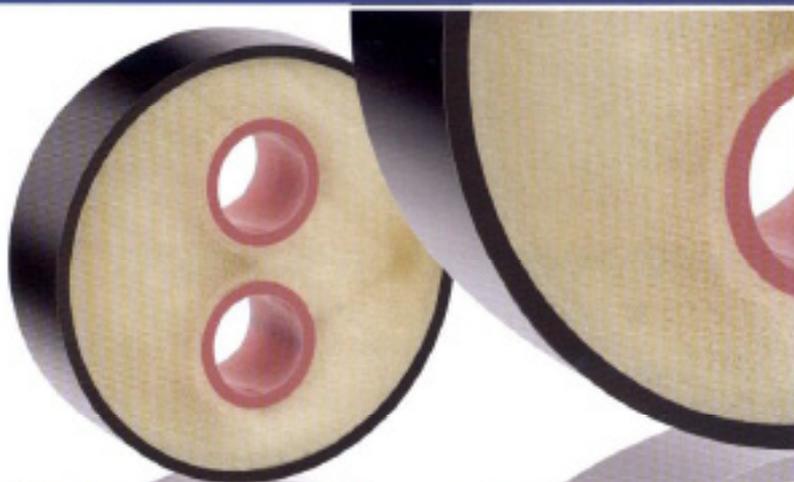


FAPU

March
2010

EUROPEAN POLYURETHANE JOURNAL

POLYUREA-WELT



German Issue

Russian Issue

FAPU

FACHMAGAZIN FÜR DIE
POLYURETHANINDUSTRIE

FAPU

ФАПУ – ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ
БЮЛЛЕТЕНЬ

KP VERLAG
ISSN 1867-3503

Neben der Inbetriebnahme des Entspannungsaggregats wird außerdem in einem weiteren Arbeitsschwerpunkt das Lösungsverhalten verschiedener Treibgase in typischen Hart- und Weichschaumsystemen untersucht, in dem mittels einer Hochdrucksorptionswaage das Sorptions- und Desorptionsverhalten der Gase in den flüssigen Ausgangskomponenten des Schaumsystems bestimmt werden. Die Hochdrucksorptionswaage des IKV enthält dabei eine Messzelle, in der verschiedene prozessrelevante Gasdrücke und Temperaturen untersucht werden können (Bild 4).

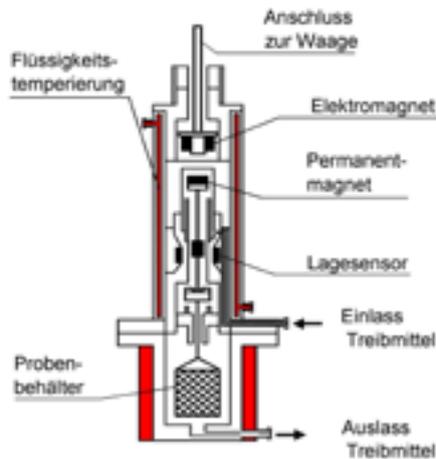


Bild 4: Prinzip der Hochdrucksorptionswaage

Aktuell wird die Löslichkeit von technischen Gasen wie CO₂ in den einzelnen PUR Rohstoffen untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse über das Lösungsverhalten können anschließend für die Inbetriebnahme des Entspannungsaggregats genutzt werden. Weiterhin soll das Lösungsverhalten der erwähnten Nukleierungsmittel ermittelt werden.

Abschließend erfolgen eine Analyse und eine Charakterisierung der mikrozellularen PUR-Reaktionsschäume mit geringer Dichte, die mit der neuen Technologie hergestellt werden, hinsichtlich der Parameter Dichte, Zellgröße und -verteilung sowie den thermischen und mechanischen Eigenschaften (z. B. Wärmeleitfähigkeit, Druckfestigkeit, Stauchhärte). Anhand dieser Ergebnisse wird eine Einordnung der neuen Schäumtechnologie im Vergleich zu bestehenden Verfahren ermöglicht.

Thermoaktivierte 2 Komponenten Polyurethan-Klebstoffe zur Darstellung langer offene Zeiten und kurzer Preßzyklen.

