

POLYURETHANES : THE VERSATILE NEW AGE MATERIALS GOING STRONG AT SEVENTY

Launch of IPUA Technical Center, Pune, May 25, 2016



DR. S. SIVARAM

**A 201, Polymers & Advanced Materials Laboratory,
National Chemical Laboratory,
Pune, 411 008, INDIA**

Tel : 0091 20 2590 2614

Fax : 0091 20 2590 2615

Email : s.sivaram@ncl.res.in

www.swaminathansivaram.in

ANGEWANDTE CHEMIE

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der heftigsten Zeit und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Ausgabe A · 30. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 257-298 · September 1947

WISSENSCHAFTLICHER TEIL.

Fortsetzung der Zeitschrift "Die Chemie"

Das Di-isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)

Zusammenfassende Beschreibung eines neuen Aufbauprinzips für hochmolekulare Verbindungen (1927-1945)
 von Prof. Dr. OTTO BAYER, Farbwerke/IG Farben, Leverkusen/Rhein

Herstellung hochmolekularer Verbindungen
 Charakteristika der Kondensationsverfahren
 Charakteristika der Polyadditionsverfahren
 Grundlagen des Katalysatorpolyadditionsverfahrens
 Literatur: Polyurethane
 Eigenschaften von Toluendiol
 Diisocyanatpolyurethane (elastomere Materialien)
Patentlage
 Polyurethanaldehyde
 Veresterung von Polyurethane
 Eigenschaften von Diisocyanat
 Vorteile der Verfahren (chemische Eigenschaften)

Herstellung hochmolekularer Verbindungen
 Synthetische hochmolekulare Verbindungen werden bekanntlich nach zwei grundsätzlichen Verfahren entweder

1. durch Kondensation oder
 2. durch Polyaddition

hergestellt.

Die charakteristischsten Merkmale des Kondensationsverfahrens sind:

1. Eine erhebliche Menge Nebenprodukte (z. B. Wasser, Ammoniak, Alkohole, Säuren, Aldehyde, etc.) wird freigesetzt, was die Reinigung des Produktes erschwert.
2. Die Bildung des hochmolekularen Produktes verläuft in der Regel über einen mehrstufigen Mechanismus, bei dem die Moleküle in mehreren Stufen miteinander reagieren.
3. Die Kontrolle der Molekulargewichte ist schwierig, da die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Katalysator) einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben.
4. Die Kontrolle der Molekulargewichte ist schwierig, da die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Katalysator) einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben.

Zum Unterschied von dem Kondensationsverfahren ist das Wasser der Polymerisationsreaktion.

1. Die Nebenprodukte sind in der Regel in großer Menge (bis zu 50%) an Wasser, Ammoniak, Alkohole, Säuren, Aldehyde, etc. freigesetzt, was die Reinigung des Produktes erschwert.
2. Die Bildung des hochmolekularen Produktes verläuft in der Regel über einen mehrstufigen Mechanismus, bei dem die Moleküle in mehreren Stufen miteinander reagieren.

Diisocyanat
 1. Die Diisocyanat-Verbindungen (Isocyanat) sind die Hauptbestandteile der Polyurethane.
 2. Die Diisocyanat-Verbindungen (Isocyanat) sind die Hauptbestandteile der Polyurethane.
 3. Die Diisocyanat-Verbindungen (Isocyanat) sind die Hauptbestandteile der Polyurethane.
 4. Die Diisocyanat-Verbindungen (Isocyanat) sind die Hauptbestandteile der Polyurethane.

Herstellung hochmolekularer Verbindungen
 Synthetische hochmolekulare Verbindungen werden bekanntlich nach zwei grundsätzlichen Verfahren entweder

1. durch Kondensation oder
 2. durch Polyaddition

hergestellt.

