



(19) **REPUBLIKA HRVATSKA**
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO



(10) Identifikator
dokumenta:

HR P20050063 A2

HR P20050063 A2

(12) **PRIJAVA PATENTA**

(51) Int. Cl.⁷: **C 08 G 18/22**
C 08 G 18/24
C 08 G 18/79
C 08 G 18/66

(21) Broj prijave u HR: **P20050063A**
(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: **20.01.2005.**
(43) Datum objave prijave patenta u HR: **30.04.2005.**
(86) Broj međunarodne prijave: **PCT/BE03/000107**
Datum podnošenja međunarodne prijave **17.06.2003.**
(87) Broj međunarodne objave: **WO 04/000905**
Datum međunarodne objave **31.12.2003.**

(31) Broj prve prijave: PCTBE02/00104 (32) Datum podnošenja prve prijave: 21.06.2002. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: **BE**

(71) Podnositelj prijave: **Recticel, Plejadenlaan 15, 1200 Brussels, BE**
(72) Izumitelji: **Geert Trossaert, Hundelgemsebaan 30, 9630 Zwalm, BE**
Eddie Du Prez, Molenberg 28, 9660 Brakel, BE
(74) Punomoćnik: **CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.d., ZAGREB, HR**

(54) Naziv izuma: **MIKROSTANIČNI ILI NESTANIČNI FOTOSTABILNI POLIURETANSKI MATERIJAL I**
POSTUPAK NJEGOVE PROIZVODNJE

(57) Sažetak: Izum se odnosi na poliuretanski materijal koji se proizvodi od reaktivne smjese koja se sastoji od izocijanatne komponente koja je sastavljena od barem jednog izocijanatnog spoja, koji ima barem dvije NCO- grupe koje nisu direktno vezane za aromatsku grupu; komponenta reaktivnih s izocijanatom i katalizatorske komponente koja je u biti bez olova i koja sadrži barem jedan organobizmutni (III) katalizator. Da se omogući isparavanje ili vrijednost VOC, (engl. Volatile Organic Compounds) poliuretanskog materijala smanjilo na manje od 250 ppm, ili čak manje od 150 ili 100 ppm, koristi se organobizmutni (III) i/ili organokositreni (II ili IV) katalizator koji sadrži bilo C₁₄-C₂₀ karboksilatne grupe ili C₂-C₂₀ karboksilatne grupe supstituirane barem jednom grupom koja reagira s izocijanatom. Katalizatorska komponenta još sadrži organocink (II) karboksilat. Kao poželjni katalizator su bizmut oleat, dimetilfosfor dioleat i cink oktoat.

HR P20050063 A2

OPIS IZUMA

Prikazani izum se odnosi na postupak proizvodnje mikrostaničnog ili nestaničnog fotostabilnog poliuretanskog materijala gustoće veće od 500 kg/m^3 , povoljno veće od 700 kg/m^3 , postupak u kojem se reaktivna smjesa ostavi reagirati da dobijemo poliuretanski materijal, gdje se reaktivna smjesa sastoji od komponenata koje su definirane u preambuli zahtjeva 1 i koja konkretno sadrži katalizatorsku komponentu, koja u biti ne sadrži olovo i koja sadrži organobismut (III) kao katalizator.

Takav postupak se koristi za proizvodnju termoplastičnog poliuretanskog materijala (TPU), birajući funkcionalnost dvije različite, međusobno reaktivne komponente. TPU materijal se proizvodi, na primjer, u takozvanom postupku reaktivne ekstruzije, u obliku granulata koji je predviđen za daljnju obradu ekstruzijom ili postupkom oblikovanja maziva. Netermoplastični poliuretanski materijali se obično proizvode postupkom pomoću spreja ili postupkom oblikovanja reakcionim injektiranjem (REVI).

Sprej postupak za proizvodnju fotostabilnog elastomernog poliuretanskog materijala, koji je mikrostanični ili nestanični, opisan je, na primjer, u EP-B-0 379 246. U ovom europskom patentu su opisani različiti tipovi katalizatora, uključujući organoolovo, organobismut, organokositar i alkalne katalizatore, koji se koriste u kombinaciji s aminskim inicijatorom da se postigne željeni katalitički efekt. Da se poboljša željena fotostabilnost poliuretanskog materijala, opisane su smjese antioksidanata i apsorbera UV. Opisani su brojni primjeri različitih poliuretanskih formulacija, od kojih je u svakom korištena ista kombinacija antioksidanta i apsorbera UV.

RIM postupak za proizvodnju fotostabilnog mikrostaničnog ili nestaničnog elastomernog poliuretanskog materijala opisan je u EP-B-0 929 586.1 u postupcima opisanim u ovom patentu, različiti tipovi katalizatora su opisani uključujući organoolovo, organobismut, organokositar i alkalne katalizatore. Ovi katalizatori se koriste u kombinaciji s aminskim inicijatorom da se postigne željeni katalitički efekt.

Poliuretanski materijali, napravljeni u skladu s gore opisanim europskim patentima, koriste se uglavnom u automobilske industriji, na primjer, za brtvljenje prozora, a naročito za unutarnje ukrasne dijelove, kao što su upravljačka ploča, konzole, pretinac za rukavice, obloge vrata, itd. Za ovu namjenu, postavljaju se uvijek visoki zahtjevi za poliuretanske materijale. Prije svega, bilo kakva upotreba organoolova je zabranjena ili će biti zabranjena u skoroj budućnosti. Osim toga, dok su u početku bila promatrana samo svojstva maglenja materijala (mjereno u skladu s DIN 75 201, određivanje osobina maglenja vjetrobranskog stakla od materijala za brtvljenje u motornim vozilima), sada će se određivati i sadržaj isparenih organskih spojeva (VOC). Daimler Chrsler je, na primjer, razvio svoj postupak testiranja PB VWT 709 za mjerenje sadržaja VOC poliuretanskog uzorka, dok je Volkswagen razvio svoj vlastiti postupak testiranja PV 3341, čije je prvo izdanje bilo čak prosinca 1987. U ovoj specifikaciji, vrijednosti VOC se uvijek mjere prema postupku testiranja Daimler Chrslera, PB VWT 709.

Bitno ograničenje postupaka prikazanih u gore opisanim europskim patentima, naročito onim postupcima gdje nije korišten olovni katalizator, je to što se pomoću njih dobivaju poliuretanski materijali s previsokom vrijednošću VOC. Sada su izumitelji pronašli da je ovo prije svega zbog korištenja organobismuta, organokositara i alkalnih katalizatora (naročito DBU spojeva: 1,8-diazobiciklo(5,4,0)undecen-7-fenolat).

Slijedeći spoj koji ima negativno djelovanje na vrijednost VOC je BHT (bis-2,6-terc butil-4-hidroksitoluen), koje se koristi kao stabilizator (antioksidant) u komponentama koje sadrže aktivan vodik, korišten u primjerima iz EP-B-0 379 246 i EP-B-0 929 586. Od kasnijih devedesetih, proizvođači poliola počeli su proizvoditi polieterpoliole, koji ne sadrže BHT, tj., koji sadrže manje od 50 ppm BHT. Kad se koristi takav poliol bez BHT u primjerima iz EP-B-0 929 586, gdje nema spojeva od organoolova u svojstvu katalizatora, vrijednosti VOC u ovim primjerima su još uvijek previsoke, konkretno, znatno više od 250 ppm. Ove visoke vrijednosti VOC potječu od prisutnosti organokositrenog katalizatora i organobismuta i/ili alkalnog katalizatora, koji su korišteni u ovim primjerima i za koje su sadašnji izumitelji pronašli da povećavaju vrijednosti VOC mnogostruko više nego organoolovni katalizator.

Cilj ovog izuma je, prema tome, da osigura novi postupak proizvodnje mikrostaničnog ili nestaničnog fotostabilnog poliuretanskog materijala, koji omogućava da se dobije poliuretanski materijal sa vrijednošću VOC manjom od 250 ppm, ili čak manjom od 150 ili 100 ppm, bez upotrebe organoolovnog katalizatora.

Da se postigne ovaj cilj, karakteristika postupka u skladu s ovim izumom je da organobismutni katalizator sadrži barem jedan organobismutni (III) katalizator kojem odgovara slijedeća formula (I):



gdje je $m = 0-2$

$p = 1-3$

$m + p = 3$

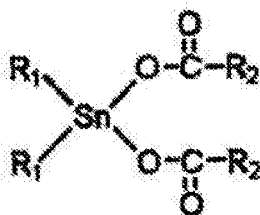
R_1 je C_1-C_8 alkil grupa, a

R_2 je ili

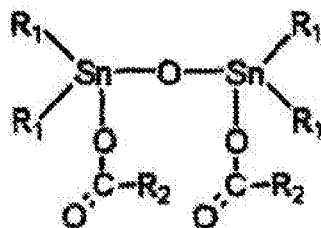
linearna ili razgranata $C_{13}-C_{19}$ alkil ili alkenil grupa, ili

linearna ili razgranata C_1-C_{19} alkil ili alkenil grupa, povoljno, C_7-C_{19} alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom koja reagira s izocijanatom, posebno jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH_2 - grupa, i/ili

navedena katalizatorska komponenta sadrži, kao dodatak navedenom organobizmutnom katalizatoru, barem jedan organokositreni (II ili IV) katalizator, kojem odgovara slijedeća formula (II):



slijedeća formula (III):



ili slijedeća formula (IV):



gdje je

R_1 C_1-C_8 alkil grupa; a

R_2 je ili

linearna ili razgranata $C_{13}-C_{19}$ alkil ili alkenil grupa, ili

linearna ili razgranata C_1-C_{19} alkil ili alkenil grupa, povoljno C_7-C_{19} alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom koja reagira s izocijanatom, posebno jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH_2 - grupa,

gdje su komponente reaktivne smjese nadalje izabrane na taj način da dobijen poliuretanski materijal ima vrijednost VOC, mjerenu u skladu s Daimler Chrvsler PB VWT 709 standardom, nižu od 250 ppm, povoljno nižu od 150 ppm i najpovoljnije nižu od ili jednaku 100 ppm.

