

POLYESTER FÜR PUR-HOTMELTS

# Den steigenden Anforderungen gewachsen

Reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe werden in den verschiedensten industriellen Bereichen eingesetzt. Sie müssen heute nicht nur einzigartige Klebeigenschaften aufweisen, sondern auch zusätzliche anspruchsvolle Funktionalitäten erfüllen. Flammschutz, Chemikalienbeständigkeit und Umweltfreundlichkeit sind einige Stichworte. Auf der European Coatings Show werden neuartige Polyesterpolyole vorgestellt, die PUR-Hotmelts weiter verbessern.

GABRIELE BRENNER, CHRISTINA DIEHL

**H**ochproduktive Fügeverfahren sind für die industrielle Fertigung von besonderer Bedeutung. Hier bieten sich in erster Linie reaktive Schmelzklebstoffe an, die die Verklebung unterschiedlicher Materialien ermöglichen und zugleich eine hohe Anfangsfestigkeit aufweisen, sodass eine rasche Weiterverarbeitung ohne zusätzliche mechanische Fixierung möglich ist. Die Feuchtigkeitsvernetzung führt zu thermisch hochbeständigen Verklebungen mit guter Chemikalien- und Hydrolysebeständigkeit, die den vielseitigen Einsatz in anspruchsvollen Anwendungen erlauben. Bei der Einstellung der Klebstoffeigenschaften spielen

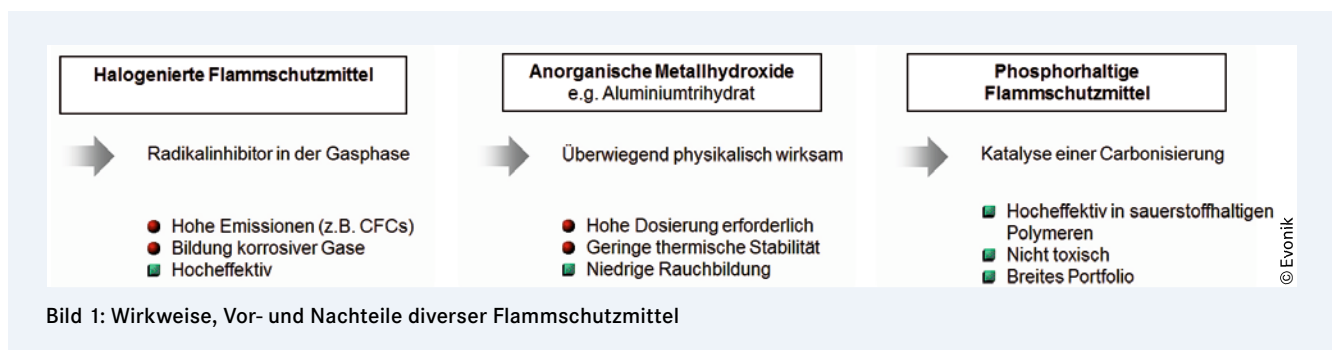
mittelmolekulare Polyesterpolyole eine entscheidende Rolle. Dem Klebstoffformulierer steht ein etabliertes Baukastensystem maßgeschneiderter amorpher, flüssiger und kristalliner Produkte der Marke Dynacoll zur Verfügung. Durch die geeignete Auswahl und gezielte Kombination mehrerer Polyester lassen sich beispielsweise die Auftragsviskosität, offene Zeit und das Abbindeverhalten steuern. Aber auch das breite Haftungsspektrum und die sehr gute Kohäsion der reaktiven Hotmelts werden maßgeblich über die Monomerkombination der Polyesterpolyole bestimmt.

### Flammgeschützte Klebstoffe

Zusätzliche Funktionen wie Flamm- schutzigenschaften müssen Klebstoffe

erfüllen, die beispielsweise in der Bau- industrie, im Transportbereich, der Be- kleidungs- oder der Elektronikindus- trie eingesetzt werden. Ausgewählte Anwendungsbeispiele sind technische Textilien für Gardinen und Teppiche in öffentlichen Gebäuden, Feuerwehr- bekleidung, Dämmplatten, Innenaus- stattungen von öffentlichen Verkehrs- mitteln, Schiffen und Flugzeugen sowie Flachkabel.

