
Aufwertung etablierter Systeme – aber wie?

Networking mit Polythiolen –
frischer Wind für etablierte Systeme in der Bauchemie

Worlée Seminar 2017
„Bauchemie“

Dr. Tom Beyersdorff
Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG

„Da ließ der Herr
Schwefel
und Feuer regnen....“

Moses, 19:24

Inhalt

- Über uns
- Thiocure® Polythiole
- Polythiole in Beschichtungen, Klebstoffen, Dichtmassen
- Zusammenfassung

Über uns

- Bruno Bock Thiochemicals ist ein unabhängiges Unternehmen in Familienbesitz
- ca. 200 Mitarbeiter an 3 Standorten in Deutschland und den USA
- weltweit führende Position in der Herstellung von Mercapto-carbonsäuren und deren Derivaten
- Vertrieb über Agenten und Distributoren in >45 Ländern
- Vertriebskooperation mit Worlée seit 2009

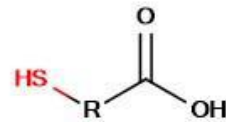


BRUNO BOCK
THIOCHEMICALS

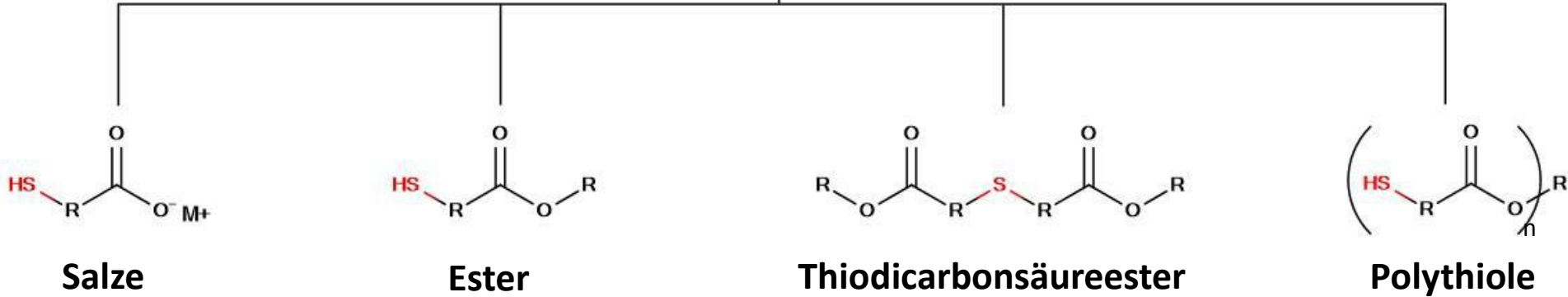
EVANS
CHEMETICS

Unsere Produkte

- Mercaptocarbonsäuren und Derviate



Mercaptocarbonsäuren



- Portfolio umfasst 45 Produkte in verschiedenen Reinheiten und Konzentrationen

Anwendungsgebiete

Personal & Home Care

Salze

(Haarkosmetik, Reiniger, Leder)



Kunststoffe

Thiodicarbonsäuren und Ester

(Antioxidantien, PVC Stabilisatoren)



Polymersynthese

Säuren und Ester

(Kettenlängenregulatoren)



Lacke, Klebstoffe, Dichtmassen

Thiocure® Polythiole

(Härter, Bindemittel, Vernetzer)



DRING BOCK
THIOCHEMICALS

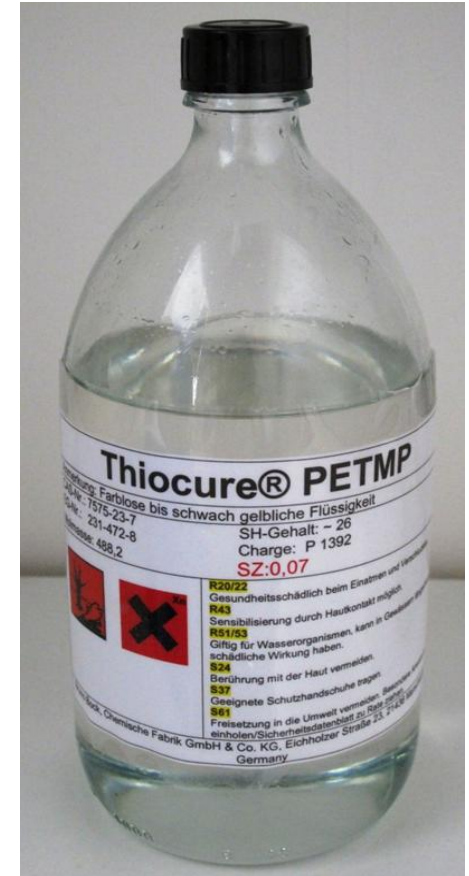
EVANS
CHEMETICS

Thiocure® Polythiole

Thiocure® ist der Markenname für unser Portfolio von

- niedrigviskosen
- multifunktionalen
- VOC und Lösungsmittelfreien
- farblosen und
- hochbrechenden