U skladu s ovim izumom, pronađeno je da se korištenjem takvih organobizmutnih i/ili organokositrenih katalizatora postiže bitno smanjenje vrijednosti VOC bez upotrebe organoolovnog katalizatora. Izraz "u biti ne sadrži olovo" se koristi u ovoj specifikaciji u značenju da olovo nije prisutno ili je prisutno samo u tragovima koji se naročito ne mogu detektirati konvencionalnim tehnikama, pri čemu poliuretanski materijal sadrži manje od 5 ppm, povoljno manje od 1 ppm elementa olova.

Za proizvodnju poliuretanskih pjena, koje imaju gustoću manju od 500 kg/m^3 , već se zna iz US-B-6 194 475 da se koristi cink (II) ili kositar (II) ricinoleat u kombinaciji sa stano kaprilatom kao katalizatorom da se smanji otpuštanje kaprilne kiseline. U jednom primjeru, naime, u Primjeru 19, kositar (II) ricinoleat je korišten kao jedini katalizator. Iz ovog primjera izgleda da čak i kad se koristi količina kositar ricinoleata koja je pet puta veća od količine kositar oktoata, vrijeme potpunog podizanja pjene je još uvijek 15% veće. Potreba za većom količinom kositar (II) ricinoleata kao katalizatora u proizvodnji fleksibilne poliuretanske pjene, u usporedbi s kositar (II) oktoatom, je potvrđena u US-A1-2002/0016376.

U postupku u skladu sa ovim izumom, međutim, radi se mikrostanični ili nestanični poliuretanski materijal koji ima veću gustoću i koji očvršćava u mnogo kraćem vremenu. Poliuretanski materijal se dalje zasniva na izocijanatnom spoju, gdje izocijanatne grupe nisu direktno spojene s aromatičnom grupom i koja je, prema tome, mnogo manje reaktivna nego aromatični izocijanati korišteni u US-B-6 194 475 i US-A1-2002/0016376. Drugim riječima, katalitički

sustav korišten u postupku u skladu s ovim izumom je djelotvorniji da se izbjegne potreba za prevelikom količinom katalizatora. Takvu veliku količinu katalizatora treba izbjegavati ne samo s ekonomskog stanovišta. Maksimalna količina katalizatora u poliolskoj ili u izocijanatnoj mješavini je, na primjer, također ograničena kompatibilnošću različitih spojeva unutar mješavine. Kad spojevi nisu kompatibilni jedni s drugima u svojim odgovarajućim količinama, mogu se, na primjer, javiti nepovoljna razdvajanja na faze unutar mješavine.

U suprotnosti s postupcima opisanim u US-B-6 194 475 i US-A1-2002/00163 76, u postupku prema ovom izumu upotrebljen je organobizmutski katalizator, za koji je nađeno da je znatno djelotvorniji u katalizaciji "nearomatičnih" poliuretanskih formulacija nego organokositrenski ili organocinkov katalizator.

U odnosu na organobizmutni katalizator, sadašnji izumitelji su prilično neočekivano našli da, nasuprot upotrebi organokositarnog (II) katalizatora u proizvodnji aromatične poliuretanske pjene, isti katalitički efekt se postiže kad se zamijeni bizmut oktoat (=bizmut kaprilat), koji je uobičajen organobizmutni katalizator u proizvodnji mikrostaničnih ili nestaničnih fotostabilnih poliuretanskih materijala, sličnom količinom bizmutoleata, tj., količinom bizmutoleata koja sadrži sličnu količinu elementa bizmuta kao bizmut oktoat.

Sadašnji izumitelji su dalje našli da su, i za organobizmutni i za organokositarni katalizator, karboksilati visoke molekularne težine, različiti od ricinoleata, i karboksilati niže molekularne težine, koji sadrže grupe reaktivne s izocijanatom, efektivni u smanjivanju otparavanja poliuretanskog materijala, što je u suprotnosti s nalazima u US-B-6 194 475, prema kojem cink stearat, oleat i 12-hidroksistearat ne bi imali nikakve pozitivne učinke na vrijednosti otparavanja.

Što se tiče upotrebe organokositrenog katalizatora, nađeno je da kombinacija organobizmutskog i organokositrenog katalizatora ima prednost u svjetlu činjenice da organobizmutni katalizator izaziva brzi početni porast viskoznosti dok je organokositreni katalizator aktivniji na kraju reakcije polimerizacije. Pošto jako brzi porast viskoznosti ima negativan efekat na vrijeme do očvršćavanja (tack-free time), ovo vrijeme do očvršćavanja se smanjuje zamjenjivanjem dijela bizmutskog katalizatora kositrenim katalizatorom. Takvo smanjeno vrijeme do očvršćavanja je važno da se postigne ekonomski prihvatljivo vrijeme oblikovanja.

U jednom povoljnom izvođenju postupka prema ovom izumu, katalizatorska komponenta nadalje sadrži organocinkov (II) katalizator kojem odgovara konkretno slijedeća formula (V):



gdje je R_2 $\text{C}_1\text{-C}_{19}$, povoljno $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alkil ili alkenil grupa, koja je linearna ili razgranata i koja je supstituirana ili nesupstituirana. Povoljno, organocinkov katalizator sadrži cink dioktoat.

Sadašnji izumitelji su pronašli da, baš kao i organoolovni karboksilati, cink karboksilati ne izazivaju otparavanja ili samo u maloj količini. Za proizvodnju mikrostaničnih ili nestaničnih fotostabilnih poliuretanskih materijala, pronađeno je da kombinacija organobizmutnog i organocinkovog katalizatora ima prednost u svjetlu činjenice da organocinkov katalizator kompetira s ili inhibira organobizmutski katalizator, tako da se sprječava da organobizmutni katalizator izaziva prebrzi porast viskoznosti, tako da je aktivnost organobizmutnog katalizatora produžena i skraćeno je vrijeme očvršćavanja.

Povoljno je da katalizatorska komponenta sadrži organobizmut, organocink i organokositar kao katalizatore, naročito kad se reaktivna smjesa nanosi sprejem. Na ovaj način, aktivnost bizmutnog katalizatora se produžava kompeticijom s cinkovim katalizatorom i organokositreni katalizator osiguravaju efektivno očvršćivanje na kraju reakcije polimerizacije. Ovaj drugi efekt je naročito povoljan u primjeni spreja zbog niže temperature očvršćavanja poliuretanskog materijala na kraju reakcije polimerizacije, pa prema tome i njegove niže reaktivnosti, u usporedbi s RIM postupkom koji se odvija u zatvorenom, zagrijanom kalupu.

Ostale specifičnosti i prednosti ovog izuma postati će jasne iz slijedećeg opisa niza komponenata i formulacija koje se koriste u postupcima iz ovog izuma i iz njega dobijenih poliuretanskih materijala.

Općenito, izum se odnosi na postupak proizvodnje mikrostaničnog ili nestaničnog fotostabilnog poliuretanskog materijala, konkretno, elastomernog poliuretanskog materijala, koji ima gustoću veću od 500 kg/m^3 , naročito, veću od 700 kg/m^3 . U praksi, gustoća poliuretanskog materijala je obično manja od 1200 kg/m^3 . Poliuretanski materijali su mikrostanični, po mogućnosti s integralnim omotačem, ili nestanični. Proizvode se polazeći od reaktivne smjese poliuretanskih prethodnika, koji se ostave izreagirati, naročito, takozvanim postupkom "jednog ubrizgavanja" gdje se komponente reaktivne poliuretanske smjese mješaju prije nego što se stave u kalup ili na površinu kalupa. Ovo se radi

postupkom spreja, kao što je opisano u primjeru u EP-B-0 379 246 ili postupkom oblikovanja reakcionim injektiranjem (RIM), kao što je opisano u primjeru u EP-B-0 929 586. U ova dva različita postupaka, dvije mješavine se obično prvo sastave, naime, takozvana poliolska mješavina i izocijanatna mješavina, koje se mješaju prije nego što se nanese sprejem na površinu kalupa ili injektiraju u kalup. Osim mogućih primjena u spreju ili RIM, također se radi termoplastični poliuretanski materijal, na primjer, tehnikom reaktivne ekstruzije.