Die charakteristischsten Merkmale des Kondensationsverfahrens sind:

1. Eine erhebliche Menge Nebenprodukte (z. B. Wasser, Ammoniak, Alkohole, Säuren, Aldehyde, etc.) wird freigesetzt, was die Reinigung des Produktes erschwert.
2. Die Bildung des hochmolekularen Produktes verläuft in der Regel über einen mehrstufigen Mechanismus, bei dem die Moleküle in mehreren Stufen miteinander reagieren.
3. Die Kontrolle der Molekulargewichte ist schwierig, da die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Katalysator) einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben.
4. Die Kontrolle der Molekulargewichte ist schwierig, da die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Katalysator) einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben.

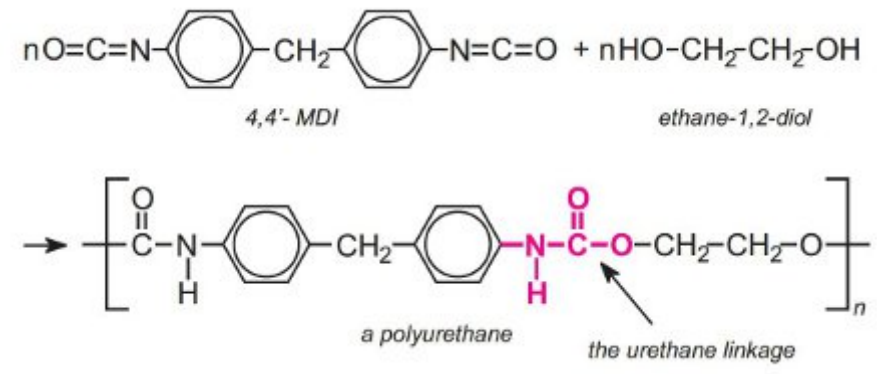
Zum Unterschied von dem Kondensationsverfahren ist das Wasser der Polymerisationsreaktion.

1. Die Nebenprodukte sind in der Regel in großer Menge (bis zu 50%) an Wasser, Ammoniak, Alkohole, Säuren, Aldehyde, etc. freigesetzt, was die Reinigung des Produktes erschwert.
2. Die Bildung des hochmolekularen Produktes verläuft in der Regel über einen mehrstufigen Mechanismus, bei dem die Moleküle in mehreren Stufen miteinander reagieren.

Polyurethanes are a unique class of addition polymers, which can behave as a thermoplastic, thermoset or an elastomer