Bei Verwendung von nicht flamm- geschützten Klebstoffen können selbst flammgeschützte Substrate im Verbund brennbar werden. Um die Flamm- schutzanforderungen zu erfüllen, werden dem Klebstoff üblicherweise Flamm- schutzmittel zugegeben. Diese wirken bei der Entstehung eines Feuers und



werden durch thermische Zersetzung aktiviert, um die Entflammbarkeit zu vermeiden oder die Verbreitung der Flamme einzudämmen. Im Gegensatz zu halogenhaltigen Flammenschutzmitteln sind Organophosphorverbindungen umweltfreundlich. Sie katalysieren die Carbonisierung des Materials zu einer Schutzschicht, die als Barriere für Hitze und Sauerstoff wirkt (Bild 1).

Additive Flammenschutzmittel verschlechtern allerdings die Klebstoffeigenschaften, insbesondere die Haftung. Nachteilig ist auch, dass die Flammenschutzmittel nicht chemisch gebunden sind und daher während der Nutzungsdauer des Klebstoffverbunds ausgewaschen werden oder migrieren können. Im Laufe der Zeit erfüllen die Flammschutzzeigenschaften daher nicht mehr die gestellten Anforderungen.

### Dauerhafter Flammenschutz

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurden neuartige funktionale Polyesterpolyole für die Formulierung von PUR-Hotmelts entwickelt, die inhärente Flammschutzzeigenschaften aufweisen. Es ist gelungen, geeignete phosphorgruppenhaltige Verbindungen zu identifizieren, die als Baustein in der Polyester-synthese kovalent im Polymer gebunden werden können. Um den harschen Bedingungen der Polykondensation in der Schmelze zu widerstehen, müssen die Monomere eine entsprechend hohe Reinheit, thermische Stabilität und ausreichende Reaktivität aufweisen.

Der intern flammgeschützte Polyester P-FR ist bei Raumtemperatur pastös und weist bei einer Hydroxylzahl von 35 mg KOH/g ein berechnetes Molekulargewicht von ca. 3.200 g/mol auf. Die niedrige Glasübergangstemperatur von

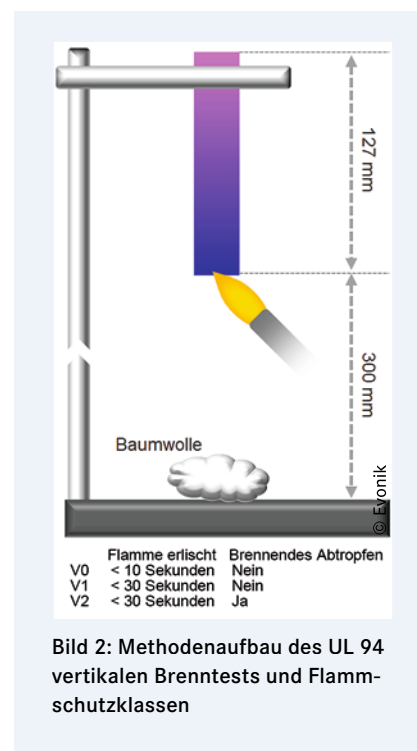


Bild 2: Methodenaufbau des UL 94 vertikalen Brenntests und Flamm-schutzklassen

### RHM Formulierung (Angabe Polyole in Gew %)

Flammschutzpolyester P-FR	100			20		
Pastöser Polyester mit additivem Flammenschutz		100			20	
Pastöser Polyester			100			
Kristalliner Polyester				80	80	100
4,4'-MDI [OH/NCO]	1 / 2,2					
Brennklasse UL 94	V-0	V-0	V-2	V-0	V-2	V-2