U postupku iz ovog izuma, reaktivna poliuretanska smjesa se sastoji od najmanje slijedećih komponenti:

A) izocijanatna komponenta sastavljena od barem jednog izocijanatnog spoja koje ima barem dvije NCO- grupe koje nisu direktno spojene s aromatskom grupom;

B) komponente koje su reaktivne s izocijanatom koje sadrže

b1) komponentu s aktivnim vodikom, koja ima barem jedan spoj s aktivnim vodikom i ima: funkcionalne grupe koje sadrže primarne i/ili sekundarne OH- grupe, NH- grupe i/ili NH₂- grupe;

nominalnu funkcionalnost od 2 do 8; i

ekvivalentnu težinu između 100 i 4000, povoljno između 800 i 2000;

b2) od oko 0 do oko 30 dijelova, povoljno od oko 2 do oko 30 dijelova, na 100 dijelova komponenata b1, b2 i b3, komponenata koje produžuju lance i/ili ih križno povezuju, koje se sastoje od barem jedne komponente koja produžava lance i/ili barem jedne komponente koja ih križno povezuje, s ekvivalentnom težinom manjom od 100, čije su funkcionalne grupe OH- grupe, od kojih su barem 50% primarne OH- grupe i čija funkcionalnost je od 2 do 6; i

b3) aminsko-iniciatorsku komponentu koja formira ko-katalitički sustav s katalizatorskom komponentom C i koja se sastoji od barem jednog aminskog iniciatora s funkcionalnošću od 2 do 6 i ekvivalentne težine manje ili jednake 200 i koja sadrži barem jednu alifatičku ili alicikličku NH₂- ili NH- grupu; i

C) katalizatorsku komponentu koja u biti ne sadrži olovo i koja sadrži barem jedan organobismutni (III) katalizator.

Izocijanatna komponenta sadrži jedan izocijanatni spoj ili smjesu izocijanatnih spojeva. Povoljni izocijanatni spojevi su vrlo različiti. Bitna značajka izocijanatnih spojeva je da sadrže barem dvije NCO- grupe koje nisu direktno spojene s aromatskom grupom. Poliuretanski materijal dobijen na ovaj način radi se fotostabilan. Izocijanatna komponenta povoljno sadrži IPDI (izoforondiiizocijanat) monomere ili trimere ili njihovu smjesu, gdje je povoljno da smjesa IPDI monomera/trimera ima sadržaj NCO između 24,5 i 34 težinskih %. Opciono, koristi se i izocijanatni pretpolimer, gdje je dio NCO- grupa već reagirao sa spojem koji sadrži aktivan vodik. Umjesto IPDI, koristi se drugi "nearomatski" izocijanati, kao što su TMXDI, HDI, H6XDI i H12MDI ili njihovi derivati. Ovi izocijanati su opisani u EP-B-0 379 246, čiji opis je uključen ovdje referencom.

Komponente reaktivne s izocijanatom prije svega sadrže komponentu s aktivnim vodikom. Ova komponenta se sastoji od jednog ili više spojeva koji sadrže aktivan vodik, koja imaju ekvivalentnu težinu između 100 i 4000 i nominalnu funkcionalnost od 2 do 8. Povoljno je da su ovi spojevi koji sadrže aktivan vodik polieterpolioli s terminalnim OH-grupama, dobijeni poliadicijom propilen oksida i/ili etilen oksida na inicijatorima niske molekularne težine s OH-, NH- i/ili NH₂- grupama i s funkcionalnošću od 2 do 8.

Ova funkcionalnost odgovara nominalnoj funkcionalnosti polieterpoliola. Povoljna nominalna funkcionalnost spojeva koji sadrže aktivan vodik je od 2 do 4. Što se tiče reaktivnosti spojeva koji sadrže aktivan vodik, povoljno je da barem 50%, a još povoljnije barem 70% OH- grupa reaktivnih s izocijanatom je primarne OH- grupe.

Umjesto, ili uz OH- grupu, spojevi koji sadrže aktivan vodik sadrže i NH- ili NH₂-grupe reaktivne s izocijanatom. Primjer takvih spojeva su takozvani Jeffamines od Texaco.

Drugi tipovi spojeva koji sadrže aktivan vodik su poliestarpolioli koji formiraju esterske proizvode kondenzacijom dikarboksilne kiseline s polialkoholima niske molekularne težine, s funkcionalnošću od 2 do 8, povoljno od 2 do 4, koje odgovaraju nominalnoj funkcionalnosti poliestarpoliola.

Drugi povoljni spojevi koji sadrže aktivan vodik su politetrametilen eter glikoli (PTMG), koji su politetrahidrofuran s 100% primarnih OH- grupa i koji imaju nominalnu funkcionalnost 2 i hidroksilni broj od 35 do 200.

Komponente reaktivne s izocijanatom nadalje sadrže komponentu koja križno povezuje lance i/ili ih produžava, koja se sastoji od barem jedne komponente koja produžava lance i/ili barem jedne komponente koja ih križno povezuje, čije su funkcionalne grupe OH grupe. Komponenta koja produžava lance i/ili ona koja ih križno povezuje ima ekvivalentnu težinu manju od 100. Prisutnost ove komponente koja produžava lance i/ili ove koja ih križno povezuje je obično, ali ne uvijek, potrebno. Upotrebljava se u količini od 0 do oko 30 dijelova, povoljno od oko 2 do oko 30 dijelova, na 100 dijelova komponenata b1, b2 i b3.

Tipične povoljne komponente koje križno povezuju lance ili ih produžavaju samo s aktivnim OH grupama, s funkcionalnošću od 2 do 4, hidroksilnim brojem većim od 250 i koncentracijom primarnih OH grupa većom od 50%, su etilen glikol, propandiol, butandiol, pentandiol, heksandiol, glicerol, trimetilolpropan, trietanolamin, trimetiletan, pentaeritrol, bisfenol A i cikloheksandimetanol, a također i mogući proizvodi adicije iz svih ovih primjera s manje od 5 ili s 5 molova etilen oksida i/ili propilen oksida po molu komponente koja križno povezuje lance ili ih produžava.

Komponente reaktivne s izocijanatom konačno sadrže aminske inicijatorske komponente koje formiraju ko-katalitički sustav s katalizatorskom komponentom C. Takvi inicijatori su opisani u US-A-4 150 206 i US-A-4 292 411, uz uvjet daje potrebna minimalna funkcionalnost 2.

Alifatski ili aliciklički alkanolamini ili poliamini, s amino grupom koja nije direktno vezana za aromatički prsten, obično se uzimaju u obzir. Broj NH- i/ili NH₂- grupa je barem 2, ako OH- grupe nisu prisutne i barem 1 ako su OH- grupe prisutne. Ukupan broj reaktivnih grupa, formiranih od -NH-, -NH₂ ili -OH, uglavnom varira između 2 i 5.

Tipični povoljni spojevi, naročito alifatski spojevi s funkcionalnošću od 2 do 4, su slijedeći: monoetanol-amin, dietanolamin, diisopropanolamine, etilendiamin, isoforondiamin, N,N'-dimetil(dietil)-etilendiamin, 2-amino-2-metil (ili etil)-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 3-amino-1,2-propandiol, 2-amino-2-metil (etil)-1,3-propandiol.

"Jeffamines" (Texaco) (propilen oksidni proizvodi adicije koji imaju uglavnom terminalne primarne NH₂ ili sekundarne NH grupe - funkcionalnost 2 do 3). Proizvodi adicije propilen oksida i/ili etilen oksida na etilendiaminski inicijator (2 do 8 mola/mol etilendiamin).

Ranije navedene komponente fotostabilne poliuretanske formulacije su već opisane s više detalja u EP-B-0 379 246, a također u EP-B-0 929 586, čiji opisi su uključeni ovdje referencom.

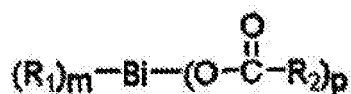
Nedostatak poznatih fotostabilnih poliuretanskih formulacija je što proizvedeni poliuretanski materijali imaju vrlo visoku vrijednost VOC i što se većina njih proizvodi katalitičkim sustavom koji sadrži organski katalizator.

Da se smanji vrijednost VOC, prije svega su upotrebljene komponente s aktivnim vodikom, naročito, polietarpoliol, koji ne sadrži BHT ili koji sadrži samo malu količinu ovog stabilizatora, naročito količinu manju od 50 ppm. Poznato je da BHT zaista doprinosi otparavanju poliuretanskih materijala i zato ga treba izbjegavati da se smanji vrijednost VOC.

Bitno svojstvo ovog izuma da smanji vrijednosti otparavanja VOC je poseban izbor katalizatora. U postupku iz ovog izuma upotrebljava se organobizmutni (III) katalizator, opcionalno u kombinaciji s organokositatom (IV), organocinkom (II) i/ili nekim drugim katalizatorom kao što je katalizator zeolitnog tipa. Alkalni katalizatori opisani u EP-B-0 379 246 se, međutim, više ne koriste, ili samo u tako maloj količini da vrijednost VOC dobijenog poliuretanskog materijala ostane ispod gornje granice od 250, 150 ili 100 ppm.