1902-1982



German Patent 728.981 (1937) to I.G. Farben

PU TOUCH POINTS : TOUCHING OUR LIFE EVERYDAY

Hot and cold insulation



Refrigerators and freezers



Furniture and Mattresses



Automotive



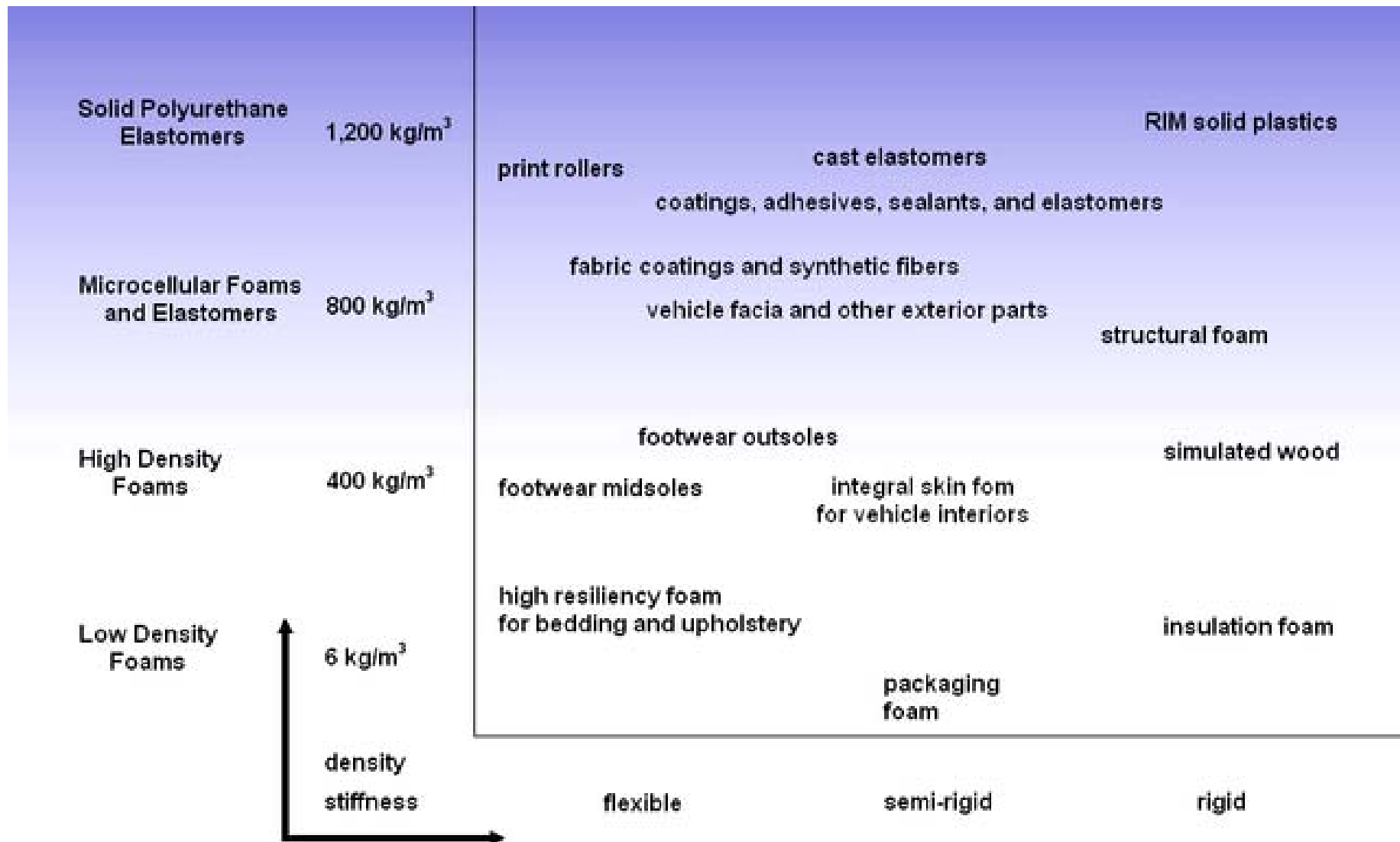
Shoe soles



POLYURETHANE : TIMELINES IN HISTORY

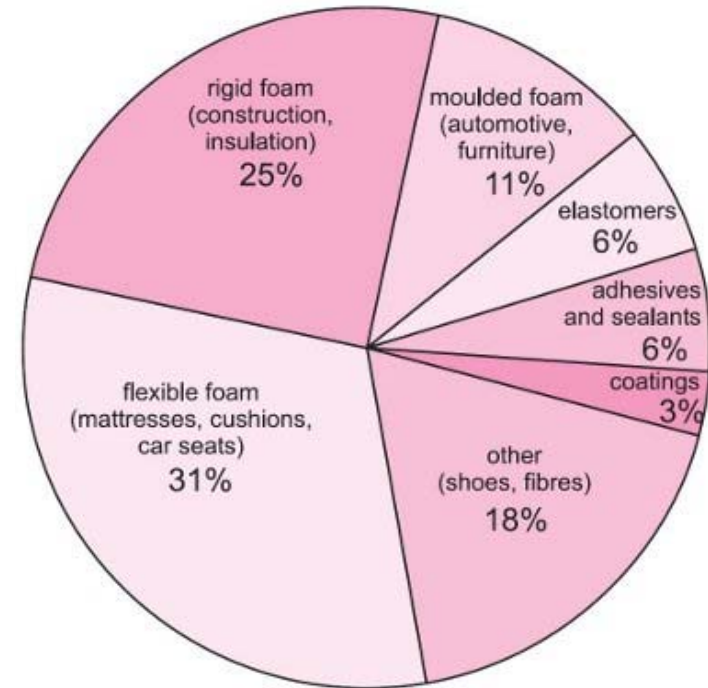
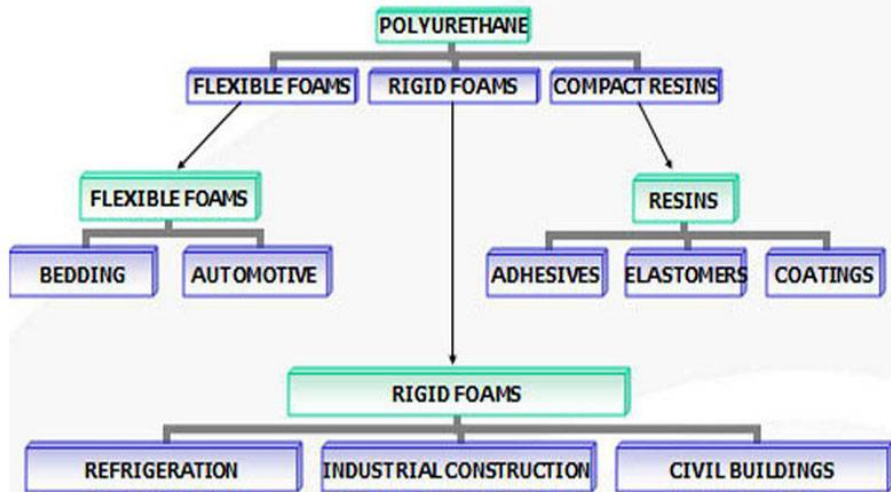
YEAR	EVENT
1937	Discovery of polyurethanes at IG Farben
1940	Rigid foams used first in aircrafts
1948	Use of PU foams in insulation
1953	PU shoe soles and foam cushions