Polythiolen



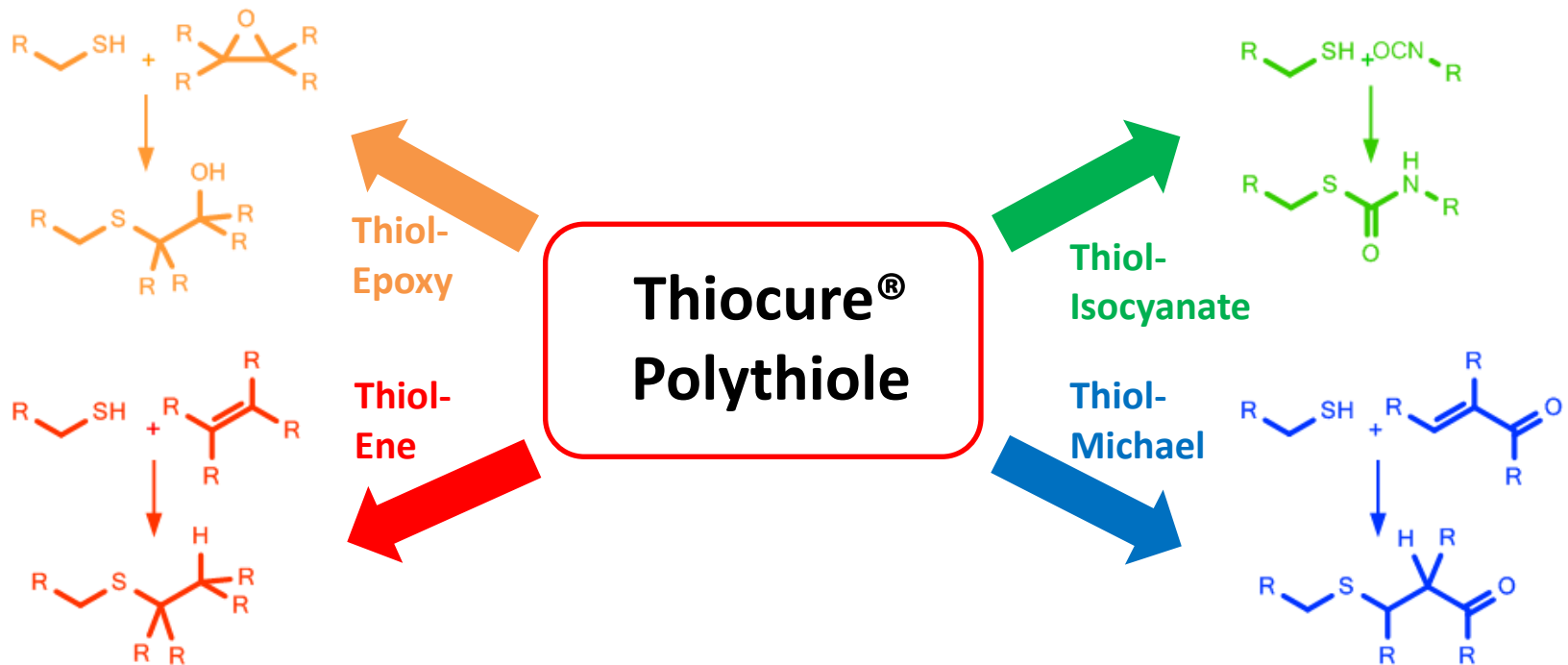
Thiocure® Polythiole

- Thiocure® Polythiole sind Ester der Mercaptocarbonsäuren mit Polyalkoholen

	Mercaptopropionates					Polymeric Mercaptopropionates		
	GDMP	TMPMP	TEMPIC	PETMP	DIPETMP	ETTMP 700	ETTMP 1300	PCL4MP 1350
Funktionalität	2	3	3	4	6	3	3	4
SH-Gehalt	26,8	24	18,4	26	24,1	13,5	7,1	9,1
Viscosität	10	150	10000	500	2500	200	400	1500

Thiocure[®] Polythiole

Thiocure[®] Polythiole bieten ein breites Anwendungsspektrum in Kombination mit kommerziell erhältlichen Isocyanaten, Epoxyharzen, Acrylaten oder Polysulfiden



Thiocure-Epoxy

Thiocure[®]-Epoxy

(Homo)polymerization

Epoxy-Harz + Katalysator

- Lewis-Säure (z.B. Bortrihalogenid)
- Lewis-Base (z.B. tertiäres Amin)

Polyaddition

Epoxy-Harz + Co-reaktiv Härter

- NH-funktionale Härter
 - Aromatische/aliphatische Polyamine
 - Polyamide
 - Amidoamine...
- OH-funktionale Härter
 - Kresole
 - Carbonsäuren
 - Carbonsäureanhydride
- SH-funktionale Härter
 - Polythiole

Thiocure[®]-Epoxy

Thiocure[®] in Epoxy-Systemen

- Einsatz als Härter oder Co-Härter
- in Lösungsmittelhaltigen und -freien Formulierungen
- schnelle Aushärtung in katalysierten Systemen auch bei tiefen Temperaturen
- Realisierung flexibler Systeme

