

AIR PRODUCTS

Компоненты для производства
эластичных формованных пен

Update – Jan. 2007

Обзор

- Обзор
- Катализаторы
- силиконовые стабилизаторы
- Нелетучие компоненты
- Тенденции рынка
- Аналитические методы
- Обзор
- Свойства нелетучих компонентов
- Технология MDI
- Технология TDI
- Последние достижения
- Будущие разработки

Катализаторы обзор 1/2

Dabco 33-LV	33% Dabco Crystal; 67% DipropyleneGlycol
Dabco BL-11	70% Bis(dimethylaminoethyl) ether; 30% DipropyleneGlycol
Dabco 8154	Версия Dabco 33-LV замедленного действия
Dabco BL-17	Версия Dabco BL-11 замедленного действия
Polycat 58	Слабый запах, улучшает поверхностное отверждение
Dabco XDM	Улучшает поверхностное отверждение, снижет время формования
Dabco XED20B	Улучшает поверхностное отверждение, снижет время формования TDI/MDI систем
Dabco 2025	Гель со-катализатор, улучшает поверхностное отверждение, снижет время формования TDI/MDI систем
Dabco 2072	Сбалансированный, слабо летучий катализатор для шумоизоляционных материалов

Катализаторы обзор 2/2

Dabco T	Реактивный катализатор вспенивания, превосходные показатели на FOG и PVC тестах 2-[2-(dimethylamino)ethyl)methylamino]-ethanol
Dabco VP-137	Катализатор для полу-жестких пен, превосходные показатели на FOG и PVC тестах
Dabco NE1070	Не летучий гель катализатор для всех типов эластичных пен
Dabco NE210	Новый не летучий/реактивный катализатор вспенивания для всех типов эластичных формованных пен
Dabco NE300	Новый не летучий/реактивный катализатор вспенивания для всех типов эластичных формованных пен и блочных пен на простых ПЭ
Polycat 15	Реактивный аминный катализатор, улучшает поверхностное отверждение (Tetramethyldipropylenetriamine)
Dabco MB20	Сильный гель катализатор на основе висмута

Силиконовые стабилизаторы

Dabco DC2525	Низко эффективный стабилизатор для формованных эластичных MDI систем. Превосходные показатели по летучести.
Dabco DC2584	Высоко эффективный стабилизатор для формованных эластичных MDI/TDI систем с низким FOG эффектом
Dabco DC2585	Низко эффективный стабилизатор для формованных эластичных MDI/TDI систем с низким FOG эффектом
Dabco DC5043	Стандартный стабилизатор для формованных эластичных TDI систем
Dabco DC5164	Высоко эффективный стабилизатор для формованных эластичных TDI систем
Dabco DC5169	Со-стабилизатор для формованных эластичных систем улучшающий поверхность ППУ
Dabco DC6070	Новейший низко летучий стабилизатор для формованных эластичных систем

Эффективность силиконовых стабилизаторов

- DC5164
- DC6070
- DC5043
- DC5169
- DC2584
- DC2585
- DC2525



Увеличение эффективности



Нелетучие компоненты

Почему и для чего

Тенденции рынка

- **Увеличение внимания к воздействию хим. веществ:**
 - **В течении процесса производства**
 - **На свойства конечного изделия**
- **Проблемы связываемые с аминными катализаторами**
 - **Запах**
 - **Эмиссия**
 - **Изменение цвета ПВХ**
 - **FOG**
- **Проблемы связываемые с силиконовыми стабилизаторами**
 - **Эмиссия**
 - **FOG**