1958	Spandex/ Lycra elastomeric fibers
1960	Sandwich building panels
1969	Automobile bumpers
1985	Energy absorbing foams
1993	Medical catheters
1995	Bicycle tyres
2001	Automotive tyres
2004	Artificial heart with PU Ventricles
2008	100% high speed swim suits
2011	PU manufacturing using polycarbonate diols

PU : VERSATILE MATERIALS WITH WIDE OPTIONS FOR TAILORING PROPERTIES



PU : APPLICATION SEGMENTS

The world of polyurethanes



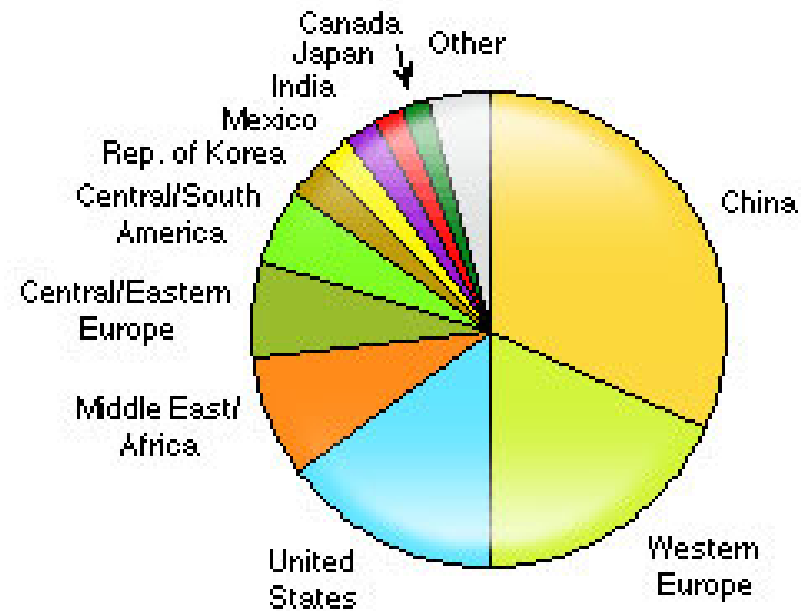
Global Capacity : 17 million tpa
Value : US \$ 55 million
India : 0.68 million tpa

