

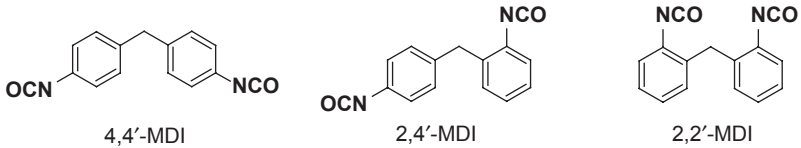
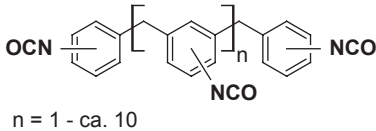
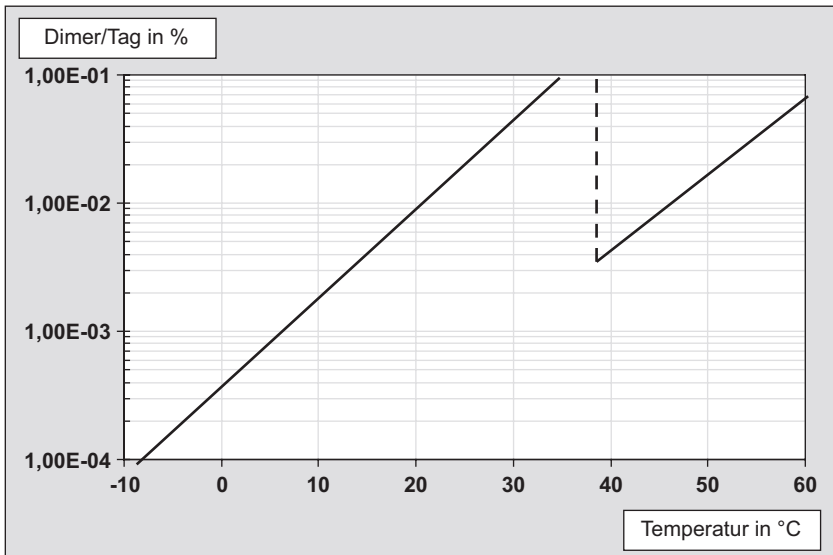
## 2.1 Isocyanate

### 2.1.1 MDI (Methyldiphenyldiisocyanat)

MDI (Methyldiphenyldiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat) ist das bei Polyurethan-Klebstoffen meist verbreitet eingesetzte Isocyanat. Genau betrachtet handelt es sich hierbei um ein ganzes Sortiment von sehr unterschiedlichen Produkten (Abb. 2.1). Man muss unterscheiden zwischen streng difunktionellem monomeren MDI und dem technischen „Polymer-MDI“, das je nach Produktvariante zwischen 30–70% Monomer-MDI und darüber hinaus Homologe mit 3, 4 oder auch mehr Phenylgruppen enthält.

Handelsübliches 4,4'-MDI enthält weniger als 2% 2,4-Isomer. Es wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn es um die Herstellung von streng linear aufgebauten Prepolymeren geht, wie sie für feuchtigkeitsreaktive hochflexible Kleb- und Dichtstoffe sowie reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe unverzichtbar sind. Wegen der beiden gleich reaktiven NCO-Gruppen unterliegt die Prepolymerisation den Gesetzen der Schulz-Flory-Statistik (Abb. 1.3–1.5).

4,4'-MDI liegt bei Raumtemperatur als Feststoff und oberhalb 38 °C als niedrigviskose Schmelze vor. Großabnehmer werden bevorzugt mit der Schmelze bei 42 °C im beheizten Straßentankwagen beliefert. In diesem Zustand ist die Dimerisierungstendenz des Produktes besonders niedrig (Abb. 2.2). Lagert und liefert man 4,4'-MDI in fester Form eingegossen oder in Flockenform, muss das Produkt gekühlt werden und bleiben. Wieder aufgeschmolzenes Produkt sollte auf einer Temperatur von 42 °C verbleiben. Um jeglichen Kontakt mit Wasser zu unterbinden, muss das Produkt unter trockener Schutzgasatmosphäre (z. B. Stickstoff) gelagert werden. Dies gilt übrigens für alle Isocyanate.