Organobizmutni (III) katalizator

Povoljno je da organobizmutni katalizator korišten u postupku iz ovog izuma sadrži organobizmutni katalizator koji odgovara slijedećoj općoj formuli (I):



gdje je

m = 0-2

p = 1-3

m + p = 3

R₁ je C₁-C₈ alkil grupa, a

R₂ je ili:

linearna ili razgranata C₁₃-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, ili

linearna ili razgranata C₁-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, povoljno C₇-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom reaktivnom s izocijanatom, naročito jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH₂- grupa.

U usporedbi s organobizmutnim katalizatorom bizmut-(III)-2-etilheksoat (= "bizmut oktoat"), organobizmutni katalizatori formule (I) rade znatno manje volatilne spojeve u poliuretanskom materijalu. Ovo je ili zbog činjenice daje karboksilna kiselina dobijena kad je katalizator hidroliziran manje volatilna zbog toga što ima veću molekularnu težinu, ili zbog činjenice daje ova karboksilna kiselina supstituirana grupom reaktivnom s izocijanatom, tako daje kemijski vezana u poliuretansku mrežu.

Kad je bizmutni katalizator mono- ili dialkylkarboksilat ($m = 1$ ili 2), povoljno je daje alkil grupa R_1 C_1 - C_4 alkil grupa s obzirom na veću reaktivnost i nižu točku topljenja. Niža točka topljenja je važna s obzirom na činjenicu da je povoljno da se katalizator u tekućem stanju doda poliuretanskom sustavu. Najpovoljnije je da je bizmutni katalizator bizmut karboksilat ($m = 0$), jer su takvi karboksilati već komercijalno dostupni i osiguravaju dobar katalitički efekat. Bizmutni katalizatori ovog tipa su, na primjer, bizmut miristat, bizmut miristoleat, bizmut palmitat, bizmut stearat, bizmut oleat, bizmut linoleat, bizmut linolenat i bizmut ricinoleat.

Među ovim primjerima, bizmut ricinoleat sadrži karboksilnu grupu supstituiranu grupom reaktivnom s izocijanatom, konkretnije, OH- grupom. U slučaju ovako supstituiranih karboksil grupa, R_2 grupa je manje molekularne težine. Povoljno je da je R_2 grupa C_7 - C_{19} alkil ili alkenil grupa.

Pošto grupe reaktivne s izocijanatom na katalizatorskom spoju izazivaju smanjenje katalitičke aktivnosti vezivanjem katalizatora za poliuretanski matriks, povoljno je da se koristi organobizmutni katalizator formule (I), gdje je R_2 C_{13} - C_{19} alkil ili alkenil grupa koja nije supstituirana grupom reaktivnom s izocijanatom. Nadalje je povoljno da je R_2 grupa linearna.

Povoljno je da R_2 alkil ili alkenil grupa bude C_{15} - C_{19} alkil ili alkenil grupa, s obzirom na niži napon pare karboksilnih kiselina veće molekularne težine što rezultira u nižim vrijednostima VOC. Dalje je povoljno da R_2 grupe budu alkenil grupe. Prisutnost jedne ili više dvogubih veza zaista snižava točku topljenja katalizatora tako da, čak i s većom molekularnom težinom, katalizator se dodaje u tekućem stanju poliuretanskom sustavu. S obzirom na činjenicu da oni kombiniraju relativno visoku molekularnu težinu s relativno niskom točkom topljenja, oleil grupe, linoleil grupe, linolenil grupe ili njihove kombinacije su najpovoljnije kao R_2COO - grupe u formuli (I) organobizmutnog katalizatora. Najpovoljniji organobizmutni katalizator je bizmut (III) oleat, gdje mali dio karboksilatnih grupa čine linoleat i linolenat grupe zbog upotrebe prirodnih ulja za pripremu ovog organobizmutnog katalizatora.

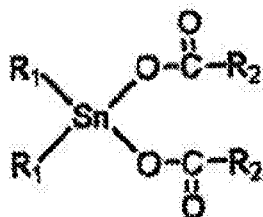
Kao što je već pomenuto ranije, reaktivna smjesa se prvo sprejem nanosi na površinu kalupa. U ovom slučaju, organobizmutni katalizator se obično koristi u takvoj količini da dobijeni poliuretanski materijal sadrži 150 do 850 ppm, povoljno 150 do 600 ppm, elementa bizmuta. Reaktivna smjesa treba također biti injektirana u zatvoreni kalup, prema postupku oblikovanja reakcionim injektiranjem (RIM). U ovom slučaju, organobizmutni katalizator se obično koristi u takvoj količini da dobijeni poliuretanski materijal sadrži 250 do 2500 ppm, povoljno 800 do 1650 ppm, elementa bizmuta.

U postupku iz ovog izuma, povoljno je da se organobizmutni katalizator doda mješavini poliola, jer kada se doda mješavini izocijanata, dobij a se sustav koji je manje stabilan u odnosu na reaktivnost. Kad se dodaju mješavini poliola, organobizmutni katalizatori formule (I), gdje je R_2 C_{13} - C_{19} , povoljno C_{13} - C_{19} alkil ili alkenil grupa, pružaju dodatnu prednost time što su manje osjetljivi na hidrolizu u poliolskoj mješavini.

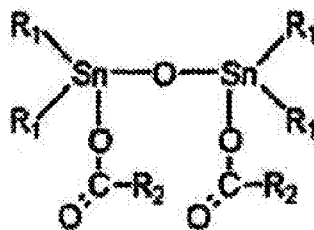
Osim organobizmutnih katalizatora formule (I), organobizmutni katalizator korišten u postupku iz ovog izuma sadrži druge organobizmutne (III) katalizatore, kao što je bizmut oktoat. Pošto upotreba ovih katalizatora povećava vrijednost VOC dobijenog poliuretanskog materijala, njih treba koristiti samo u dovoljno malim količinama, tj., u takvim količinama da vrijednost VOC ostane ispod propisane maksimalne vrijednosti. U nekim slučajevima, pokazalo se da upotreba organobizmutnog katalizatora formule (I) nije bitna i da zahtjevani katalitički efekt se naročito dobije kombinacijom organokositrenog katalizatora i male količine organobizmutnog katalizatora koji oslobađa isparljiva spojeva bez prelaska dozvoljene vrijednosti VOC.

Organokositreni katalizator

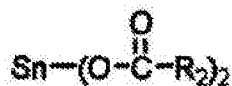
Organokositreni katalizator korišten u povoljnom izvođenju postupka iz ovog izuma odgovara slijedećoj općoj formuli (II):



slijedećoj općoj formuli (III):



ili slijedećoj općoj formuli (IV)



gdje je

R_1 C_1 - C_8 alkil grupa, a

R_2 je ili:

linearna ili razgranata C_{13} - C_{19} alkil ili alkenil grupa, ili

linearna ili razgranata C_1 - C_{19} alkil ili alkenil grupa, povoljno C_7 - C_{19} alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom reaktivnom s izocijanatom, naročito jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH_2 - grupa.

U usporedbi s organokositrenim katalizatorom dimetilkositardineodekanoatom, gornji organokositarni katalizatori stvaraju mnogo manje isparljiva spojeva u poliuretanskom materijalu. Ovo je ili zbog činjenice da je karboksilna kiselina dobijena kad je katalizator hidroliziran manje isparljiva zbog toga što ima veću molekularnu težinu, ili zbog činjenice da je ova karboksilna kiselina supstituirana grupom reaktivnom s izocijanatom, tako da je kemijski vezana u poliuretanski matriks. U slučaju tako supstituiranih karboksilnih grupa, R_2 grupa ima manju molekularnu težinu. Povoljno je da je R_2 grupa C_7 - C_{19} alkil ili alkenil grupa.

Pošto grupe reaktivne s izocijanatom na katalizatorskom spoju izazivaju smanjenje katalitičke aktivnosti vezivanjem katalizatora za poliuretanski matriks, povoljno je koristiti organokositreni katalizator formule (II), (III) ili (IV) gdje je R_2 C_{13} - C_{19} alkil ili alkenil grupa koja nije supstituirana grupom reaktivnom s izocijanatom. Nadalje je povoljno da je R_2 grupa linearna.

U postupku iz izuma, povoljno je koristiti kositreni katalizator formule (II). Nađeno je da su zaista organokositreni katalizatori formule (III) osjetljiviji na hidrolizu nego organokositreni katalizatori formule (II). Osim toga, nađeno je da su organokositreni (IV) katalizatori djelotvorniji nego organokositreni (II) katalizatori korišteni, na primjer, u postupcima opisanim u US-B-6 194 475, iako takvi organokositreni katalizatori, naročito, kositar ricinoleat, se također koriste u postupku iz ovog izuma, pogotovo kad glavni katalitički efekt osigurava organobizmutni katalizator. Pošto su i organokositreni katalizatori formule (II) prilično osjetljivi na hidrolizu, povoljno je da se dodaju izocijanatnoj mješavini. Čak i u izocijanatnoj mješavini, organokositreni katalizatori formule (II) su podvrgnuti hidrolizi, konkretnije, kao rezultat kontakta s vlagom iz zraka. Obzirom na ovaj problem s hidrolizom, organokositreni katalizatori, gdje R_2 grupa ne sadrži grupe reaktivne s izocijanatom, su naročito povoljni, jer bi inače organokositreni katalizatori reagirali već u izocijanatnoj mješavini ili bi se dodavali poliolskoj mješavini, gdje su još više podvrgnuti hidrolizi.