PU consumption is directly related to the disposable income of the consuming population; Increasing standards of living will push the demand for PU based products in India

PU FOAM

- Largest amongst the category of cellular polymers
- Flexible (cushioning) and rigid (insulation)
- Excellent mechanical properties, elasticity, aging and chemical resistance
- Transportation of finished foam not economical; so manufacturing close to demand
- Growth driver : Regulation and energy efficiency

World Consumption of Polyurethane Foam—2012



SUSTAINABILITY ISSUES

- Polyols from renewable non - food resources
- Blowing agents for rigid foams with low global warming potentials
- Non bromine containing flame retardants
- Carbon dioxide as a feedstock for polyols
- PU without use of isocyanates (**Non Isocyanate Polyurethanes, NIPU**)
- Filled foams and composites
(crystalline nano-cellulose, micronized starch, wood powder)

CARBON DIOXIDE AS FEEDSTOCK FOR POLYOLS

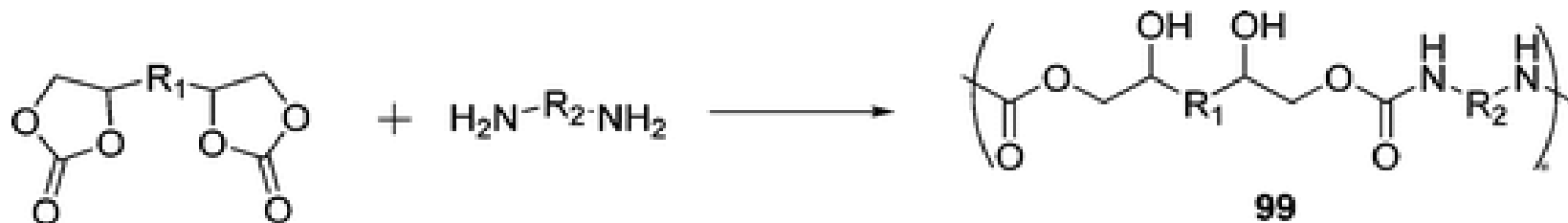
- Polycarbonate diols and polyether-carbonates have emerged as important polyols for PU
- Major producers : Covestro, Perstrop (Oxymer, polycarbonate diols based on 1,6-hexanediol), 100% polycarbonate diols based on propylene oxide (Novomer)
- Di-functional and tri-functional diols can be used in all applications of PU where currently polyether polyols are used
- 100% ether free polycarbonate diols with narrow polydispersity result in a 50 % increase in tensile strength, high energy absorbing property and slow recovery viscoelastic foams
- Depending on the amount of carbon dioxide incorporated, use of polycarbonate diols contribute to improvement in sustainability metrics



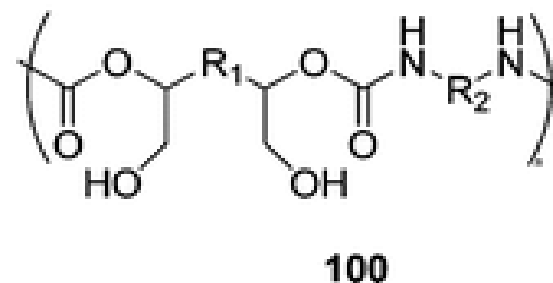
*NOVOMER poly(propylenecarbonate)
polyol in flexible foams*

PU WITHOUT ISOCYANATES (NIPU)