**Monomeres MDI****polymeres MDI****Abb. 2.1** MDI-Typen**Abb. 2.2** Dimerisierungsgeschwindigkeit von 4,4'-MDI in Abhängigkeit von der Temperatur. (N. N. 2013)

2,4'-MDI zeichnet sich dadurch aus, dass seine beiden NCO-Gruppen um den Faktor von ca. 3 unterschiedlich reaktiv sind, d. h. die NCO-Gruppe in der Stellung 4 wird bevorzugt abreagieren. Die Reaktion von reinem 2,4'-MDI unterliegt daher nicht streng der Schulz-Flory-Statistik. Hierdurch bietet sich prinzipiell die Möglichkeit, Prepolymersysteme mit geringen Restmonomergehalten bei gleichzeitig

geringen Viskositäten herzustellen. Dies wird jedoch durch die derzeit noch mangelnde Verfügbarkeit von reinem monomeren 2,4'-MDI erschwert.

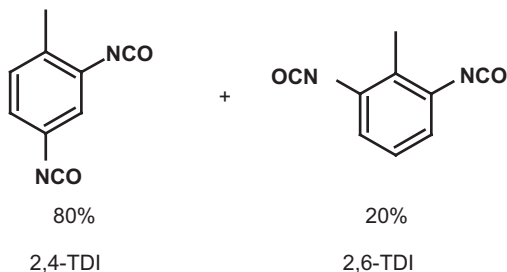
Monomeres MDI ist wegen der oben beschriebenen Eigenschaften für die Handhabung durch industrielle oder gewerbliche Klebstoffanwender wenig geeignet. Daher kommt es praktisch ausschließlich nach Einbindung in ein Prepolymer in die Hände des Anwenders. Oder der Klebstoffhersteller bedient sich aus dem Rohstoffsortiment der technischen „Polymer“-MDI-Typen, die neben 4,4'-MDI-Monomer einen hohen Anteil von Homologen mit 3 und mehr Phenyl-Gruppen aufweisen (s. Abb. 2.7 unten). Diese Produkte haben den Vorteil, dass sie unter normalen Umgebungsbedingungen flüssig vorliegen. Außerdem haben sie eine höhere Funktionalität als reines Monomer. Dies macht es leichter, dreidimensional vernetzte Duomerstrukturen aufzubauen.

Da auch Polymer-MDI-Typen einen erheblichen Monomergehalt (sogenannter 2-Kerngehalt) haben, müssen hier die gleichen Arbeitssicherheitsregeln wie bei Monomer-MDI eingehalten werden. Zwar ist der Dampfdruck von MDI so gering, dass bei üblichen Umgebungstemperaturen die Grenzwerte für die Maximale Arbeitsplatzkonzentration nicht erreicht werden. Jedoch steht MDI unter dem Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Außerdem ist bekannt, dass MDI das Potential hat, bei Hautkontakt und in den Atemwegen allergische Reaktionen auszulösen. Daher müssen bei der Handhabung von MDI, wie bei allen Isocyanaten, die Sicherheitsdatenblätter der Hersteller beachtet und die nötigen Schutzmaßnahmen an den Arbeitsplätzen gewissenhaft umgesetzt werden. Dies betrifft insbesondere die Schutzkleidung sowie den Einsatz von wirksamer Lüftungstechnik.

### 2.1.2 TDI (Toluol-2,4-diisocyanat)

Neben MDI ist TDI das am meisten hergestellte Isocyanat. Unter üblichen Verfahrensbedingungen fallen im Produkt zwei unterschiedliche Isomere an, nämlich 80 % 2,4-TDI sowie 20 % 2,6-TDI (Abb. 2.3). Dieses Isomerengemisch ist

**Abb. 2.3** Übliches Isomerenverhältnis bei der Herstellung von TDI



ein wichtiger Rohstoff bei der Herstellung von vielen Polyurethanartikeln. Reines 2,4-TDI ist eine begehrte Spezialität, da es sich wegen der Unterschiede in der Reaktivität der beiden NCO-Gruppen gut zur Herstellung von monomerenarmen Prepolymeren eignet. Daher wird dieses Isomer durch Kristallisation auf >99% aufkonzentriert und als Qualität „T 100“ auf dem Chemikalienmarkt angeboten.