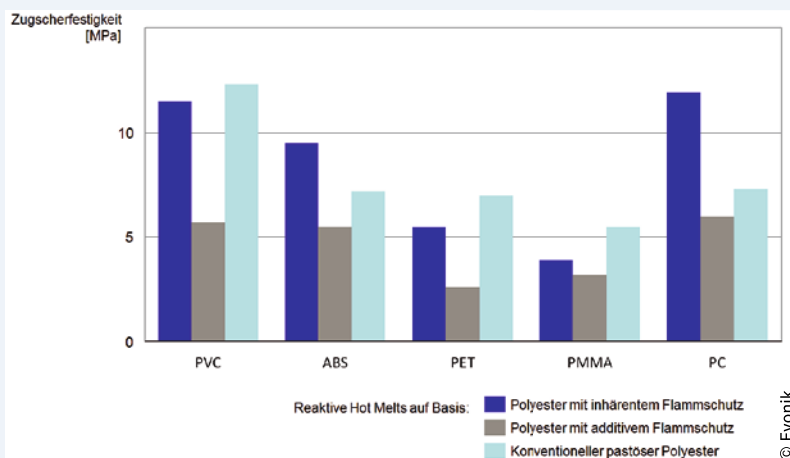


Bild 3: Testergebnisse Flammenschutztest (Tabelle) und Haftungseigenschaften (Grafik)

-55 °C verleiht den jeweiligen reaktiven Schmelzklebstoffen auch bei niedrigen Temperaturen eine hohe Flexibilität.

Zur Charakterisierung wurden zunächst die Flammschutzzeigenschaften anhand der im Elektronikbereich üblichen Methode UL 94 /1/ ermittelt (Bild 2). Dieser Brenntest wurde ausgewählt, da die Untersuchungen am Klebstoff selbst und nicht am verklebten Verbund erfolgen. Als Vergleich wurden reaktive Hotmelts auf Basis eines konventionellen pastösen Polyesterpolyols mit und ohne additive, phosphorhaltige Flammenschutzmitteln getestet. Die Menge der externen Flammschutzmittel wurde dabei so gewählt, dass die Phosphorgehalte der Polyolmischungen vergleichbar waren.

Ein reaktiver Hotmelt auf Basis des flammgeschützten Polyesters P-FR erfüllt wie der mit flüssigem Flammschutzmittel additivierte Vergleichsansatz die höchste Anforderung der Flammenschutzklasse V-0. Da üblicherweise Polyester-mischungen für die For-



Bild 4: Türseitenteil /2/

mulierung des Klebstoffs zum Einsatz kommen, stellte sich natürlich die Frage, wie hoch der Anteil des Polyesters P-FR sein sollte, um die Einstufung V-O zu erzielen. In der Studie wurden unterschiedliche Kombinationen mit konventionellen kristallinen Polyestern ausgeprüft. Hier zeigt sich, dass der inhärent flammgeschützte Polyester besonders

effektiv ist, da bereits 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den Polyolanteil, ausreichen, um die Einstufung V-O zu erzielen, während der Vergleichsansatz mit additiven Flammschutzmittel auf die Klasse V-2 abfällt (Bild 3).

Zur Prüfung der Chemikalienbeständigkeit wurden feuchtigkeitsgehärtete Klebstoffe mehrere Stunden lang in

siedendem Aceton extrahiert. Während der Anteil der löslichen Bestandteile der Probe auf Basis des flammgeschützten Polyesterpolyols auf dem Niveau des konventionellen pastösen Polyesters lag, stieg der Anteil bei der extern flammgeschützten Probe erheblich an. Da das additive Flammschutzmittel nicht in das Polymernetzwerk eingebunden ist, wurde es nahezu vollständig aus der Klebstoffprobe gelöst. Ein weiterer Vorteil des neuen Polyesters liegt in den guten Haftungseigenschaften. Wie die Messergebnisse zeigen, führt der Zusatz von additiven Flammschutzmitteln zu signifikant niedrigeren Klebwerten. Dagegen zeigt der neue funktionale Polyester eine sehr gute Adhäsion zu einer Vielzahl von Substraten und gibt dem Klebstoff die erforderlichen Flammschutzzeigenschaften.

### Emissionsarme Polyesterpolyole

Weitere Rohstoffneuentwicklungen sind emissionsarme Polyesterpolyole für reaktive Hotmelts mit niedrigen VOC (Volatile Organic Compounds)- und Fogging-Werten, die den steigenden Anforderungen der Automobilindustrie standhalten.

In der Automobilinnenausstattung werden PUR-Schmelzklebstoffe für diverse Kaschier- und Montageverklebungen eingesetzt. Als Anwendungsbeispiele seien die Türseitenteilkaschierung (Bild 4), die Dachhimmelfertigung sowie die Retainer- oder Spiegelverklebung genannt. Auch in der Scheinwerferherstellung und Scheibenverklebung finden PUR-Kleb- und Dichtstoffe ihre Verwendung.