Методы испытаний

Требования автомобильной
промышленности

Методы тестирования эмиссии

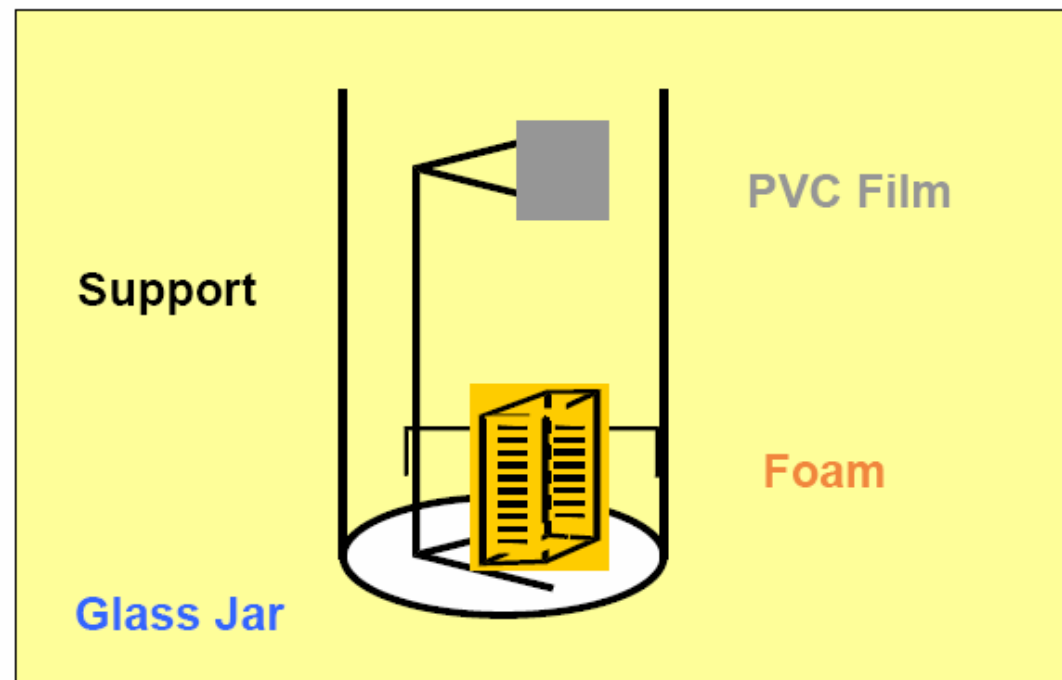
- Тест на окрашивание ПВХ
 - Изменение цвета пленки ПВХ при 100 °С / 72ч
- Статический нагрев
 - 5 ч / 120 °С
 - Пена термостатируется при постоянной температуре до установления равновесия между газовой и твердой фазами
 - Газовая хроматография (ГХ)
- Динамический нагрев
 - “Термодесорпция”
 - Газовая экстракция непрерывного действия
 - Две последовательные стадии:
 - VOC: 90 °С / 0.5 ч (концентрация летучих веществ)
 - FOG: 120 °С / 1.0 ч (эмиссия высококипящих веществ)
 - ГХ/МС анализ
- Испытание в камере
 - Проверяются готовые изделия 65 °С / 2ч
 - анализ ГХ

Методы и требования OEM

Method	OEM	Standard	
PVC-Staining Test	VW/Audi PSA	PV 3937 D10 5496	100°C/72h
Dynamic Head Space	Daimler/Chrysler Toyota PSA BMW	VDA 278 TSM0 509 G D10 5495 VDA 278-type	90°C/0.5h > 120°C/1.0h 65°C/0.2h 80°C/0.3h 90°C/0.5h > 120°C/1.0h
Fogging	Renault	DIN 75201 type	100°C/16h
Fogging	Ford	DIN 75201, A = photometric B = gravimetric	100°C/3h 100°C/16h
Fogging	GM / Opel	GM 60326 A = gravimetric B = photometric	100°C/16h 100°C/3h

Тест на окрашивание ПВХ

- ПВХ пленка находится в герметичной камере с ППУ при 100 С в течение 72 часов
- Изменение цвета определяется при помощи колориметра Gardner