Dr. Jörn Küster, Klebchemie M.G.Becker GmbH & CO.KG, Weingarten

Zwei-Komponenten Polyurethan-Klebstoffe sind bekannt für ihre herausragenden Eigenschaften, wie hohe Endfestigkeiten, exzellente Adhäsion zu sehr vielen Substraten, gute Applikationseigenschaften und ihre sehr große Variabilität in den Reaktionseigen-

Fazit

Die neuartige Technologie, die im Rahmen dieses Projekts entwickelt wird, bietet dem Anwender neue Möglichkeiten, PUR Schäume und insbesondere PIR Schäume mit optimierten Eigenschaften herzustellen. Durch die Entkopplung des Schäumprozesses von der Polymerbildungsreaktion erhält man eine deutlich größere Gestaltungsfreiheit bei der Einstellung der Zellstruktur, wodurch die gewünschten mechanischen Schaumeigenschaften trotz der vielfach angestrebten minimalen Dichten erreicht werden können. Die entwickelte Apparatur ist unabhängig vom Mischkopftyp und von der verwendeten Schäumform, wodurch sie universell einsetzbar ist und eine Maschine ohne großen Aufwand mit der neuen Technologie ausgerüstet werden kann.

Dank

Das Forschungsvorhaben 15807N der Forschungsvereinigung Kunststoffverarbeitung wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung“ (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Beiden Institutionen gilt unser ausdrücklicher Dank.

Autorenhinweis

Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen, Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Walter Michaeli, Dipl.-Ing. Oliver Grönlund (Abteilungsleiter Spritzgießen/PUR-Technologie), Dipl.-Ing. Florian Meyer, Dipl.-Ing. Simon Latz

Literatur

- [BS98] BRÜNINGHAUS, V. SULZBACH, H.-M.: Neue verfahrenstechnische Lösung zur Rohdichtereduktion von Weichschäumen. *Kunststoffberater* (1998) 43 (10), S. 34 – 40
- [Lep93] LEPKES R.: *Polyurethan – Werkstoff mit vielen Gesichtern*. Landsberg/Lech, Verlag Moderne Industrie, 1993
- [Sch08] SCHLOZ, DR. H.W.P.: Entwicklung der Märkte für Schaumkunststoffe. In: *Tagungsband 21. Fachtagung Schaumkunststoffe, 18.-19.11.2008, Fachverband für Schaumkunststoffe und Polyurethane e.V., Würzburg*
- [Uhl98] UHLIG, K.: *Polyurethan Taschenbuch*. München, Wien, Carl Hanser Verlag, 1998
- [Van07] VANACKER, P.: *Weltmarkt der Kunststoffe: Polyurethane (PUR). Weltweiter Verbrauch steigt. Kunststoffe* 97 (2007) 10, S. 142-148

schaften und Produkteigenschaften wie Härte, Elastizität, Schrumpf und Wärmebeständigkeit. Die stöchiometrische Vermischung von A und B Komponente garantiert bei 2-Komponenten PU die sichere Aushärtung und Darstellung der Materialeigenschaften der Kleb-

stoffe, was insbesondere für die hohe Güte und Lebensdauer der Klebefuge in der konstruktiven Verklebungstechnik essentiell ist.

Bei diesem Vorgang werden die Reaktionspartner von A-Komponente (Polyol-Mischung incl. Additiven und Katalysatoren) und B-Komponente (Isocyanat) in engen Kontakt gebracht und durch die in der Polyolkomponente enthaltene Katalysatormischung die Reaktion gestartet. Hierbei ist die Einhaltung der Prozessparameter wie Mischverhältnis, Materialtemperatur, Mischdruck sowie Durchflussrate sehr wichtig. Um eine gleichbleibende Qualität der Klebefuge zu gewährleisten wird dabei meist auf automatische Misch- und Dosiersysteme zurückgegriffen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die damit verbundene Presszeit werden durch die Art der Katalyse und die Konzentration des Katalysatorgemisches bestimmt. Hierbei ist als Faustregel zu beachten, dass eine lange Topfzeit auch eine lange Aushärtezeit erfordert. Diese kann verkürzt werden, indem nach dem Fügen die Temperatur der Klebefuge erhöht wird. Dabei ergibt sich nach der bekannten Arrhenius-Gleichung überschlägig eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Materialtemperatur um 10°C. Diesem Verfahren sind allerdings Grenzen gesetzt. Gerade im Bereich von Sandwichverklebungen mit den zum Teil sehr differenzierten Kernmaterialien, Deckschichten und Verstärkungselementen sind oft lange offene Zeiten in Kombination mit kurzen Presszyklen gewünscht, um so die geforderten Produktivitäten darzustellen. Dies gilt insbesondere bei der Produktion von Fassadenelementen, wo eine hohe initiale Festigkeit zur Vermeidung einer anfänglichen Schädigung der Klebefuge und zur sicheren Handhabung der produzierten Elemente gefordert ist.