Povoljno je da je R_2 alkil ili alkenil grupa C_{15} - C_{19} alkil ili alkenil grupa s obzirom na niži tlak pare karboksilnih kiselina visoke molekularne težine, što rezultira u nižoj vrijednosti VOC. Dalje je povoljno da su R_2 grupe alkenil grupe. Prisustvo jedne ili više dvogubih veza zaista snižava točku topljenja katalizatora tako da, čak i kad je već molekularne težine, katalizator se dodaje u tekućem stanju poliuretanskom sustavu. S obzirom na činjenicu da one kombiniraju relativno visoke molekularne težine s relativno niskom točkom topljenja, oleil grupe, linoleil grupe, linolenil grupe ili njihove kombinacije su najpovoljnije kao R_2COO -grupe u formulama (II) i (III) organokositrenog katalizatora.

Povoljno je da alkil grupa R_1 je C_1 - C_4 alkil grupa, najpovoljnije metil grupa, s obzirom na višu reaktivnost takvih katalizatora.

Najpovoljniji organokositreni katalizatori su dialkilkositardioleati, naročito dimetilkositardioleati, gdje mali dio karboksilatnih grupa čine linoleat i linolenat grupe zbog upotrebe prirodnih ulja za proizvodnju ovog organokositrenog katalizatora.

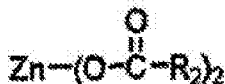
Kad se reaktivna smjesa obrađuje za nanošenje sprejem, organokositreni katalizator se obično koristi u takvoj količini da dobijeni poliuretanski materijal sadrži 200 do 1600 ppm, povoljno 200 do 1000 ppm, elementa kositra. Kad se reaktivna smjesa obrađuje prema postupku oblikovanja reakcionim injektiranjem (RIM), organokositreni katalizator se

obično koristi u takvoj količini da dobijeni poliuretanski materijal sadrži 200 do 1600 ppm, povoljno 300 do 1000 ppm, elementa kositra.

Prednost povoljnog izvođenja, gdje se kositreni katalizator koristi u kombinaciji s bizmutnim katalizatorom, je u tome da kositreni katalizator osigurava efektivno očvršćivanje na kraju reakcije polimerizacije, time smanjujući vrijeme do očvršćivanja. Ova prednost je izraženija u primjeni spreja, nego u primjeni RIM s obzirom na nižu temperaturu reagujućeg poliuretanskog materijala na kraju reakcije polimerizacije, kad se reaktivna smjesa nanosi sprejem na otvorenu površinu kalupa.

Organocinkov (II) katalizator

U povoljnom izvođenju postupka iz ovog izuma, koristi se organocink (II) katalizator. Ovaj organocinkov katalizator konkretno odgovara slijedećoj općoj formuli (V):



gdje je R₂ C₁ do C₁₉ alkil ili alkenil grupa, koja je linearna ili razgranata i koja je supstituirana ili nesupstituirana.

Povoljno je da R₂ je C₁ do C₁₂ alkil ili alkenil grupa, pošto su ti cinkovi katalizatori tekući, što je povoljno s obzirom na njihovu obradivost. Suprotno od organobizmutnih i organokositrenih katalizatora, organocinkov katalizator sadrži manje slobodnih karboksilnih kiselina i/ili je otporniji na hidrolizu, tako da se stvara manje slobodnih karboksilnih kiselina. Cinkov katalizator, prema tome, sadržati karboksilne grupe niže molekularne težine, tj. više isparljivu karboksilnu kiselinu. Prednost se daje upotrebi cink dioktoata.

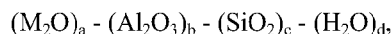
Prema ovom izumu, nađeno je da, suprotno od aromatskih elastomernih poliuretanskih sustava i poliuretanskih pjenastih sustava, organocinkovi katalizatori, kao takvi, ne osiguravaju efektivnu katalizu poliuretanskih polimerizacionih reakcija "nearomatskih" mikrostaničnih ili nestaničnih fotostabilnih poliuretanskih formulacija. U skladu s ovim izumom, ipak se prvenstveno koristi organobizmutni katalizator za osiguravanje potrebnog katalitičkog efekta. Nađeno je da, u kombinaciji s organobizmutnim katalizatorom, organocinkov katalizator poboljšava katalitički efekt bizmuta, tako da se, u stvari, postiže sinergijski efekt kad se koristi ova kombinacija katalizatora, naročito kad se organocinkov katalizator koristi u relativno maloj količini u odnosu na količinu bizmutnog katalizatora.

U postupku iz ovog izuma, organocinkov katalizator zaista nije namijenjen osiguranju katalitičkog efekta, nego je pronađeno da organocinkov katalizator kompetira u početnoj fazi reakcije s organobizmutnim katalizatorom i da se nepovoljni brzi rast viskoznosti, izazvan organobizmutnim katalizatorom, izbjegava na ovaj način ili barem smanjuje. Ovaj efekt se postiže kad katalizatorska komponenta sadrži organobizmutni i organocinkov katalizator čiji je odnos elementarni bizmut/elementarni cink veći od 8/1, povoljno veći od 9/1, kad se reaktivna smjesa nanosi sprejem. Kad se reaktivna smjesa nanosi RIM postupkom, gdje se reakcija obično odvija na višoj temperaturi, više cinkovog katalizatora je potrebno da se spriječi prebrzi rast viskoznosti. Daljnja razlika u odnosu na RIM postupak je što je u postupku sprejem brži početni rast viskoznosti poželjan da reakciona smjesa ne iscuri. U slučaju nanošenja sprejem, katalizatorska komponenta, prema tome, sadrži organobizmutni i organocinkov katalizator čiji je odnos elementarni bizmut/elementarni cink veći od 4/1, povoljno veći od 5/1. U obje primjene, upotreba većih količina organocinkovog katalizatora nije povoljna zbog negativnog efekta koje takve veće količine imaju na brzinu očvršćivanja.

U jednom povoljnom izvođenju ovog izuma, povoljno je da katalizatorska komponenta sadrži kombinaciju organobizmutnog, organokositrenog i organocinkovog katalizatora. Takvom kombinacijom katalizatora postiže se optimalna kataliza bez upotrebe olovnog katalizatora, gdje organocinkov katalizator osigurava sporiji početni rast viskoznosti, dok organokositreni katalizator osigurava dobro krajnje očvršćivanje, naročito u primjenama spreja.

Drugi katalizatori

U postupku iz ovog izuma, mogu se koristiti i drugi katalizatori, pod uvjetom da oni ne čine isparljiva spojeva, ili čine samo male količine isparljivih spojeva u poliuretanskom materijalu. Ovi drugi katalizatori mogu, na primjer, biti izabrani između drugih organobismutnih ili organokositrenih spojeva navedenih u EP-B-0 379 246. Oni pogotovo uključuju zeolitni tip katalizatora, koji su opisani u ovom Europskom patentu i koji ne proizvode isparljive spojeve. Ovi katalizatori su alkalni aluminijevi silikati s ionima Na i/ili K, gdje je povoljan promjer mikro šupljina između 2 i 10 Å, a tipično između 3 i 4 Å i kojima odgovara slijedeća opća formula:



gdje M predstavlja kalij i/ili natrij. Uz kalij i/ili natrij, mogu biti prisutni i kalcijevi ioni.

Ovi silikati su pomiješani, kao fini prašci ili kao paste, u tekućem disperzionom mediju s ostalim proizvodima reakcije za dobijanje poliuretanskog materijala.

Kao stoje već ranije navedeno, povoljno je da se alkalni katalizatori opisani u EP-B-0 379 246 ne koriste, ili samo u maloj količini, u postupku iz ovog izuma, jer izazivaju povećanje isparljivih spojeva u poliuretanskom materijalu.

Da se smanji vrijednost VOC dobijenog poliuretanskog materijala, povoljno je da se izocijanatna komponenta i komponente reaktivne s izocijanatom miješaju jedna s drugom u takvim količinama da je NCO-indeks (= broj NCO - grupa x 100/broj grupa reaktivnih s izocijanatom) veći od 90, povoljnije veći od 95 i najpovoljnije veći od ili jednak 100. U slučaju tako visokih NCO-indeksa, u biti ne ostane neizreagiranih grupa reaktivnih s izocijanatom, konkretno, OH- grupa, u poliuretanskom materijalu. Kad je NCO-indeks veći od 100, NCO- grupa ima u višku, koji će, međutim, reagirati s vodom prisutnom u poliolnoj komponenti ili s vlagom iz zraka, da napravi amine, koji dalje reagiraju sa slobodnim NCO-grupama da napravi ureu. Bez obzira na ove daljnje reakcije, povoljno je da je NCO-indeks niži od 120, a najpovoljnije niži od 110. Ovakvim izborom NCO-indeksa dobije se idealna poliuretanska mreža, za koju je nađeno da smanjuje stvaranje isparljivih spojeva u poliuretanskim materijalima.

