrund der Si- C^{\prime} -OH Bindungen stabiler als herkömmliche Si-OH Polyole und eigneten sich zur Reaktivmodifizierung von transparenten/farblosen PUR-Beschichtungen. Es wurden fünf Klarlacksysteme mittels der dargestellten Si-Polyole formuliert und zunächst mittels TGA charakterisiert (Abb. 1).

ERGEBNISSE

Es wurde ersichtlich, dass strukturell unterschiedliche Siliziumverbindungen unterschiedlich effizient in Bezug auf die flammhemmende Wirkung sind, dass aber für alle Systeme ein steigender Siliziumgehalt mit einem steigenden Verbrennungsrückstand einhergeht. Diese, mittels TGA erhaltenen Ergebnisse wurden anhand eines Brandversuches überprüft. Dafür wurden die bis dahin erfolgreichsten Formulierungen auf Aluminiumträgern appliziert, gehärtet und in einer Brandprüfung nach ISO 5660-1 im Cone-Kalorimeter eingesetzt. In Tab. 1 werden die Ergebnisse der Prüfungen zusammengefasst. Zusammenfassend kann berichtet werden, dass sich die dargestellten Si-Polyole zur Formulierung transparenter PUR-Klarlacke eignen. Mit zwei der entwickelten Verbindungen wurde ein deutlich verbesserter Flamschutz der damit hergestellten Be-

the targeted compounds desired with sufficient yield and of a high degree of purity. The goal was to represent doubly H-terminated polydimethylsiloxanes (PDMS), which permitted conversion into diols by means of further syntheses of the general structure of $\text{OH}-\text{C}^{\prime}-\text{Si}^{\prime}_x-\text{C}^{\prime}-\text{OH}$.

Due to the Si- C^{\prime} -OH bonds, these Si polyols are more stable than conventional Si-OH polyols and suggested themselves for the reactive modification of transparent/colourless PUR coatings. Five clearcoat systems were formulated using the presented Si polyols and initially characterised by TGA (Fig. 1).

RESULTS

It became evident that structurally varied silicon compounds differ in efficiency in terms of the flame-retardant effect, but that for all systems an increasing silicon content is linked to an increasing combustion residue. These results, obtained by means of TGA, were verified by means of a fire test. For that purpose, the most successful formulations so far were applied to aluminium substrates, cured and used in a fire test according to ISO 5660-1 in the cone calorimeter. Tab. 1 shows a summary of the test results.

In a nutshell, it can be stated that the presented Si polyols are well suited to formulate transparent PUR clearcoats. Coating produced with two of the developed compounds yielded significantly improved flame retardancy, which could be demonstrated by means of both TGA and cone calorimetry. These investigations show the potential of silicon-containing structures in polyols with regard to improved flame retardancy in transparent PU coatings.

Probe	Si-Gehalt [%]	massenbezogene...		
		Wärmefreisetzungsrate [kW/(g*m ²)]	Gesamtwärmefreisetzung [MJ/(g*m ²)]	Gesamtrauchentwicklung [m ² /g]
Si-frei	0	1563,1	207,9	146,0
OH-Sil10_2	2,5	318,1	65,2	131,7
	7,5	708,3	99,6	190,8
OH-Sil12	2,5	281,1	61,5	222,1
	7,5	381,2	72,6	160,6
OH-Sil13	2,5	1046,2	158,6	151,7
	7,5	3277,4	428,1	148,0
Ref_OH-PDMS (Mw 1000)	2,5	623,5	90,9	123,5
	7,5	1794,7	219,4	128,1

Tab. 1: Kalorimetrische Messwerte verschiedener Si-modifizierter Klarlacke (ISO 5660-1)

Tab. 1: Calorimetric measurements of various Si-modified clearcoats (ISO 5660-1)

schichtung erreicht, was sowohl mittels TGA als auch mittels Cone-Kalorimetrie nachgewiesen werden konnte. Diese Untersuchungen zeigen das Potenzial siliziumhaltiger Strukturen in Polyolen hinsichtlich verbesserter FlammSchutzwirkung in transparenten PU-Beschichtungen.