Wegen der hohen Flüchtigkeit und Giftigkeit muss TDI als Gefahrgut ausschließlich unter den in der Chemieindustrie üblichen kontrollierten Verfahrensbedingungen professionell gehandhabt werden. Klebstoffanwender dürfen nur mit daraus hergestellten praktisch monomerenfreien Prepolymeren beliefert werden. Dabei muss beachtet werden, dass selbst bei einem Monomergehalt von <0,1% bei Erwärmung des Prepolymers höhere Emissionen auftreten können als bei einem MDI-Prepolymer mit mehreren Prozentpunkten. Grund hierfür ist der vergleichsweise hohe Dampfdruck und Flüchtigkeit des TDI, bewirkt durch die relativ geringe Molmasse.

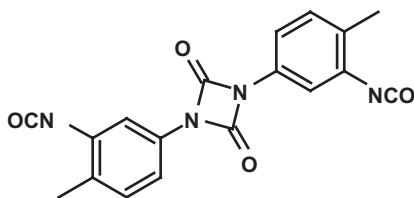
Aus 2,4-TDI der Qualität T 100 stellt man als besondere Spezialität ein Dimer her, das als Pulver mit einer mittleren Korngröße von 10 µm angeboten wird (Abb. 2.4). Dieses Produkt findet Einsatz als latent reaktiver Vernetzer in heißhärtenden 1K-Polyurethan-Reaktiv-Klebstoffen und wässrigen Polyurethen-Dispersionsklebstoffen. Dabei werden in der Regel Aktivierungstemperaturen unter 140 °C verwendet. Erst oberhalb dieser Temperatur wird das Dimer zu zwei monomeren 2,4-TDI-Molekülen aufgespalten.

### 2.1.3 Triphenylmethan-Tri-Isocyanat

Auf Basis Triphenylmethan, dem Grundkörper der Familie der Triphenylmethan-Textil-Farbstoffe, stellt man ein dreifunktionales Isocyanat her, das unter der Bezeichnung Desmodur® RE als 27 prozentige Lösung in Ethylacetat in den Handel kommt. Diese Lösung ist intensiv gelbgrün bis rotbraun gefärbt (Dollhausen 1989).

Das Produkt ist ein sehr wirksames Vernetzungsmittel für lösemittelhaltige Klebstoffe und z. B. für auf Kautschuk basierende Kontaktklebstoffe oder

**Abb. 2.4** Aus 2,4-TDI hergestelltes TDI-Dimer. (Stepanski 1991)



TDI-Uretdiondimer

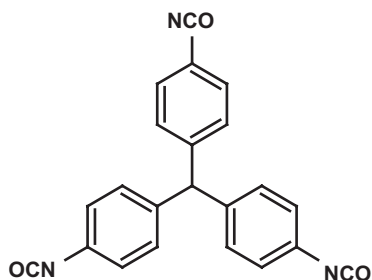
thermoaktivierbare Hydroxy-Polyesterpolyurethan-Klebstoffe geeignet. Nach Zugabe des Vernetzers muss der Ansatz innerhalb der vom Klebstofflieferanten angegebenen Topfzeit verarbeitet werden. Nach Ablauf der Topfzeit geliert die Klebstofflösung und kann nicht mehr appliziert werden.

Außerdem kann Desmodur® RE in unverdünnter oder verdünnter Form als Haftprimer auf Metalloberflächen eingesetzt werden (Abb. 2.5).

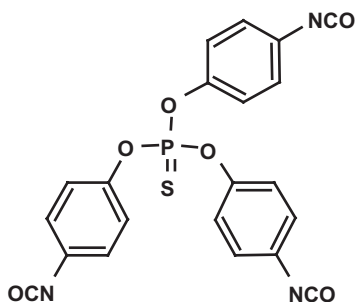
### 2.1.4 Tris(p-isocyanatophenyl)-thiophosphat

Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat ist ein ebenfalls in Ethylacetat gelöstes wirksames Vernetzerisocyanat für Lösemittelklebstoffe, das unter der Handelsbezeichnung Desmodur® RFE bekannt ist (Dollhausen 1989). Es wird dann bevorzugt, wenn die intensiv färbende Wirkung von Desmodur® RE störend wirkt. Bedingt durch die aromatische Struktur ist das Produkt unter starker Lichteinwirkung jedoch nicht vergilbungsresistent (Abb. 2.6).