Osim ranije opisanih komponenti, reaktivna smjesa sadrži još komponenti, kao što je mala količina fizičkih ili kemijskih agensa za rast, pigmenta, agenasa za unutarnje oslobađanje, tiksotropnih agenasa za zgušnjavanje (za nanošenje sprejem), itd. Reaktivna smjesa pogotovo dalje sadrži antioksidante i/ili UV- apsorbere zbog povećanja fotostabilnosti poliuretanskog materijala, s time da je povoljno koristiti sinergetske kombinacije antioksidanata, UV apsorbera i HALS stabilizatora (stabilizatori svjetla na bazi zakočenih amina).

Primjeri

U primjerima su korištene slijedeći polazni materijali:

Poliol: proizvod adicije glicerina, propilen oksida i etilen oksida, koji ima hidroksilni broj 36 i sadržaj primarnih OH barem 85% (POL);

Izocijanat: smjesa izocijanatnih trimera i izocijanatnih monomera baziranih na IPDI, sa sadržajem terminalnih NCO od 28% (u slučaju S1-S5, R4-R6) i sadržaj terminalnih NCO od 30% (u slučaju R1-R3) (ISO);

Komponenta koja produžava lance: etilen glikol (EG);

Komponenta koja križno povezuje lance: dietanolamin (DEOA);

Antioksidanti / UV apsorberi: sinergetska smjesa (AO/UV) jednakih težinskih dijelova:
 - etilen bis(oksietilen)bis[3-(5-terc.butil-4-hidroksi-m-tolil) propionata];
 - 2-(2-hidroksi-3,5-di-terc.amil-fenil)-2H-benzotriazola i
 - bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebakata

Katalizator zeolitnog tipa: natrij aluminij silikat - 3A, dispergirani u poliolu (ZC);

Tiksotropni agensi: dimljeni silikon dioksid (TX);

Pigmenti: disperzija crnog ugljena, titanijum dioksida i izoindolinona u poliolu za uzorke S1 do S5 i uzorke R1 do R3; disperzija crnog ugljena za uzorke R4-R7 (CP);

Bi-katalizator: BC1: Bizmut oktoat s 24% Bi;

BC2: Bizmut neodekanoat s 17% Bi;

BC3: Bizmut oleat s 20% Bi;

Sn-katalizator: TC1: Dimetilkositardineodekanoat s 23% Sn;

TC2: Dimetilkositardioleat s 17% Sn;

TC3: Cotin 1707, proizvod Caschem, to jest, tekući organokositar karboksilatni katalizator s hidroksilnom funkcionalnošću u karboksilnom lancu i 12.5% Sn;

Zn-katalizator: Cink oktoat (ZNC) s 23% Zn

Gore navedene komponente su izmještane u dvije mješavine, to jest, poliolsku mješavinu koja sadrži polioli, komponentu za produženje lanaca, komponentu za križno povezivanje lanaca, smjesu AO/UV apsorbera, pigmente, katalizator zeolitnog tipa i BC1, BC2, BC3, TC3 i/ili ZNC i izocijanatnu mješavinu koja sadrži izocijanat i tiksotropni agens i, kad se koriste, TC1 i/ili TC2.

1. Uzorci nanieseni sprejem (S1-S5) Uvjeti tehnološke obrade u ovim uzorcima su sljedeći:

temperatura sirovina:

25°C u rezervoaru

65 °C u mikseru/brizgalici

temperatura površine nikal-galvano kalupa: 65°C izlaz

komponentata: 14 g/s

debljina sloja naniesenog sprejem: oko 1 mm

agens za vanjsko oslobađanje: emulzija parafinskih voskova u vodi.

2. Uzorci RIM

A. Uzorci RIM R1 do R3 su obrađeni pod sljedećim uvjetima:

temperatura sirovina: 45°C

temperatura površine nikal-galvano kalupa: 80°C

izlaz komponentata: 100 g/s

debljina sloja: oko 2 mm

agens za vanjsko oslobađanje: disperzija parafinskih voskova u mineralnim alkoholima.

B. Uzorci RIM R4 - R7 su obrađeni pod sljedećim uvjetima:

temperatura sirovina: 45°C

temperatura čeličnog kalupa: 105°C

izlaz komponentata: 200g/s

debljina sloja: oko 3 mm

agens za vanjsko oslobađanje: disperzija parafinskih voskova u mineralnim alkoholima.

Rukovanje uzorcima za mjerenje otparavanja

Mjerenja otparavanja su izvršena na uzorcima koji su očvršćivani 72 sata na 23°C/ 50% RH. Dobijeni uzorci su umotani u aluminijsku foliju (2 sloja), a zatim upakirani u sintetičku foliju ili vreću koja malo propušta (kao polietilen, vreća za zamrzivač). Folija ili vreća je zatvorena Tesafilmom.

Upakirani uzorci su zamrznuti na -18°C, do dana analiziranja. Upakirani uzorci su zatim ugrijani do sobne temperature, otpakirani i analizirani prema Daimler Chrysler-ovom postupku testiranja PB VWT 709.

Tabela 1: Formulacije iz primjera i vrijednosti otparavanja dobijenih poliuretanskih materijala.

	S1	S2	S3	S4	S5	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
PGL	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
ISO	50,7	50,7	51,2	55,1	51,2	42,8	42,8	42,8	56,8	48,1	48,1	48,1
EG	1,5	1,5	4	6	4	4	4	4	7	2	2	2
DEOA	8	8	6	5	6	4	4	4	3,4	6	6	6
AO/UV	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3,0	3,0	3,0	3,0
ZC	2	2	2	2	2	1	1	1	-	-	-	-
TX	1	1	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-
CP	10	10	10	10	10	5	5	5	5	5	5	5
Kat.	BC1: 0,25 TC1: 0,25	BC3: 0,25 TC1: 0,25	BC3: 0,33 TC2: 0,70	BC3: 0,25 TC3: 0,70	BC3: 0,33 ZNC: 0,03 TC3: 0,70	BC1: 0,40 TC1: 0,15	BC1: 0,40 TC2: 0,90	BC3: 0,40 TC2: 0,90	BC2: 1,50 TC2: 0,25	BC3: 1,50 TC2: 0,90	BC3: 1,50 ZNC: 0,25	BC3: 1,50
NCO indeks	100	100	95	93	95	100	100	100	100	100	100	100
Gustoća (kg/m ³)	940	970	930	950	930	1000	1050	1050	1050	1050	1050	1050
vrijeme do očvršćivanja (s)	240	240	210	210	180	150	150	150	25	30	30	90
VOC (ppm)	350	160	40	60	50	350	100	40	350	80	50	90

U gornjoj tabeli, konkretnije, kad se usporede S1 i S2, prije svega se vidi da je katalitički efekt, postignut bizmutoleatom, u biti isti kao katalitički efekt bizmut oktoata (za istu količinu elementa Bi), usprkos mogućoj steričnoj smetnji karboksilne grupe veće molekularne težine. Ovo je vjerojatno zbog smanjene podložnosti bizmutoleata hidrolizi.

- 5 Kad se usporede SI i S2, dalje se vidi da kad se zamjeni bizmut oktoat bizmutoleatom, dobije se bitno smanjenje vrijednosti VOC. Daljnje smanjenje se dobije zamjenom kositrenog katalizatora dimetilkositardineodekanoata (TC1) s kositrenim katalizatorom dimetilkositardioleatom ili Cotin-om 1707 (vidi S2-S4), konkretnije, smanjenje vrijednosti VOC daleko ispod granice od 100 ppm.
- 10 Kad se usporede S5 i S3, vidi se da, korištenjem male količine organocinkovog katalizatora u kombinaciji s organobizmutnim katalizatorom (odnos elementarni bizmut/elementarni cink = 9,6/1), vrijeme do očvršćivanja se smanjuje.

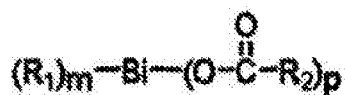
Uzorci RIM R1 i R2 pokazuju da se isti katalitički efekt dobije kad se kositreli katalizator dimetildinodekanoat zamjeni dimetilkositardioleatom, iako je potrebna oko 5 puta veća količina katalizatora. Uzorci RIM R2 i R3, s druge strane, ponovo pokazuju da zamjena bizmut oktoata bizmut oleatom ne zahtjeva dodatnu količinu katalizatora.

Iz uzorka RIM R2, čini se da, kad se koristi dovoljno velika količina organokositrenog katalizatora, količina organobizmutnog katalizatora se smanji do takve vrijednosti da se koristi, na primjer, uobičajen katalizator bizmut oktoat, a da vrijednosti otparavanja nije previsoka. Nadalje bitno smanjenje vrijednosti otparavanja dobije se zamjenom bizmut oktoata bizmut oleatom, kao stoje prikazano na primjeru R3.

Uzorci RIM R5 i R6 pokazuju da se za primjene RIM, kratko vrijeme do očvršćivanja postiže korištenjem bizmutnog katalizatora bilo u kombinaciji s organokositrenim, bilo s organocinkovim katalizatorom, gdje se organocinkov katalizator koristi samo u maloj količini od 0,25 težinskih dijelova elementa Zn po težinskom dijelu elementa Bi (tj. odnos elementarni bizmut/elementarni cink = 4/1). Kad se R6 usporedi s R7, vidi se da se, uz relativno malu količinu organocinkovog katalizatora, vrijeme do očvršćivanja smanji značajno u usporedbi s formulacijom u kojoj se kao katalizator koristi samo bizmut. Kad se radi na dovoljno visokoj temperaturi oblikovanja, u primjenama RIM se postiže kratko vrijeme do očvršćivanja kombiniranjem organobizmutnog i organocinkovog katalizatora, bez upotrebe kositrenog katalizatora.