Das Bedürfnis nach mehr Komfort, verbesserter Haptik und Ästhetik führt zum Einsatz neuer, auch schwierig zu klebender Dekormaterialien und Stoffe, die die Verwendung hochwertiger Klebstoffe erfordern.

Für die Bereitstellung von Komponenten für die Innenausstattung bieten sich daher insbesondere reaktive

Variation	B 1	B 2	B3	B 4
Vakuum [mbar]	—	50	5	5
Zeit [min]		45	45	45
Temperatur [°C]	130	120	130	160

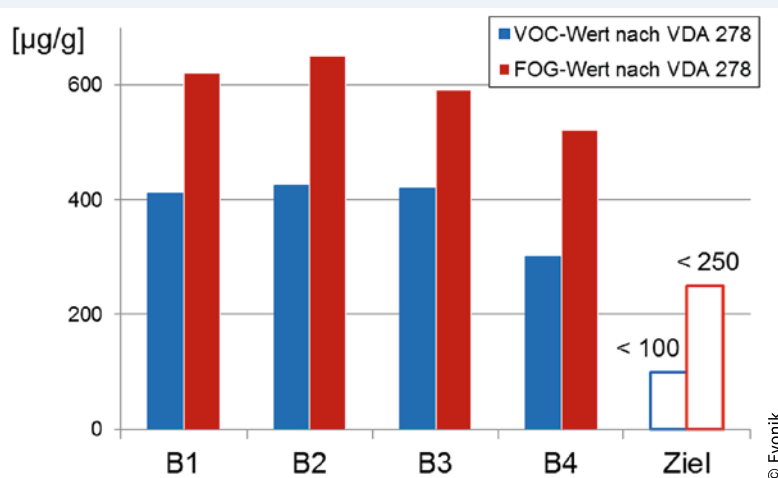


Bild 5: Variation der Evakuierungsbedingungen bei der Herstellung reaktiver Hotmelts (RHM) im Labormaßstab

feuchtigkeitshärtende Hotmelts an. Neben dem breiten Haftungsspektrum stehen hier die thermisch hochbeständigen Verklebungen im Vordergrund, die auch bei hohen Innentemperaturen in Form bleiben. Flachere und größere Scheiben lassen die Innentemperatur im Auto durch die Sonneneinstrahlung rasch ansteigen. Dadurch werden flüchtige Bestandteile freigesetzt, die sich im Innenraum anreichern und an kalten Flächen niederschlagen können. Als schmieriger oder wachsartiger Belag auf den Scheiben führt dies zu einer Beeinträchtigung der Sicht und einer Veränderung der Haptik der Dekormaterialien. Dies wird als Fogging bezeichnet. Die flüchtigen Bestandteile beeinflussen natürlich auch die Atemluft, können zu starkem Geruch führen und gesundheitsbedenklich sein. Im Vergleich zu den ebenfalls eingesetzten Lösungsmittelklebstoffen und der teilweise noch praktizierten Flammkaschierung weisen ausgehärtete Polyurethanschmelzklebstoffe bereits niedrigere Emissionen auf. Die Automobilindustrie fordert jedoch weitere Reduktionen der Emissionen von flüchtigen organischen Bestandteilen. Die Bedingungen werden verschärft, da die angestrebten Grenzwerte nicht mehr wie in der Vergangenheit nur für Gesamtbau­teile, sondern auch für die jeweiligen Einzelkomponenten sowie der Klebstoffe gelten.