Zusammengefasst ergeben sich die Forderungen nach:

- Langen offenen Zeiten
 - kurzen Presszyklen
 - hoher initieller Festigkeit
- und damit nach hoher Produktivität.

Diese Aufgabenstellung kann oft (in Abhängigkeit der Werkstoffe und deren thermischen Ausdehnungsverhaltens) durch ein maßgeschneidertes thermoaktivierbares Katalyse-Paket gelöst werden. Im Gegensatz zur herkömmlichen Katalyse ist ein thermoaktivierbarer Katalysator chemisch geblockt und damit bei Raumtemperatur nicht direkt für die Katalyse nutzbar. Zur Entblockung muss eine Minimaltemperatur (ähnlich einer Aktivierungstemperatur) überschritten werden. Hierbei wird das chemische Gleichgewicht auf die rechte Seite des Gleichgewichts verschoben und der eigentliche Polyurethan-Katalysator wird freigesetzt.

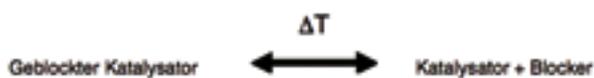


Bild 1: Thermisches Lösen der Katalysatorblockade

In der Praxis bedeutet dies, dass bei Raumtemperatur in der Reaktionsmischung die chemische Reaktion nur sehr langsam abläuft, da das Gleichgewicht zwischen geblocktem und freiem Katalysator weit auf der Seite der Blockung liegt. Allerdings ist im chemischen Gleichgewicht immer ein geringer Teil freier Katalysator vorhanden, so dass letztendlich auch hier die Reaktion langsam abläuft und die offene Zeit dadurch begrenzt wird.

Wird die 2-K-PU Reaktionsmischung nach Applikation zum Beispiel als Kleberaube und erfolgter Fügung der Substrate erhitzt, also die Aktivierungstemperatur meist 60-80°C überschritten, wird der Katalysator schlagartig freigesetzt und kann so die Reaktion starten.

Die freigesetzte Reaktionswärme tut dann das übrige und erhöht die Temperatur der Klebefuge weiter, was die Freisetzung des Katalysator aus dem geblockten Zustand weiter beschleunigt. Dadurch können Presszeiten von 3 min bis 6 min realisiert werden. In Abbildung 2 ist der Reaktionsablauf eines Thermischaktivierten Systems im Vergleich zu einem Standard-2K-PU-System dargestellt.

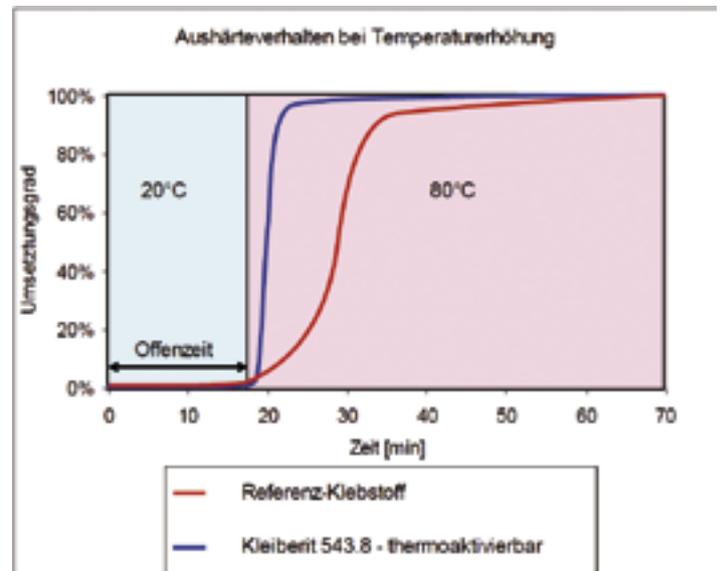


Bild 2: Aushärteverhalten bei Warmhärtung von Kleberit 543.8 (thermoaktivierbar) im Vergleich zu Referenzprodukt

Typischerweise werden thermoaktivierte Klebstoffe bei Verklebungen von Materialien mit ähnlichem Ausdehnungskoeffizienten verwendet. Dies verhindert das Entstehen von hohen Schubspannungen in der Klebschicht während der Aushärtung; so zum Beispiel bei der Verklebung von Aluminiumwaben mit Aluminiumdeckschichten oder keramischen Werkstoffen untereinander. Die thermoaktivierbaren 2-Komponenten-PU-Klebstoffe sind mit einem breiten Eigenschaftsprofil formulierbar was sowohl die Verarbeitungseigenschaften wie Viskosität, Fließverhalten und Schäumgrad als auch die Materialeigenschaften wie Härte und Elastizität betrifft.