PATENTNI ZAHJTEVI

- 35 1. Postupak, **naznačen time**, da sadrži postupak proizvodnje mikrostaničnog ili nestaničnog fotostabilnog poliuretanskog materijala gustoće veće od 500 kg/m³, naročito veće od 700 kg/m³, u kojem se reaktivna smjesa poliuretanskih prekursora ostavi izreagirati da dobijemo poliuretanski materijal, gdje je reaktivna smjesa sastavljena od komponenata koje sadrže barem:
- 40 A) izocijanatnu komponentu koja se sastoji od barem jednog izocijanatnog spojeva, koje ima barem dvije NCO-grupe koje nisu direktno vezane za aromatsku grupu;
- B) komponente reaktivne s izocijanatom koje sadrže
- b1) komponentu koja sadrži aktivan vodik sastavljenu od barem jednog spoja koji sadrži aktivan vodik i koje ima:
- 45 funkcionalne grupe koje sadrže primarne i/ili sekundarne OH- grupe, NH- grupe i/ili NH₂- grupe; nominalnu funkcionalnost od 2 do 8 i ekvivalentnu težinu od između 100 i 4000, povoljno od između 800 i 2000;
- b2) od oko 0 do oko 30 dijelova, povoljno od oko 2 do oko 30 dijelova, na 100 dijelova komponenata b1, b2 i b3, komponente koja produžava lance i/ili komponente koja ih križno povezuje, koja se sastoji od barem jednog spoja koje produžava lance i/ili barem jednog spoja koje ih križno povezuje i koja ima ekvivalentnu težinu manju od 100, čije su funkcionalne grupe OH- grupe, od kojih barem 50% čine primarne OH-grupe i čija funkcionalnost je od 2 do 6; te
- 50 b3) amsko-inicijatorsku komponentu koja formira ko-katalitički sustav s katalizatorskom komponentom C i koji je sastavljen od barem jednog amskog inicijatora čija je funkcionalnost od 2 do 6 i ekvivalentna težina manja od ili jednaka 200 i koja sadrži barem jednu alifatsku ili alicikličku NH₂- ili NH- grupu; te
- 55 C) katalizatorsku komponentu koja je u biti bez olova i koja sadrži barem jedan organobizmutni (III) katalizator, te navedeni organobizmutni katalizator sadrži bar jedan organobizmutni (III) katalizator kome odgovara slijedeća formula (I):



gdje je

$m = 0-2$

$p = 1-3$

$m + p = 3$

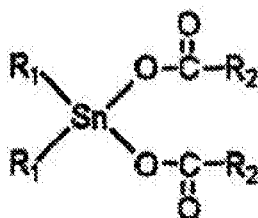
R_1 je C_1-C_8 alkil grupa, a

R_2 je ili

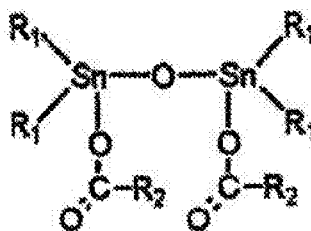
linearna ili razgranata $C_{13}-C_{19}$ alkil ili alkenil grupa, ili

linearna ili razgranata C_1-C_{19} alkil ili alkenil grupa, povoljno, C_7-C_{19} alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom reaktivnom s izocijanatom, naročito jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH_2 - grupa, i/ili

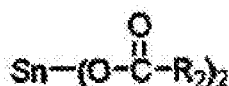
navedena katalizatorska komponenta sadrži uz navedeni organobismutni katalizator, barem jedan organokositreni (II ili IV) katalizator, kojem odgovara slijedeća formula (II):



slijedeća formula (III):



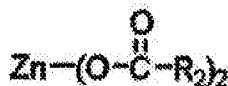
ili slijedeća formula (IV):



gdje je R_1 C_1-C_8 alkil grupa, a R_2 je ili linearna ili razgranata $C_{13}-C_{19}$ alkil ili alkenil grupa, ili linearna ili razgranata C_1-C_{19} alkil ili alkenil grupa, povoljno C_7-C_{19} alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom reaktivnom s izocijanatom, naročito jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH_2 - grupa, gdje su komponente reaktivne smjese nadalje izabrane na način da dobijeni poliuretanski materijal ima vrijednost VOC, mjerenu u skladu s Daimler Chrysler PB VWT 709 standardom, nižu od 250 ppm, povoljno nižu od 150 ppm i najpovoljnije nižu od ili jednaku 100 ppm.

2. Postupak prema zahtjevu 1, **naznačen time**, da koristi organobismutni katalizator formule (I).
3. Postupak prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time**, da koristi organobismutni katalizator formule (I), gdje je $m = 1$ ili 2 i gdje je R_1 je C_1-C_4 alkil grupa.
4. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 3, **naznačen time**, da koristi organobismutni katalizator formule (I), gdje je $m = 0$.
5. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 4, **naznačen time**, da koristi organobismutni katalizator formule (I), gdje je R_2 $C_{15}-C_{19}$ alkenil grupa.
6. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 5, **naznačen time**, da koristi organobismutni katalizator formule (I), gdje je R_2 $C_{13}-C_{19}$ alkenil grupa.
7. Postupak prema zahtjevu 6, **naznačen time**, da koristi organobismutni katalizator formule (I), gdje su R_2COO - grupe oleil grupe, linoleil grupe i/ili linolenil grupe.

8. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 6, **naznačen time**, da koristi organobizmutni katalizator formule (I), gdje je R_2 C_{13} - C_{19} alkil ili alkenil grupa koja nije supstituirana grupom reaktivnom s izocijanatom i koja je povoljno linearna.
9. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 8, **naznačen time**, da je navedena reaktivna smjesa bilo nanosena sprejem na površinu kalupa, u kojem slučaju se organobizmutni katalizator koristi u količini od između 150 i 850 ppm, povoljno od između 150 i 600 ppm elementa bizmuta u dobijenom poliuretanskom materijalu, bilo injektirana u zatvoren kalup, prema postupaku oblikovanja reakcionim injektiranjem (RIM), u kojem slučaju se organobizmutni katalizator koristi u količini od između 250 i 2500 ppm, povoljno od između 800 i 1650 ppm elementa bizmuta u dobijenom poliuretanskom materijalu.
10. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 9, **naznačen time**, da koristi organokositreni katalizator formule (II), (III) ili (IV), povoljno organokositreni katalizator formule (II).
11. Postupak prema zahtjevu 10, **naznačen time**, da koristi organokositreni katalizator formule (II) ili (III), gdje je R_1 C_1 - C_4 alkil grupa, povoljno metil grupa.
12. Postupak prema zahtjevu 10 ili 11, **naznačen time**, da koristi organokositreni katalizator formule (II), (III) ili (IV), gdje je R_2 C_{15} - C_{19} alkil ili alkenil grupa.
13. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 10 do 12, **naznačen time**, da koristi organokositreni katalizator formule (II), (III) ili (IV), gdje je R_2 C_{13} - C_{19} alkenil grupa.
14. Postupak prema zahtjevu 13, **naznačen time**, da koristi organokositreni katalizator formule (II), (III) ili (IV), gdje su R_2 COO- grupe oleil grupe, linoleil grupe i/ili linolenil grupe.
15. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 10 do 13, **naznačen time**, da koristi organokositreni katalizator formule (II), (III) ili (IV), gdje je R_2 C_{13} - C_{19} alkil ili alkenil grupa koja nije supstituirana grupom reaktivnom s izocijanatom i koja je povoljno linearna.
16. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 10 do 15, **naznačen time**, da je navedena reaktivna smjesa bilo nanosena sprejem na površinu kalupa, u kojem slučaju se organokositreni katalizator koristi u količini od između 200 i 1600 ppm, povoljno od između 200 i 1000 ppm elementa kositra u dobijenom poliuretanskom materijalu, bilo injektirana u zatvoren kalup, prema postupaku oblikovanja reakcionim injektiranjem (RIM), u kojem slučaju se organokositarni katalizator koristi u količini od između 200 i 1600 ppm, povoljno između 300 i 1000 ppm elementa kositra u dobijenom poliuretanskom materijalu.
17. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 16, **naznačen time**, da navedena katalizatorska komponenta nadalje sadrži organocinkov (II) katalizator.
18. Postupak prema zahtjevu 17, **naznačen time**, da koristi organocinkov katalizator kojem odgovara slijedeća formula (V):