Als Analyseverfahren zur Ermittlung von Emissionen aus nichtmetallischen Materialien, die für Formteile in Kraftfahrzeugen Verwendung finden, kommt die VDA 278 zum Einsatz /3/. Der VOC-Wert nach dieser Methode ist die Summe der leicht- bis mittelflüchtigen organischen Substanzen, die bei 90°C innerhalb von 30 Minuten aus einer definierten Probe emittiert werden. Der VOC-Wert wird doppelt ermittelt, wobei als Ergebnis dieser Zweifachbestimmung der höhere Wert zählt. Der Grenzwert liegt bei 100 µg/g. Der FOG-Wert ist die Summe der schwer flüchtigen Sub-

Polyester	P1	P2
Hydroxylzahl mgKOH/g	30	50
Säurezahl mgKOH/g	1	1
Schmelzpunkt (DSC) °C	90	90
Viskosität bei 130°C Pa.s	5	1,5
RHM*-Daten		
Viskosität bei 130°C Pa.s	50	12
Offene Zeit sec	25	30
Abbindezeit sec	4	4

\*RHM = Umsetzungsprodukt mit MDI OH/NCO 1: 2,2

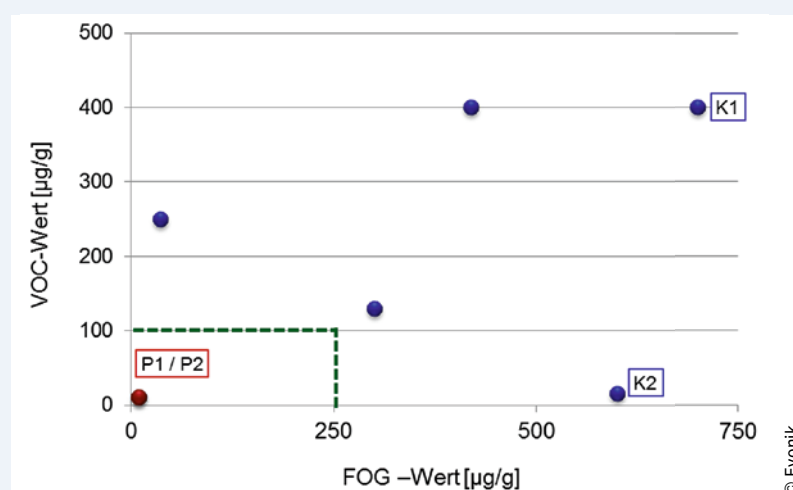


Bild 6: Kenndaten reaktiver Hotmelts auf Basis der neuen Polyester (Tabelle) und ihre VOC-/FOG-Werte im Vergleich zu konventionellen kristallinen Produkten (Grafik)

stanzen. Zur Bestimmung des FOG-Wertes wird im Anschluss der VOC-Analyse die zweite Probe nochmals 60 Minuten lang bei 120°C erwärmt. Hier liegt der Grenzwert bei 250 µg/g. Die Bestimmung der VOC- und FOG-Werte an ausgehärteten PUR-Hotmelts auf Basis konventioneller Polyesterpolyole zeigt, dass amorphe und flüssige Polyesterpolyole in bestimmten Kombinationen die geforderten Grenzwerte erfüllen können. Bei kristallinen Polyestern liegen die Emissionswerte aber deutlich höher und erfüllen die Anforderungen nicht.

Bei den flüchtigen Bestandteilen handelt es sich im Wesentlichen um klyische, niedermolekulare Esterverbindungen,

die sich durch Dimerisierung von Monomeren während der Synthese der Polyesterpolyole bilden. Da sie nicht reaktiv sind, lassen sie sich nicht bei der Feuchtigkeitsvernetzung in das PUR-Netzwerk einbauen und können unter Temperatureinfluss aus dem Klebstoff verdampfen.

Die Zyklen liegen im chemischen Gleichgewicht mit linearen Oligomeren. Die Flüchtigkeit und Stabilität der Zyklen ist dabei abhängig von der Monomerzusammensetzung des Polyesters. Der Anteil an flüchtigen Zyklen lässt sich durch die Prozessbedingungen während der Synthese der Polyester kurzfristig senken. So sind in der Literatur

RHM- Formulierung						
<b>Gew % der Polyolmischung</b>	<b>A1</b>	30	30	30	30	30
	<b>L1</b>	20	20	20	20	20
	<b>P1</b>	50	40	30	40	30
	<b>K1</b>		10	20		
	<b>K2</b>				10	20
	<b>MDI</b>	OH/ NCO 1: 2,2				
RHM- Kenndaten						
<b>Viskosität bei 130°C Pa.s</b>		40	20	15	30	25
Offene Zeit sec		25	210	> 1800	20	25
Abbindezeit sec		5	10	1200	10	5
Bestimmung nach VDA 278						
VOC - Wert	µg/g	10	60	90	20	20
FOG - Wert	µg/g	40	210	310	250	280