Thiocure[®]-Epoxy

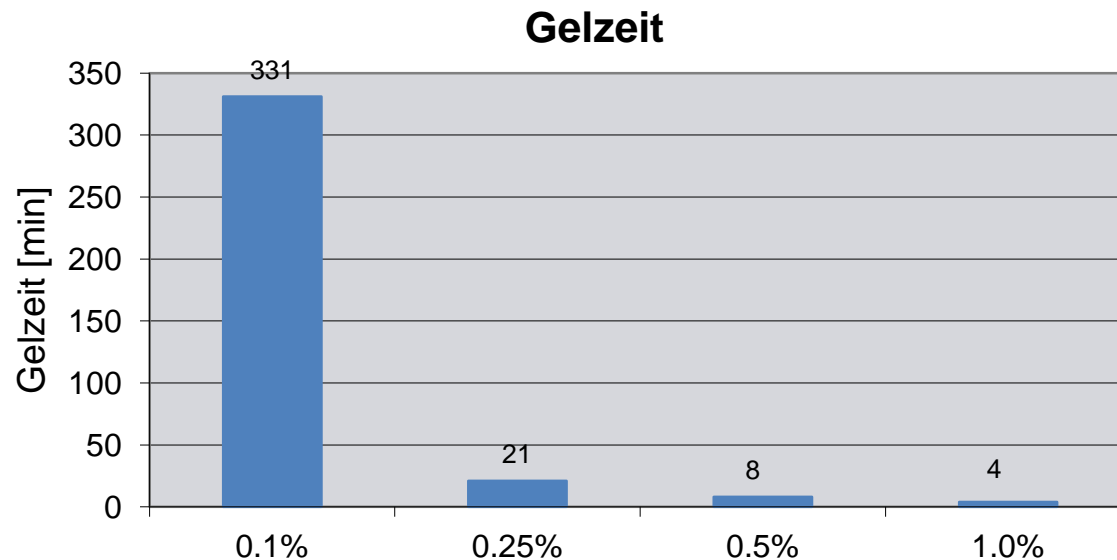
- in der Regel erfolgt stöchiometrische Umsetzung

$$\text{Thiocure (g)} = \frac{\text{Epoxyharz (g)} \times 33 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * 100}{\text{SH - Gehalt (\%)} \times \text{EEW} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}$$

- Aber auch sub-stöchiometrische Formulierungen sind möglich, die zu einem höheren Anteil an Homopolymerisation führen

Thiocure[®]-Epoxy: Katalyse

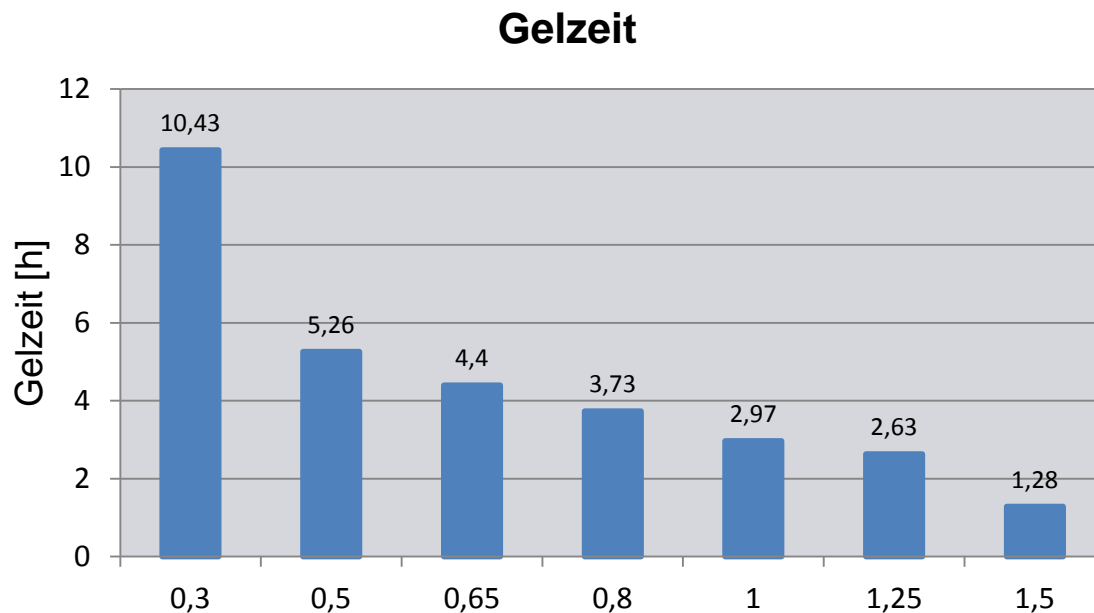
- schnelle Härtung kann nur mittels Katalyse realisiert werden
- bevorzugte Katalysatoren sind tertiäre Amine