- gdje je R_2 C_1 do C_{19} , povoljno C_1 do C_{12} alkil ili alkenil grupa, koja je linearna ili razgranata i koja je supstituirana ili nesupstituirana.
19. Postupak prema zahtjevu 18, **naznačen time**, da koristi cink dioktoat kao navedeni organocinkov katalizator.
20. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 17 do 19, **naznačen time**, da katalizatorska komponenta sadrži organobizmutni i organocinkov katalizator gdje je odnos elementarni bizmut/elementarni cink veći od 8/1, povoljno veći od 9/1, kada se reaktivna smjesa nanosi sprejem ili veća od 4/1, povoljno veća od 5/1, kada se reaktivna smjesa nanosi RIM postupkom.
21. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 17 do 20, **naznačen time**, da katalizatorska komponenta nadalje sadrži organokositreni katalizator kao što je definirano u bilo kojem od zahtjeva 9 do 16, naročito kad se reaktivna smjesa nanosi sprejem.
22. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 21, **naznačen time**, da je komponenta koja sadrži aktivan vodik u biti bez BHT ili sadrži najviše 50 ppm BHT.
23. Postupak prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 22, **naznačen time**, da se navedena izocijanatna komponenta i navedene komponente reaktivne s izocijanatom ostave izreagirati do NCO-indeksa većeg od 90, povoljno većeg od 95 i, najpovoljnije, većeg od ili jednakog 100, gdje je povoljno da NCO-indeks bude manji od 120 i, najpovoljnije, manji od 110.
24. Mikrostanični ili nestanični fotostabilni poliuretanski materijal, **naznačen time**, da ima gustoću veću od 500 kg/m³, naročito veću od 700 kg/m³, koji se dobije tako da se reaktivna smjesa poliuretanskih prekursora ostavi izreagirati dajući poliuretanski materijal, gdje se reaktivna smjesa sastoji od komponenata koje sadrže barem:
- A) izocijanatnu komponentu koja se sastoji od barem jednog izocijanatnog spojeva, koje ima barem dvije NCO-grupe koje nisu direktno vezane za aromatsku grupu;
- B) komponente reaktivne s izocijanatom koje sadrže
- b1) komponentu koja sadrži aktivan vodik sastavljenu od barem jednog spoja koji sadrži aktivan vodik i koje ima:
- funkcionalne grupe koje sadrže primarne i/ili sekundarne OH- grupe, NH- grupe i/ili NH₂- grupe;
- nominalnu funkcionalnost od 2 do 8 i
- ekvivalentnu težinu od između 100 i 4000, povoljno od između 800 i 2000;

b2) od oko 0 do oko 30 dijelova, povoljno od oko 2 do oko 30 dijelova, na 100 dijelova komponenata b1, b2 i b3, komponente koja produžava lance i/ili komponente koja ih križno povezuje, koja se sastoji od barem jednog spoja koje produžava lance i/ili barem jednog spoja koje ih križno povezuje i koja ima ekvivalentnu težinu manju od 100, čije su funkcionalne grupe OH- grupe, od kojih barem 50% čine primarne OH-grupe i čija funkcionalnost je od 2 do 6; te

b3) amino-inicijatorsku komponentu koja formira ko-katalitički sustav s katalizatorskom komponentom C i koji je sastavljen od barem jednog aaminskog inicijatora čija je funkcionalnost od 2 do 6 i ekvivalentna težina manja od ili jednaka 200 i koja sadrži barem jednu alifatsku ili alicikličku NH₂- ili NH- grupu; te

C) katalizatorsku komponentu koja je u biti bez olova i koja sadrži barem jedan organobismutni (III) katalizator,

te da poliuretanski materijal ima vrijednost VOC, mjerenu u skladu s Daimler Chrysler PB VWT 709 standardom, nižu od 250 ppm, povoljno nižu od 150 ppm i najpovoljnije nižu od ili

jednaku 100 ppm., kod čega navedeni organobismutni katalizator sadrži barem jedan organobismutni (III) katalizator kojem odgovara slijedeća formula (I):



gdje je

m = 0-2

p = 1-3

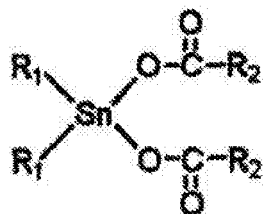
m + p = 3

R₁ je C₁-C₈ alkil grupa, a

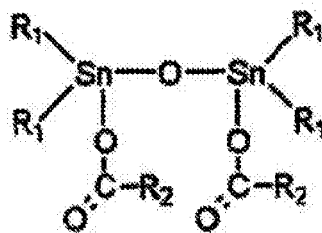
R₂ je ili

linearna ili razgranata C₁₃-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, ili

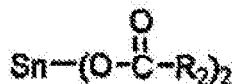
linearna ili razgranata C₁-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, povoljno, C₇-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom reaktivnom s izocijanatom, naročito jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH₂- grupa, i/ili navedena katalizatorska komponenta sadrži uz navedeni organobismutni katalizator, barem jedan organokositreni (II ili IV) katalizator, kojem odgovara slijedeća formula (II):



slijedeća formula (III):



ili slijedeća formula (IV):



gdje je

R₁ C₁-C₈ alkil grupa, a

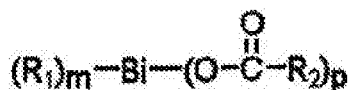
R₂ je ili

linearna ili razgranata C₁₃-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, ili

linearna ili razgranata C₁-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, povoljno C₇-C₁₉ alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom reaktivnom s izocijanatom, naročito jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH₂- grupa.

25. Poliuretanski materijal prema zahtjevu 24, **naznačen time**, da je proizveden prema postupku kao stoje definirano u bilo kojem od zahtjeva 1 do 23.

26. Upotreba organobismutnog (III) katalizatora, **naznačena time**, da mu odgovara slijedeća formula (I):



gdje je

$m = 0-2$

$p = 1-3$

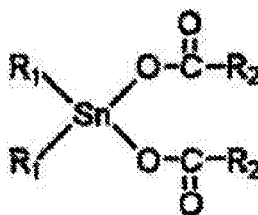
$m + p = 3$

R_1 je C_1 - C_8 alkil grupa, a

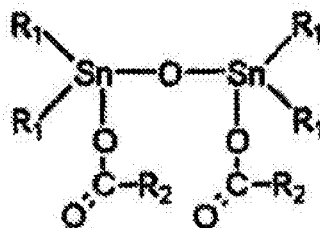
R_2 je ili

linearna ili razgranata C_{13} - C_{19} alkil ili alkenil grupa, ili

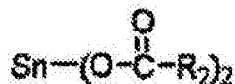
linearna ili razgranata C_1 - C_{19} alkil ili alkenil grupa, povoljno, C_7 - C_{19} alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom reaktivnom s izocijanatom, naročito jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH_2 - grupa, i/ili organokositrenog (II ili IV) katalizatora, kojem odgovara slijedeća formula (II):



slijedeća formula (III):



ili slijedeća formula (IV):



gdje je

R_1 je C_1 - C_8 alkil grupa, a

R_2 je ili

linearna ili razgranata C_{13} - C_{19} alkil ili alkenil grupa, ili

linearna ili razgranata C_1 - C_{19} alkil ili alkenil grupa, povoljno, C_7 - C_{19} alkil ili alkenil grupa, supstituirana barem jednom grupom reaktivnom s izocijanatom, naročito jednom ili s više OH-, NH- i/ili NH_2 - grupa

u proizvodnji mikrostaničnog ili nestaničnog fotostabilnog poliuretanskog materijala koji ima gustoću veću od 500 kg/m^3 , naročito veću od 700 kg/m^3 , da se očuva vrijednost VOC dobijenog poliuretanskog materijala, mjerena u skladu s Daimler Chrysler-ovim PB VWT 709 standardom, ispod 250 ppm, povoljno ispod 150 ppm, a najpovoljnije ispod ili jednaku 100 ppm, u biti bez upotrebe organoolovnog katalizatora.

27. Upotreba prema zahtjevu 26, **naznačena time**, da koristi organobizmutni katalizator koji ima svojstva definirana u bilo kojem od zahtjeva 2 do 9.

28. Upotreba prema zahtjevu 26 ili 27, **naznačena time**, da koristi organokositarni katalizator koji ima svojstva definirana u bilo kojem od zahtjeva 10 do 16.

29. Upotreba prema bilo kojem od zahtjeva 26 do 28, **naznačena time**, da dalje koristi organocinkov (II) katalizator koji naročito ima svojstva definirana u bilo kojem od zahtjeva 18 do 20.

SAŽETAK

Izum se odnosi na poliuretanski materijal koji se proizvodi od reaktivne smjese koja se sastoji od izocijanatne komponente koja je sastavljena od barem jednog izocijanatnog spoja, koji ima barem dvije NCO- grupe koje nisu direktno vezane za aromatsku grupu; komponenta reaktivnih s izocijanatom i katalizatorske komponente koja je u biti

- 5 bez olova i koja sadrži barem jedan organobizmutni (III) katalizator. Da se omogući isparavanje ili vrijednost VOC, (engl. Volatile Organic Compounds) poliuretanskog materijala smanjilo na manje od 250 ppm, ili čak manje od 150 ili 100 ppm, koristi se organobizmutni (III) i/ili organokositreni (II ili IV) katalizator koji sadrži bilo C_{14} - C_{20} karboksilatne grupe ili C_2 - C_{20} karboksilatne grupe supstituirane barem jednom grupom koja reagira s izocijanatom. Katalizatorska komponenta još sadrži organocink (II) karboksilat. Kao poželjni katalizator su bizmut oleat, dimetilkositar dioleat i cink oktoat.