**Abb. 2.5** Triphenylmethan-Tri-Isocyanat



**Abb. 2.6** Chemische Strukturformel von Tris(p-isocyanatophenyl)-thiophosphat



### 2.1.5 Aliphatische Isocyanate

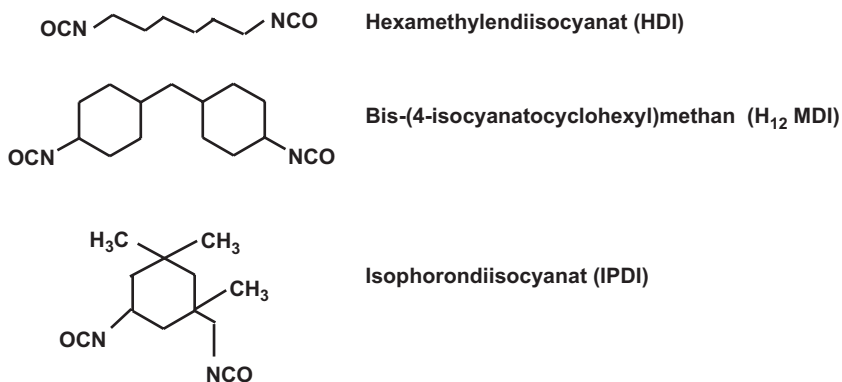
Aliphatische Isocyanate zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Unterschied zu den aromatischen Isocyanaten unter Licht- und UV-Strahlung nicht vergilben. Daher haben sie als Vernetzer für hochwertige Lacke und Beschichtungen eine große Bedeutung.

In einer beidseitig abgedeckten Klebfuge ist diese Eigenschaft in der Regel ohne Relevanz. Andererseits haben sie einen höheren Preis als die aromatischen Massenprodukte MDI und TDI. Zudem reagieren sie mit Hydroxyl-Gruppen wesentlich langsamer als die Aromaten.

Aliphatische Isocyanate werden für die Herstellung von Klebstoffen daher nur dann eingesetzt, wenn dies unvermeidlich ist. Neben Anwendungen in der Lebensmittelverpackung oder speziellen Wundpflastern auf Polyurethan-Gel-Basis findet man eine breite Anwendung bei der Herstellung von wässrigen Polyurethan-Klebstoff-Dispersionen. Auch die hierbei bevorzugt eingesetzten wasserdispergierbaren Vernetzer-Isocyanate sind aliphatischer Herkunft. Nur auf diese Weise gelingt es, im wässrigen Medium die gewünschten langen Topfzeiten zu erreichen.

Das auf dem großtechnisch verfügbaren Polyamid-Rohstoff Hexamethyldiamin (HMDA) basierende Hexamethylendiisocyanat (HDI) ist das meist produzierte aliphatische Isocyanat (Abb. 2.7). Es hat eine große Bedeutung als Vernetzerkomponente für Zweikomponenten-Polyurethan-Lacke. Im Klebstoffbereich findet man es in hydrophiliert Form als wasserdispergierbares Vernetzer-Isocyanat für Hochleistungs-Dispersion-Klebstoffe.

H<sub>12</sub>MDI, dessen systematischer Name (s. Abb. 2.7) kaum im Gebrauch ist, ist ein bedeutender Rohstoff für die Herstellung hochwertiger Polyurethane mit hoher



**Abb. 2.7** Chemische Struktur einiger aliphatischer Isocyanate

Transparenz und Hydrolyseresistenz. Schon der Name deutet darauf hin, dass eine Verwandtschaft mit dem aromatischen MDI besteht. Beide Produkte werden nämlich aus MDA (Methyldiphenyl-4,4'-diamin) hergestellt. Während MDI direkt durch Phosgenierung von MDA gewonnen wird, wird  $H_{12}$ MDI erst nach vollständiger (d. h. zwölfacher) Hydrierung zu Methyldicyclohexyl-4,4-diamin und dieses anschließend mit Phosgen in das Diisocyanat überführt. Da die Neigung zur Reaktion mit Wasser relativ gering ist, hat das Produkt eine hohe Bedeutung für die Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen im Schmelzedispersiervorgang.

Isophorondiisocyanat (IPDI) wird aus Isophorondiamin (IPDI) ebenfalls durch Phosgenierung erzeugt. Da die beiden NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität haben und dadurch nicht der Schulz-Flory-Statistik unterworfen sind, eignet sich dieses Isocyanat zur Produktion von sehr einheitlichen Prepolymeren. Außerdem lassen sich diese Monomere in ein Trimer überführen, das als kristalliner Feststoff anfällt. Als fein gemahlenes Pulver kann es als Alternative zu TDI-Dimer als latent reaktiver Vernetzer für wässrige Dispersionsklebstoffe eingesetzt werden.