100g Standard- EP-Harz,
65g Thiocure[®] PETMP,
DABCO[®] LV 33 / Addocat[®] 105

Thiocure[®]-Epoxy: Katalyse

- Alternativ können Phosphoniumsalze eingesetzt werden



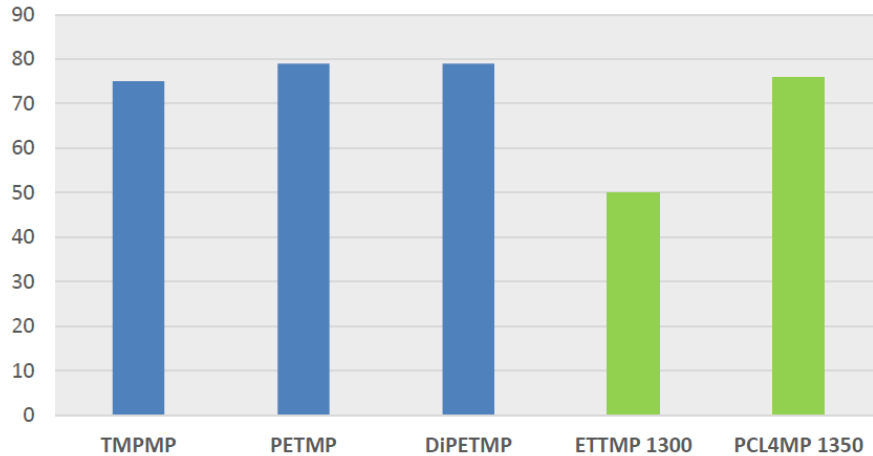
100 g Standard EP- Harz
65 g Thiocure[®] PETMP
Cyphos 3472P, (P44416 Br)

Thiocure[®]-Epoxy: Eigenschaften

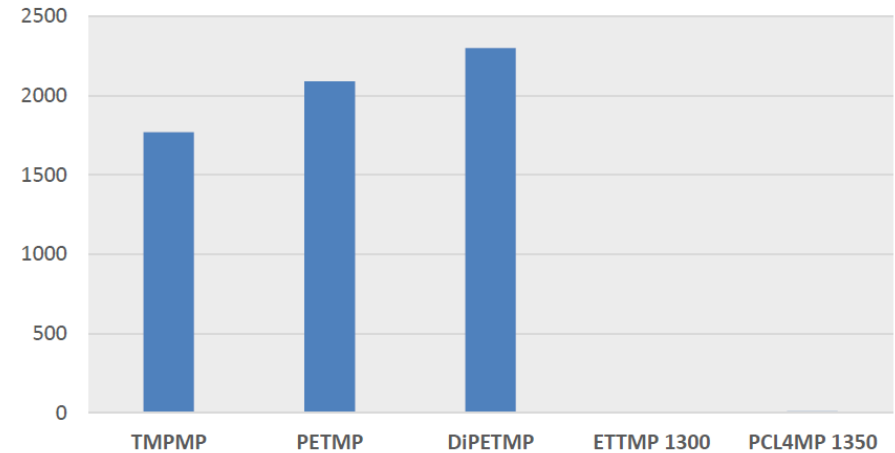
- Vergleich mechanischer Eigenschaften
 - Shore-Härte
 - Zugfestigkeit/Bruchspannung
 - E-Modul
- Vergleichssystem:
 - Bisphenol-A EP-Harz (EEW 185-190)
 - Thiocure[®] Polythiol (100% Vernetzung)
 - DABCO 33-LV: 1% (2,5% für Polymer-Polythiole)