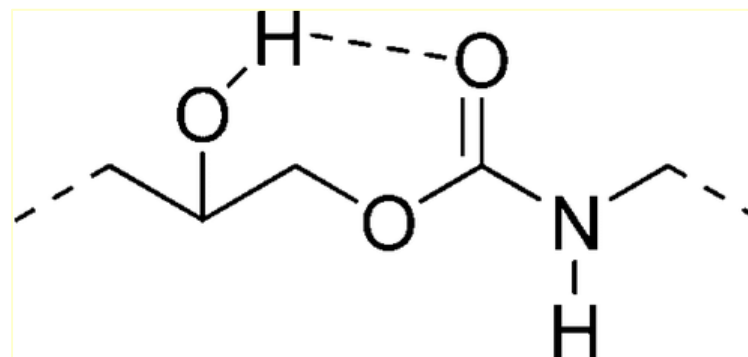
Ind. Eng. Chem. Res., 50, 6517 (2011); *Chem. Rev.* 2013, 113, 80–118; *PU Magazine*, 10, August-September 2013, p.2



Fundamental shift: From polyols to polyamines

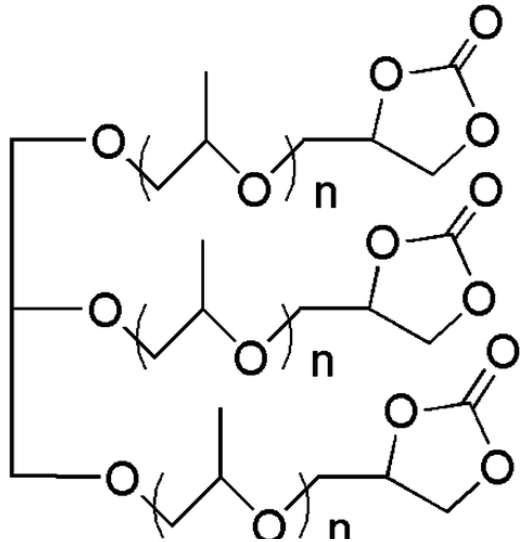


- Enhanced chemical resistance
- Lower permeability
- Improved water absorption
- Improved thermal stability
- Lower moisture sensitivity
- Weakness : Poor elasticity

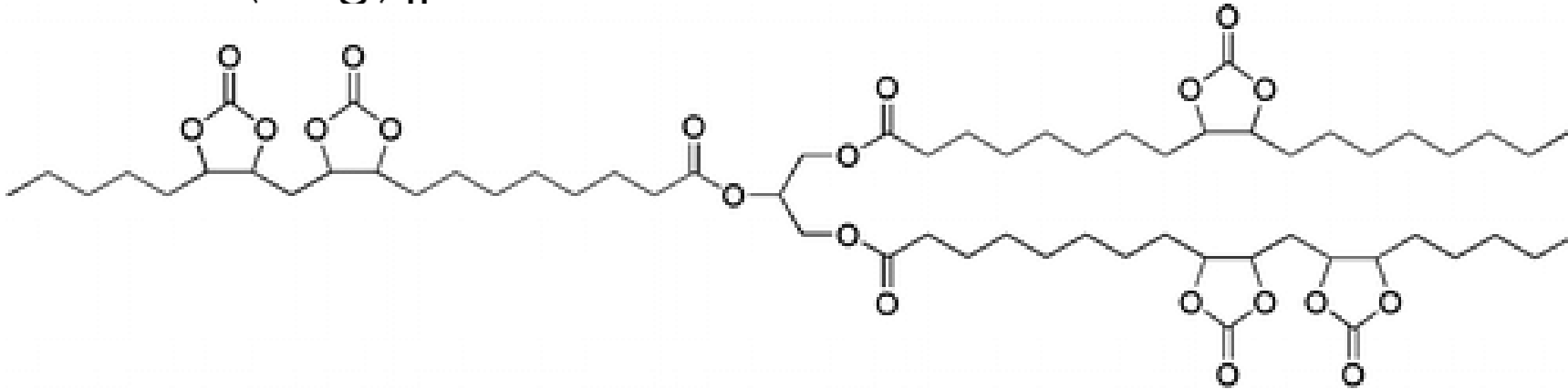


Applications : Adhesives, Sealants, Coatings, Foams
(Eurotech Ltd, USA)