Für die Verwendung außerhalb der chemischen Industrie sind die aliphatischen Isocyanat-Monomere wegen ihrer Giftigkeit und Flüchtigkeit wenig geeignet. Sie werden daher überwiegend zu Verbindungen mit höherer Molmasse umgesetzt. Man erreicht dies z. B. durch die schon beschriebene Prepolymerisation oder durch das Erzeugen von HDI-Biureten oder -Isocyanuraten. Die nach der Reaktion im Produkt noch verbliebenen Restmonomeren werden schonend, z. B. in Dünnschichtverdampfern, abdestilliert. Gleichzeitig werden dabei evtl. enthaltene niedermolekulare Ringester mit entfernt.

---

## 2.2 Polyole

Der Name Polyole leitet sich von den Alkoholen ab und bezeichnet eine Gruppe von organischen Verbindungen, die mehrere  $\alpha$ -H-acide Gruppen enthalten, in der Regel 2 oder 3, seltener auch 4. Hierzu gehören die bereits erwähnten OH-Gruppen (die eigentlichen Polyole) und  $NH_2$ -Gruppen ((Poly)Amine) sowie die sehr seltenen SH-Gruppen (Thioalkohole). Wie schon beschrieben, sind sie neben Di- und Polyisocyanaten die zweite bedeutsame Gruppe von Bausteinen der Polyurethanchemie.

Alkohole bzw. Polyole sind typischerweise hinreichend wasseraffin, um je nach Struktur erhebliche Mengen Wasser aufnehmen zu können. Das kann später bei der Umsetzung mit Isocyanat unerwünschte Nebenreaktionen zur Folge haben. In der Regel wird dabei durch Abspaltung von  $CO_2$  eine oftmals unerwünschte bläsige bis schaumige Struktur erzeugt. Daher müssen diese Rohstoffe wie auch die





Insbesondere in sauer- oder basisch-feuchter Umgebung sind Estergruppen allerdings anfällig gegenüber hydrolytischer Spaltung. Teilkristalline Polyesterpolyole haben eine große Bedeutung zur Herstellung von thermoaktivierbaren Lösemittel- oder Dispersionsklebstoffen, bei denen die relativ scharf ausgeprägte Kristallit-Schmelztemperatur anwendungstechnisch ausgenutzt wird. Aus diesem Grund sind Polyesterpolyole auch ein unverzichtbarer Bestandteil von reaktiven Polyurethan-Schmelzklebstoff-Prepolymeren. Häufig werden hier teilkristallin und amorph erstarrende Typen mit unterschiedlichem Molekulargewicht miteinander verschnitten. Außerdem gibt es im Rohstoffsortiment auch flüssige Polyesterpolyole.

### 2.2.2 Polyetherpolyole

Die klebtechnische Domäne der Polyetherpolyole sind die reaktiven 2K- und 1K-Polyurethan-Klebstoffe, die als flüssig oder pastös eingestellte lösemittelfreie Formulierungen für strukturelle und andere Klebeverbindungen eingesetzt werden. Auch leistungsfähige Dichtstoffe lassen sich daraus herstellen. Hier schätzt man u. a. die gute Hydrolysebeständigkeit der daraus hergestellten Kleb- und Dichtstoffe. Es gibt eine Vielzahl von zwei- und multifunktionellen Typen mit unterschiedlicher Molmasse, die der Klebstoff-Formulierer aus dem Sortiment der Rohstoffhersteller auswählen kann.

Beim klassischen Herstellprozess geht man von einem niedermolekularen Diol (z. B. Glykol) oder Triol (z. B. Glycerin) aus, von dessen OH-Gruppen aus mittels KOH- oder Dimetallkomplex(DMC)-katalysierter ringöffnender Polymerisation Propylenoxid- oder Ethylenoxid-Ketten aufgebaut werden. Die Funktionalität des Starters bestimmt dabei die Funktionalität des darauf aufgebauten Polyetherpolyols.

Für KOH-katalysierte Polymerisationen von Ethylen- oder Propylenoxiden sind hohe Kettenabbruchraten charakteristisch, weshalb die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte auf Molmassen von maximal 4000 g/mol (bei Diolen) oder 6000 g/mol (bei Triolen) begrenzt sind. Überdies führt die hohe Kettenabbruchrate in der Regel zu einer relativ breiten Molekulargewichtsverteilung.