Thiocure[®]-Epoxy: Eigenschaften

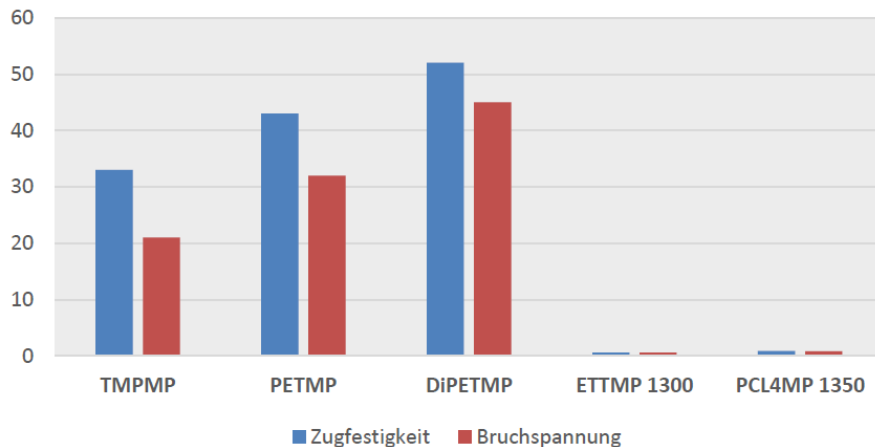
Shore-Härte



E-Modul



Zugfestigkeit und Bruchspannung



➤ polymere Polythiole, bilden weiche und flexible Produkte

Thiocure®-Epoxy: Eigenschaften

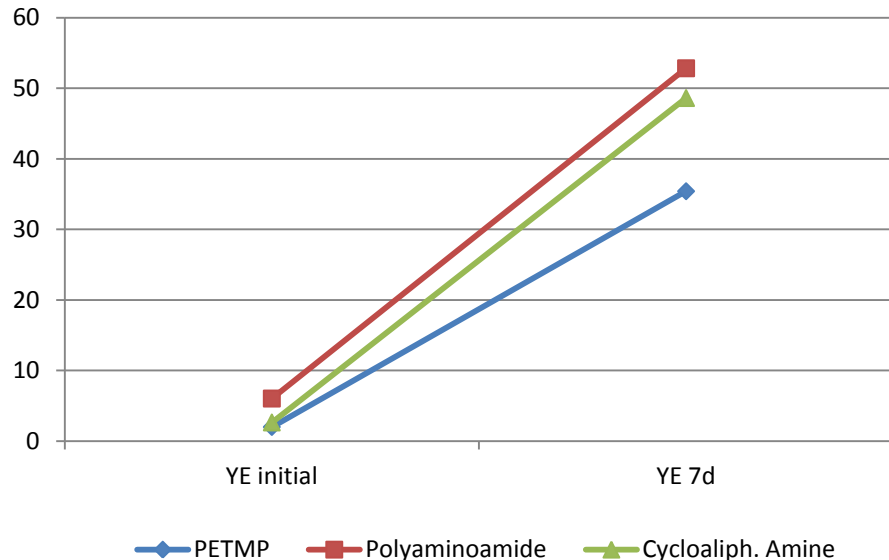


PETMP

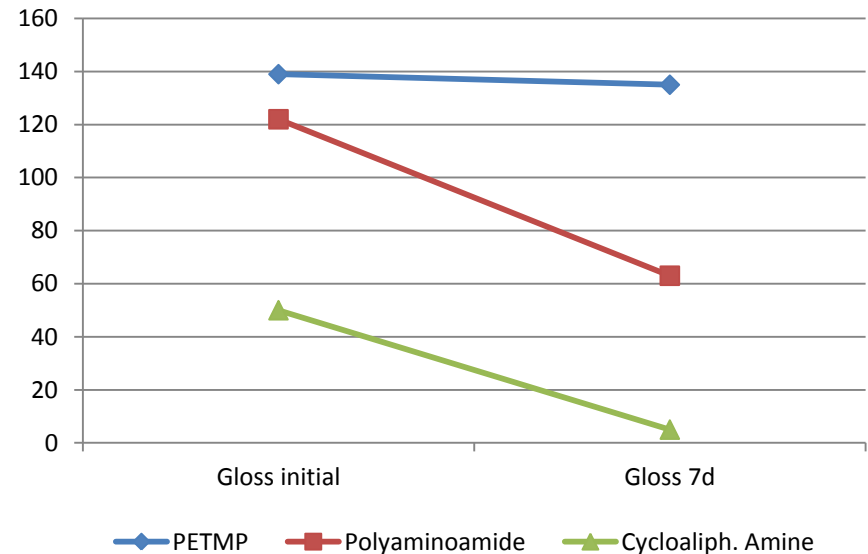
polyaminoamide

cycloaliphatic amine

Yellowing Index



Glanz



Thiocure®-Epoxy: Beispiele

➤ Tieftemperatur-härtende 2K Epoxy-Thiol Fußbodenbeschichtung

Component A			
1	Araldite PY 302-2	30,2	Bisphenol A/F Harz
2	Araldite DY-H	3,1	Hexandiol diglycidylether
3	Tributylborate	0,2	Inhibitor
4	Aerosil R-8200	0,2	
5	WorléeAdd 635	2,5	Entschäumer
6	Sachtleben R210	10,1	
7	Blanc Fix micro	5,0	
8	Silbond 600 MST	24,3	
9	Thiocure® PETMP	24,4	Tetrafunktionales Polythiol
		100,0	
Component B			
10	Pentamin DAH	0,2	
11	Dipropylene glycol	0,3	

Technical Data (Mixture Comp. A/B)	
Mixing Ratio	100 : 0.5
Brookfield Viscosity, 20 °C	6000 mPas
Solid Content	97.4%
Drying @20°C	Drying time approx. 4h Shore hardness after 24h @ 20°C: D78
Drying @ -4°C	Drying time approx. 20h Shore hardness after 24h @ -4°C: D70

Thiocure®-Epoxy: Beispiele

- Flexible und transparente 2K Epoxy-Thiol Gießlinge

Component A			
1	Epilox A 19-00	33,80	Bisphenol A Epoxy Harz
2	Tributylborat	0,15	Inhibitor
3	Thiocure® PCL4MP 1350	65,40	Tetrafunktionales Polymer
4	WorléeAdd 315	0,65	
		100,00	
Component B			
5	Versamine EH 50	1,50	Katalysator

Technical Data (Mixture Comp. A/B)

Mixing Ratio	100 : 1.5
Brookfield Viscosity, 20 °C	2000 mPas
Solid Content	99.4%
Geltime, 20°C	Approx. 4h
Shore Hardness [24h, RT]	D34
Shore Hardness [7d, RT]	D35



Thiocure-Isocyanat

Thiocure[®]-Isocyanate

1K-Systeme

- Physikalische Trocknung
- Feuchtigkeitstrocknung
- (Homo)Polyaddition

2K-Systeme (Polyaddition)

Isocyanat + reaktives Bindemittel

- OH-funktionales Bindemittel
 - Polyester
 - Acrylate
 - Polyether
- NH-funktionales Bindemittel
 - Polyetheramine
 - Polyaspartate
- SH-funktionales Bindemittel
 - Polythiole

Thiocure[®]-Isocyanate

Thiocure[®] in Isocyanat-Systemen

- Einsatz als Bindemittel oder Co-Binder
- Beschleunigung langsamer Polyol-Isocyanat Systeme
- Blasenfreie Aushärtung auch in dicken Schichten

Thiocure[®]-Isocyanate

- Polythiole können als Co-Bindemittel zusammen mit Polyolen eingesetzt werden, um die Aushärtung zu beschleunigen
- Aber auch stöchiometrische Umsetzung ist möglich

$$\text{Thiocure (g)} = \frac{\text{Isocyanate (g)} \times 33 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times \text{NCO - Gehalt (\%)}}{\text{SH - Gehalt (\%)} \times 42 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}$$