Als Besonderheit sind die thixotrop eingestellten Typen zu erwähnen, die insbesondere bei langen offenen Zeiten eine standfeste Raupe ermöglichen, die dann unter Temperaturerhöhung niederviskos wird und so die notwendige Fließfähigkeit und Benetzungsfähigkeit ermöglicht. Diese Klebstoffe sind sowohl kompakt als auch zellig einstellbar. Insbesondere die zelligen Varianten ermöglichen so die ökonomische Überbrückung von Fügepartitoleranzen.

Besonders erfolgreich haben sich aktuell die thermoaktivierten 2-Komponenten PU-Systeme bewährt, die es mit ihrem niedrigen PCS-Wert den Mineralwoll-Paneel-Herstellern ermöglichen, die neue A2-Klasse (EN 14509) zu erfüllen. Hier werden die Klebstoffe der PanelPUR A2@-Reihe thermoaktiviert eingestellt, um die diskontinuierliche Herstellung komplizierter Bauteile zu ermöglichen. Dies ermöglicht eine hohe Produktivität durch die Paarung einer langen offenen Zeit mit einem kurzen Presszyklus. Dabei tritt als zusätzlicher positiver Effekt auf, dass sich bei thermoaktivierter Einstellung die Standzeit der Misch- und Dosiereinrichtungen erheblich verlängert und die notwendigen Spül- und Reinigungszyklen verringert werden können. Nicht zuletzt spart dies hohe Kosten durch Reduktion des Einsatzes von teurem und unter Umständen auch umweltbelastenden Spül- und Reinigungsmitteln.

Für die Misch und Dosiertechnik kommen die in der Technik üblichen Misch- und Dosiersysteme sowohl im Hoch als auch

Niederdruckverfahren mit entweder statischem oder dynamischen Mischern zur Anwendung. Insbesondere für die Sandwichpaneelherstellung haben sich als Applikationstechnik Gießharken bzw. Gießbalken etabliert.

Bei thermoaktivierter Katalyse ergeben sich auch für die Düsen- und Sprühtechnik lange Mischkopf-Standzeiten. Highlight sind hier die thermisch aktivierten PanelPUR A2®-Varianten die trotz sehr hohem Füllgrad sehr niedrige Viskositäten besitzen und exzellent sprühbar sind. Insbesondere bei den thermisch aktivierten 2-Komponenten-PU-Systemen ist eine Kühlung der Mischaggregate sinnvoll um so die Temperaturerhöhung der Reaktionsmischung durch hohe Scherkräfte wieder zu kompensieren.

Auf Grund der Tatsache, dass auch thermisch aktivierte Systeme zum langsamen Abbinden in Toträumen der Misch- und Dosier-Aggregate neigen sind von Zeit zu Zeit vor allem im diskontinuierlichen Betrieb, Reinigungs- und Spülschüsse notwendig.

An einigen ausgewählten Beispielen sollen die Vorteile der thermoaktivierten Katalyse aufgeführt werden.

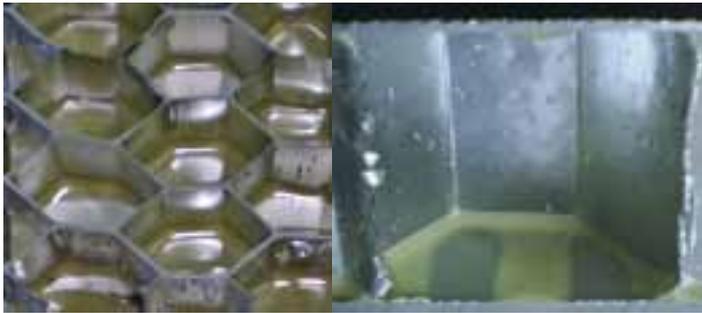


Bild 3: Aluminium-Waben-Sandwich mit Kleiberit 543.8; Benetzung der Waben durch Kapillarkräfte nach Thermoaktivierung

Der 2 K-PU-Klebstoff Kleiberit 543.8 wird in diesem Beispiel verwendet um Aluminium-Honeycomb mit Aluminiumdeckschichten zu verkleben.