© Evonik

Bild 7: VOC- und FOG-Werte Modellformulierungen reaktiver Hotmelts

vielfältige Ansätze beschrieben, durch zusätzliche Destillationsschritte wie beispielsweise über einen Dünnschichtverdampfer die zyklischen Dimere abzutrennen. Diese Verfahren sind aufwändig und nur bedingt wirksam, da sich die flüchtigen Bestandteile bei Handhabung oder Lagerung der Polyesterpolyole in Schmelze zügig über die Gleichgewichtsreaktion zurückbilden. Aus diesem Grund führen auch bei der Herstellung der reaktiven Hotmelts verlängerte Evakuierungszeiten während der Trocknung nicht zu einer signifikanten Reduktion der Emissionen eines typischen kristallinen Polyesters (Bild 5).

### Quellenverweis

- /1/ Underwriters Laboratories, UL 94 (2013-03) - Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances
- /2/ Evonik intern
- /3/ Verband der Automobilindustrie, VDA 278, 2011 Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe

### VDA 278 konforme Klebstoffe

Kristalline Polyester stellen jedoch wichtige Formulierungsbestandteile eines Klebstoffs dar und steuern beispielsweise die Viskosität und das Abbindeverhalten. Ziel der Entwicklung war es daher, geeignete kristalline Polyesterpolyole bereitzustellen, die auch nach Lagerung dauerhaft durch niedrige Emissionen gekennzeichnet sind. Hierfür war es aufgrund der Gleichgewichtsreaktion zur Bildung der Zyklen nicht ausreichend, lediglich die Prozessbedingungen zu ändern. Vielmehr mussten durch eine geschickte Auswahl geeigneter Monomere neue Polymere entwickelt werden.

Dem Markt werden erstmals kristalline mittelmolekulare Polyester angeboten, die die Anforderungen an die niedrigeren VOC- und FOG-Werte gemäß VDA 278 im Klebstoff erfüllen. Die Typen P1 und P2 weisen einen Schmelzpunkt von 90°C auf und eignen sich sehr gut zur Einstellung kurzer offener Zeiten für Anwendungen, die kurze Blockfreizeiten benötigen. Zur Variation der Viskosität und Vernetzungsdichte sind zwei Varianten mit unterschiedlichen Hydroxylzahlen verfügbar (Bild 6). In RHM-Modellformulierungen wurde bei-

spielhaft der neue emissionsarme Polyester P1 in Mischungen mit einem amorphen Polyester A1 mit einer Glasübergangstemperatur von 30°C und einem flüssigen Polyester F1 mit einer Glasübergangstemperatur von -15°C eingesetzt und anteilig durch konventionelle kristalline Polyester K1 und K2 ersetzt. Der Polyester K1 weist einen Schmelzpunkt von 55 °C, der Typ K2 von 70 °C auf.

Die Versuchsergebnisse in Bild 7 zeigen, dass der sehr niedrige Anteil an flüchtigen Bestandteilen des Polyesters P1 den Zusatz von 10 Prozent an Polyestern mit hohen Emissionen erlaubt, ohne die VOC- und FOG-Grenzwerte zu überschreiten.

### Fazit

Trotz des bereits umfangreichen Angebots an Polyolkomponenten für die Formulierung von Polyurethanschmelzklebstoffen erfordern gesetzgeberische Vorgaben und verschärfte Industriennormen neue Produktentwicklungen.

Die vorgestellten Polyesterentwicklungen ermöglichen es dem Kleb- und Dichtstoffhersteller, den steigenden Anforderungen an flammgeschützten und emissionsarmen Systemen gerecht zu werden. ■

*Dynacoll ist eine Marke der Evonik Industries AG.*

### Die Autoren

Gabriele Brenner  
(gabriele.brenner@evonik.com) leitet die Anwendungstechnik Reactive Systems bei der Evonik Industries AG in Marl.  
Dr. Christina Diehl (christina.diehl@evonik.com) leitete dort bis Februar 2015 das Innovation Management Adhesive Polyesters und ist jetzt als Projektleiterin beim Projekthaus Composites der Evonik Industries AG beschäftigt.