Thiocure®-Isocyanate: Reaktivität

- Polyamine und Polythiole zeigen höhere Reaktivität mit Isocyanaten als Polyole
- In Analogie zu den Epoxy-Systemen, kann bei Polythiolen der Zusatz eines Katalysators notwendig sein
- Achtung: Polyisocyanate (PICs) können ggf. noch Katalysator oder Katalysatorblocker enthalten, was die Reaktivität beeinflusst

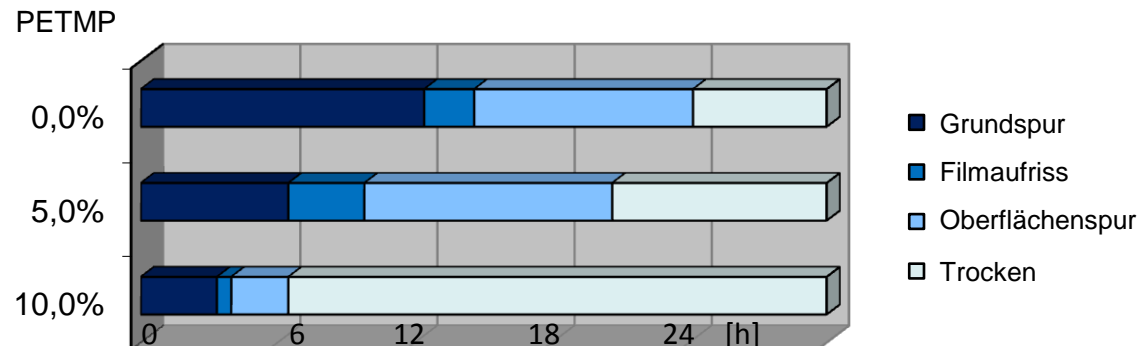
	74-01	74-02
Thiocure PETMP	100,00	100,0
WorléeAdd 315	1,2	1,2
Desmodur N3900	140,8	--
Tolonate HDT LV2	--	143,9
Gelzeit	11:03:00	149:08:27

Thiocure[®]-Isocyanate: Reaktivität

- Beschleunigung von Polyol-Isocyanat-Systemen
 - Zugabe von 1-10% Polythiol beschleunigen langsame Polyol-Isocyanat-Systeme

Desmophen[®] A 870 & Desmodur[®] N 100

Drying Recorder



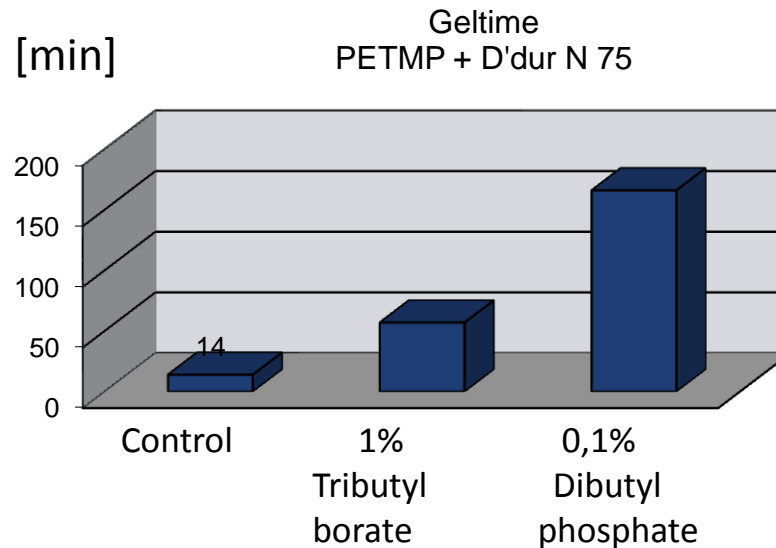
Thiol-Isocyanate: Katalyse

- Beschleunigung von Thiol-Isocyanat-Systemen
 - Quarternäre Ammoniumsalze (WorléeAdd[®] 422, BYK[®]-ES 80)
 - Metallkatalysatoren (K-KAT[®]5218; Al-Komplex)
 - Tertiäre Amine sind extrem effektiv, beeinflussen aber die Lagerstabilität

- Achtung:
 - DTBL katalysiert bei Raumtemp. nicht, da es durch Schwefel komplexiert/blockiert wird
 - Katalytische Aktivität setzt bei höheren Temperaturen ein (Blocked-Catalyst)

Thiocure[®]-Isocyanate: Inhibition

- Reaktivitätsreduzierung von Thiol-Isocyanat-Systemen
 - Verwendung von z.B. PETMP sl
 - Beimischung von Polyolen mit geringerer Reaktivität
 - Additivierung mit Inhibitoren Dibutylphosphat oder Tributylborat