Polyetherpolyole mit deutlich höherer Molmasse und engerer Molekulargewichtsverteilung lassen sich hingegen über Dimetallkomplex-katalysierte Verfahren, den sogenannten „Impact“-Verfahren, herstellen. Die nach diesem Verfahren produzierten Polymere zeichnen sich durch besonders herausragende mechanische Eigenschaften aus.

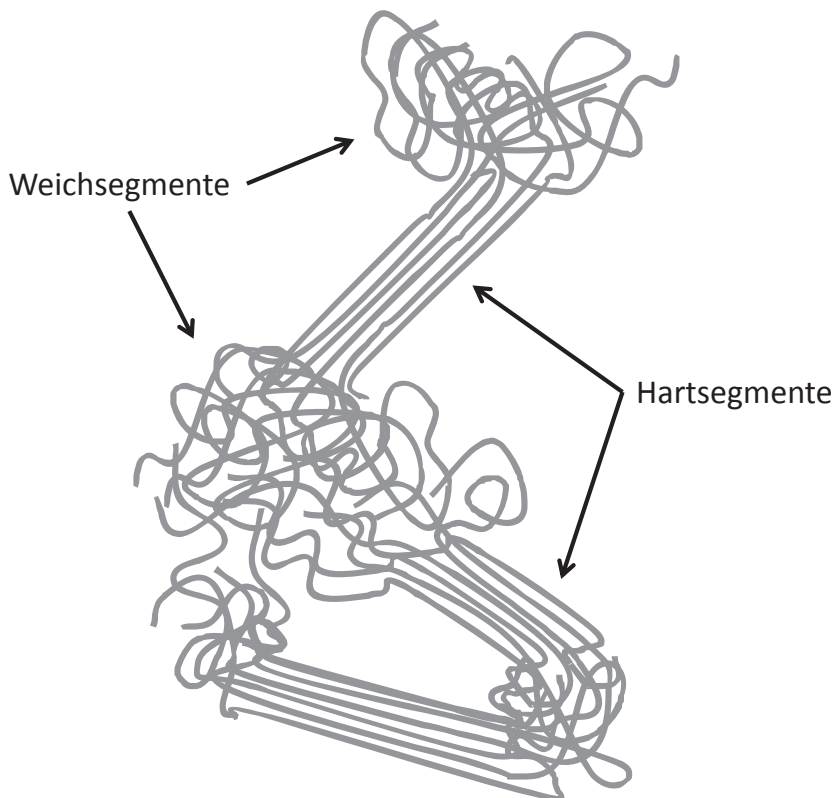
Neben den langkettigen Polyolen werden bei Bedarf extrem niedermolekulare Diole (z. B. Butandiol) als Hartsegmentbildner eingesetzt. Nicht selten treten diese Kurzketter in Kombination mit zwei- oder dreifunktionellen Langkettern auf. Man erhält dadurch nach der Umsetzung mit einem Isocyanat ein Netzwerk, das einerseits aus harten und festen, zum anderen aus gummielastisch verformungsfähigen

Domänen besteht (Abb. 2.9). Solch zweiphasige Strukturen vereinen eine hohe Festigkeit mit hoher Schlagzähigkeit.

Da die sehr flexiblen Polyetherpolyolketten nicht kristallisieren, haben darauf basierende Klebstoffe eine hohe Kälteflexibilität. Außerdem sind sie unempfindlich gegenüber hydrolytischem Angriff, nicht aber gegen Weichmacherdiffusion. Vor allem langkettige Polyetherpolyole begünstigen aufgrund ihres unpolaren Charakters das Benetzen von niederenergetischen (bzw. unpolaren) Oberflächen.

### 2.2.3 Amine

Amine haben in Polyurethan-Klebstoffformulierungen je nach Typus zwei unterschiedliche Funktionen.



**Abb. 2.9** Morphologie eines Polyurethans mit Hart- und Weichsegmenten („Phasensegregation“). (Leimenstoll 2011, in Anlehnung an Bonart 1968)

Polyurethan-Klebstoffe

Unterschiede und Gemeinsamkeiten

Stepanski, H.; Leimenstoll, M.

2016, VI, 27 S. 24 Abb. in Farbe., Softcover

ISBN: 978-3-658-12269-0