Der gemischte Kleiberit 543.8 wird dabei als Klebstoffraupe auf die Aluminiumdeckschicht aufgebracht. Der Klebstoff ist für das Klima in tropischen Zonen entwickelt und hat selbst bei 35 °C 90 % r.H. eine offene Zeit von ca. 15 min. Der Klebstoff ist leicht thixotropiert und tropft auch über Kopf nicht ab. Wird der Klebstoff innerhalb der offenen Zeit erwärmt ist er sehr gut fließfähig und zieht sich auf Grund der Kapillarkräfte in den Wabensteg und bildet dort einen Meniskus. Nach einer Presszeit von ca. 5 min bei 70°C (in der Klebstoff-fuge) ist die Fuge belastbar und das Sandwichbauteil kann der Presse entnommen werden. Die Endaushärtung ist dann nach ca. 24 h bei Raumtemperatur erfolgt. (vgl. Bild 3)



Bild 4: Swisscell-Waben-Sandwich mit Kleiberit 543.8

Im folgenden Beispiel wurde Kleiberit 543.8 für die Verklebung der Swisscell-Wabe mit MDF-Deckschichten verwendet. Vorteil ist hier die lange offene Zeit, die zur Applikation des Klebstoff als Raupe bzw. über eine Walze benutzt wird. Die fertig beleimte Deckschicht wird dann mit der Wabe bestückt und mit Gegendeckschicht ca. 5 min bei 65 °C in der Klebefuge in einer Furnierpresse verpresst. Auf Grund der hohen Hydrophobie tritt fast keine Schäumung in

der Klebefuge auf und die Wabenbenetzung ist optimal. Die hohe initiale Haftung (Materialbruch MDF) belegt die gute Verklebung. Die fertige Platte kann sofort nach Entnahme aus der Presse weiter verarbeitet werden.

Klebstoff	Sandwichstruktur		
	Aluminium-Deckschicht & Aluminium-Wabenkern (Wabenbruch)	Aluminium-Deckschicht & Aluminium-Lamellenkern (Kohäsionsverlust)	GFK-Deckschicht & Phenolharzwabe (Materialbruch)
Kleiberit 543.8	680 kPa	2086 kPa	251 kPa
Referenz	650 kPa	1961 kPa	237 kPa

Tabelle 1: Querkzugfestigkeiten von verschiedenen Sandwichstrukturen

In Tabelle 1 sind Querkzugfestigkeiten verschiedener Sandwichstrukturen aufgeführt.

PanelPUR A2®

Im letzten Beispiel wird gezeigt wie Mineralwolle mit coilcoating Stahldeckblechen unter Verwendung von mit PanelPUR A2 VP 9602/12 verklebt wird und in einem kontinuierlichen Prozess Mineralwoll-Sandwichpanelle hergestellt werden können. Hierbei wird die Eigenschaft der Thermoaktivierung genutzt um die Klebstoffraupe vor dem Zuführen der Deckschicht sowohl auf die untere Blechdeckschicht als auch oben auf die Mineralwolle aufzutragen.

Dabei erlaubt die sehr lange offene Zeit des Kleiberit® VP 9602/12 eine große Variabilität in der Zeit zwischen Klebstoff-Auftrag und Blechzuführung, was sich insbesondere bei diskontinuierlicher Produktion und bei variablen Doppelbandgeschwindigkeiten für die kontinuierliche Produktionsweise, z.B. bei Stopps, sehr langsamer Fahrweise oder großem Abstand von Portal zu Klebstoffauftrag, sehr günstig darstellt.



Bild 5: Mineralwollpaneel mit A2 Verklebung durch Kleiberit PanelPUR A2 VP 9602/12

Da der Klebstoff eine hohe Thixotropie aufweist ist die Raupe standfest und zeigt insbesondere beim Auftrag auf die Mineralwolle kein Einsinken in die Fasern. Andererseits wird der Klebstoff beim Kontakt mit der heißen Presse bzw. dem Doppelband aktiviert und dadurch wieder fließfähig und kann die Substrate gut benetzen. Beim Ablängen oder der Entnahme aus der Etagen-Presse ist das Paneel sofort handelbar.

Die Applikationsköpfe haben eine hohe Standzeit und ermöglichen eine Verlängerung der Wartungsintervalle.