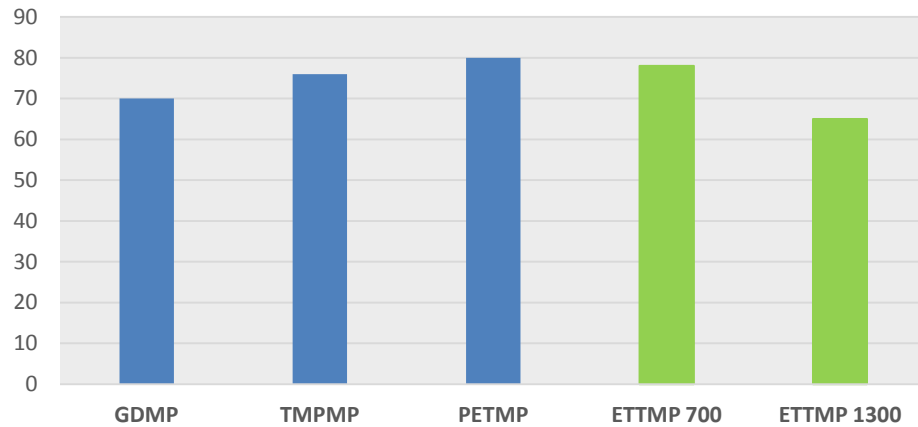
Thiocure®-Isocyanate: Eigenschaften

- Vergleich mechanischer Eigenschaften
 - Shore-Härte
 - Zugfestigkeit
 - E-Modul

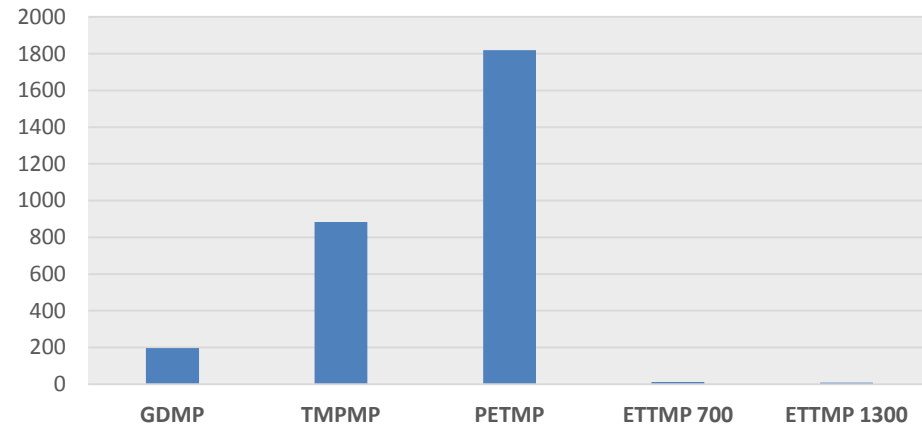
- Vergleichssystem:
 - Desmodur N3900 (HDI Trimer)
 - Thiocure® Polythiole (100% Vernetzung)