MULTIFUNCTIONAL CYCLIC CARBONATES FOR NIPU



- Cyclo-carbonated Rapeseed
- Cyclo-carbonated CNSL
- Cyclo-carbonated Soybean oil (CSBO)



NIPU prepared by reacting CSBO with 1,2-ethylenediamine, 1,4-butylenediamine, or 1,6-hexamethylenediamine has a tensile strength of 2.6–6.9 MPa, an elongation at break of 163–232%, and a Shore A hardness of 84–93

PU RECYCLING : A CHALLENGE IN THE EMERGING CIRCULAR ECONOMY

- Low density materials pose a challenge for collection and transportation
- Industry poorly organized to handle end of life issues related to used mattresses and refrigerators
- Several options, but what are the viable ones? Re-bonded flexible foam, regrind, adhesive pressing, compression molding, glycolysis, pyrolysis

Need for enhanced education and advocacy

When volumes grow, end of life issues will become increasingly important; the concept of “extended producers responsibility” is inevitable for a large consuming nation such as India

ISSUES TO BE ADDRESSED BY INDUSTRY FOR BECOMING “FUTURE READY”

TODAY	IN THE FUTURE
Which customers do you serve today?	Which customers will you serve in the future?
Through what channels do you reach customers today?	Through what channels will you reach customers in the future?
Who are your competitors today?	Who will your competitors be in the future?
What is the basis for your competitive advantage today?	What will be the basis for your competitive advantage in the future?
Where do your margins come from today?	Where will your margins come from in the future?
What skills or capabilities make you unique today?	What skills or capabilities will make you unique in the future?

A CLUSTER APPROACH TO INNOVATION

Philosophy

- A group of companies with common objectives decide to form an Innovation Cluster with a defined and shared innovation agenda
- Small, decentralized and easily manageable
- Industry owned, resourced and managed
- Shared investment and costs
- Leverage available public funds and incentives
- Located preferably next to an academic center of excellence to take advantage of students faculty resources and equipment

Focus

- *Product design and engineering*
- *Quality systems and processes*
- *Material selection and cost performance optimization*
- *LCA, regulatory and sustainability issues*
- *Precompetitive R&D*
- *Global information gateway*

Resources

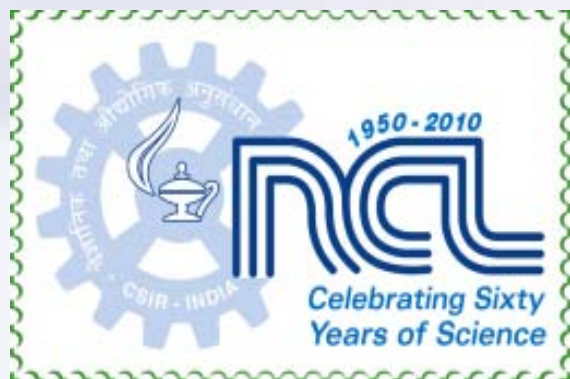
- *Computational*
- *Information*
- *Material data bases*
- *Design tools*

Every morning in Africa, a gazelle wakes up. It knows it must run faster than the fastest lion or it will be killed. Every morning a lion wakes up. It knows it must outrun the slowest gazelle or it will starve to death. It does not matter whether you are lion or the gazelle. When the sun comes up, you better start running.



Christopher McDougall, Born to Run: A Hidden Tribe, Super athletes, and the Greatest Race the World has Never Seen

**SMALL OR BIG, WE CERTAINLY DO NOT HAVE
THE LUXURY OF STANDING STILL !**



THANK YOU