Thiocure[®]-Isocyanate: Eigenschaften

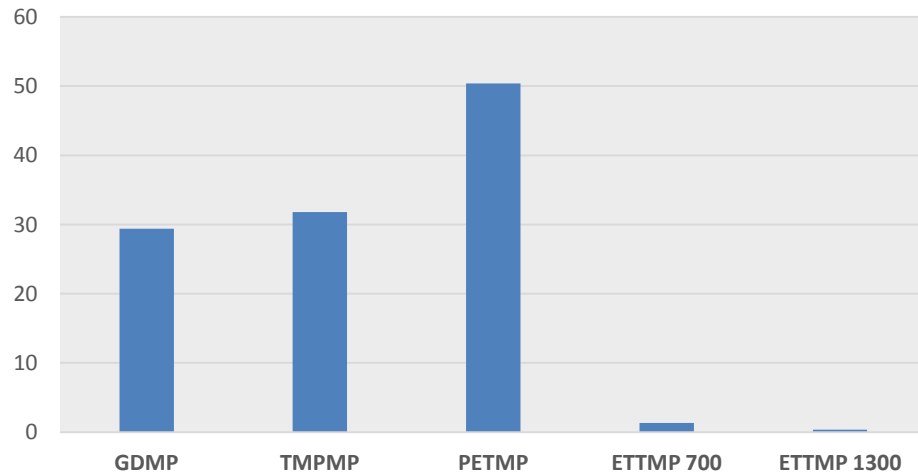
Shore-Härte



E-Modul

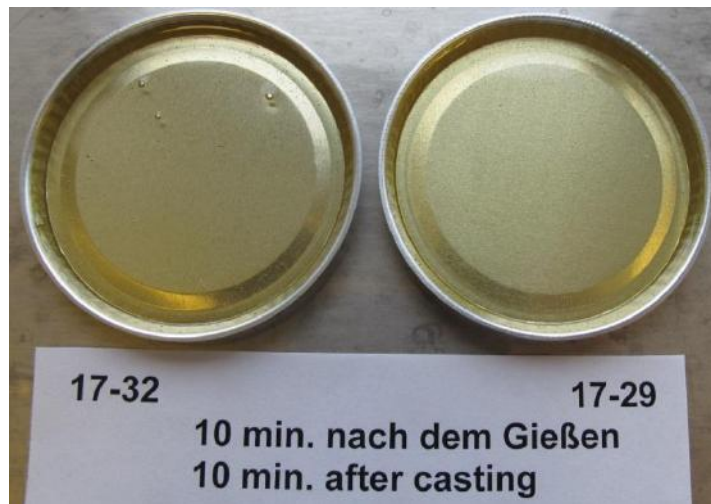


Zugfestigkeit



Thiocure®-Isocyanate: Eigenschaften

- Weniger Blasenbildung als bei Polyol-Isocyanat Reaktion

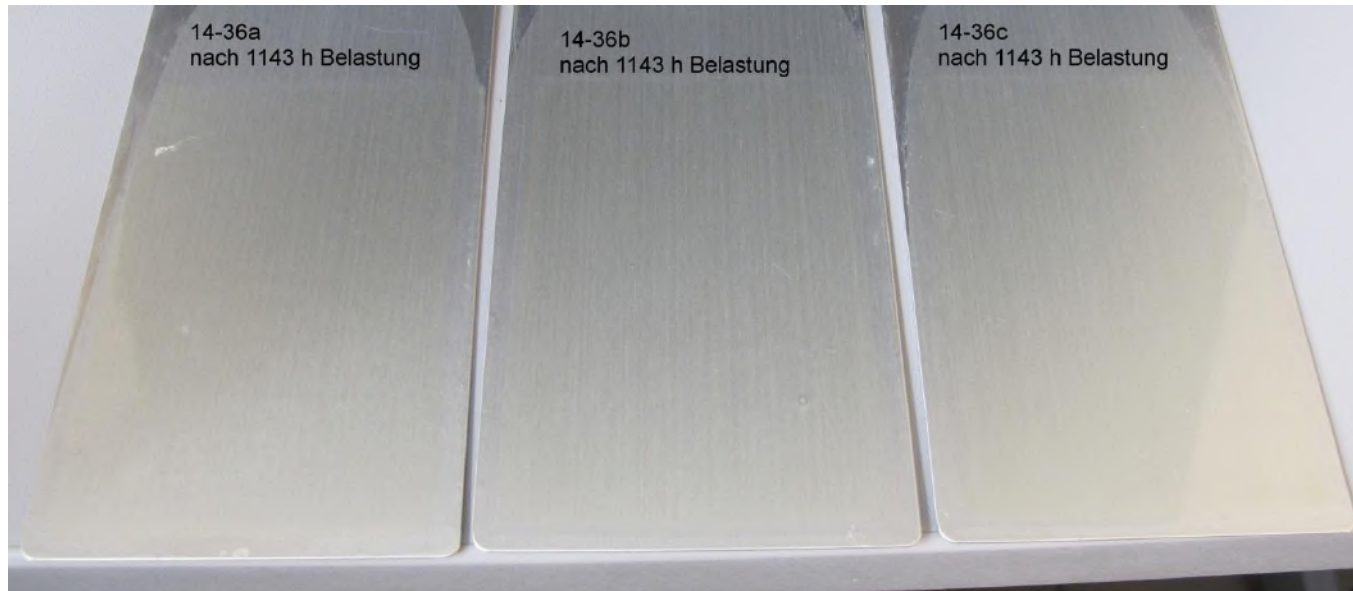


17-32 THIOCURE® ETTMP 700 + Desmodur® E 29

17-29 Polyetherpolyol + Desmodur® E 29

Thiocure[®]-Isocyanate: Eigenschaften

- Hervorragende UV-Stabilität (>1100h QUV-B Test)
- Kein Glanzverlust, nur geringe Vergilbung



THIOCURE[®] PETMP + Desmodur[®] N 100

Thiocure®-Isocyanate: Beispiele

- 2K Thiourethan Klarlack auf abgestreuter EP-Bodenbeschichtung

Component A		
1	Thiocure® PETMP	40,96
2	Worlée Add 422	0,04
Component B		
3	Tolonate HDT-LV2	59,0

Technical Data (Mixture Comp. A/B)

Viscosity, 20°C	approx. 500 mPas
Geltime, 20°C	approx. 5 Std.
Pendel Härte (Koenig, 7d, RT)	158 sek.



Thiocure[®]-Isocyanate

➤ 2K Thiourethan Hochglanzbeschichtung

Component A		
1	Thiocure [®] PETMP	40,96
2	Worlée Add 422	0,04
Component B		
3	Tolonate HDT-LV2	59,0

Technical Data (Mixture Comp. A/B)

Viscosity, 20°C	approx. 500 mPas
Geltime, 20°C	approx. 5 Std.
Shore Härte	D80
Pendel Härte (Koenig, 7d, RT)	158 sek.
Schichtdicke	1 cm



Zusammenfassung

Zusammenfassung

- Thiocure® Polythiole bieten **vielseitige Anwendungsmöglichkeiten** in Lacken, Klebstoffen und Dichtmassen
- Thiocure® Polythiole sind **kompatibel** zu gängigen Isocyanat-, Epoxy oder Acrylat-Harzen
- Thiocure® Polythiole zeichnen sich durch **hohe Reaktivität** aus
- Produkte mit Thiocure Polythiolen zeigen **gute Chemikalien- und UV-Beständigkeit** sowie hohen Glanz
- In Epoxy-Formulierungen ermöglichen Polythiole eine **schnelle Durchhärtung auch bei tiefen Temperaturen**
- In Kombination mit Isocyanaten kann eine **schnelle blasenfreie Aushärtung auch in dicken Schichten** erfolgen

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Erfahren Sie mehr unter www.thiochem.com

BRUNO BOCK
THIOCHEMICALS

EVANS
CHEMETICS