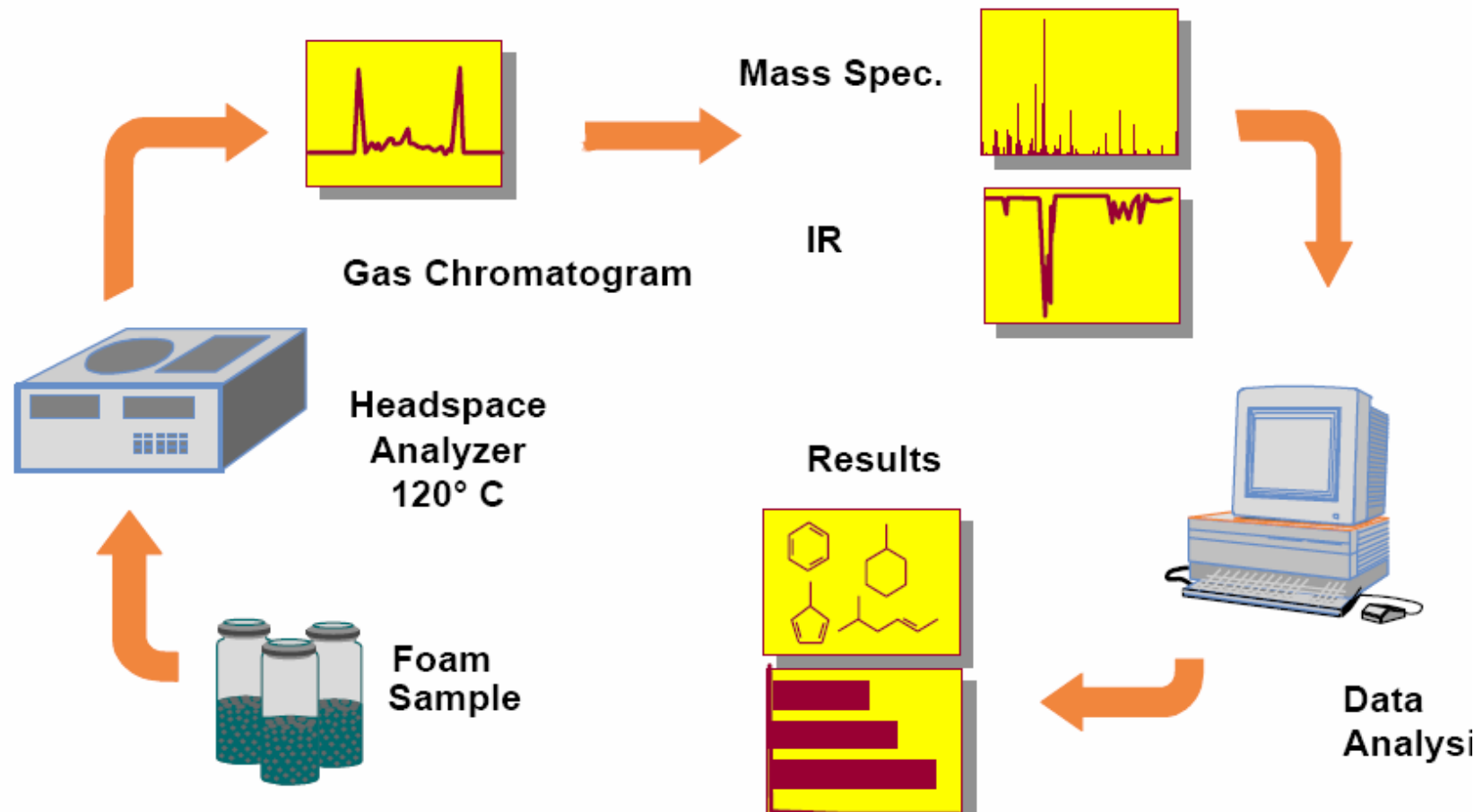
Тест на окрашивание ПВХ

- Изменение цвета пленки ПВХ от желтого до красного
- Причиной окрашивания является миграция аминов и других компонентов ППУ в ПВХ



Как измеряется эмиссия ?

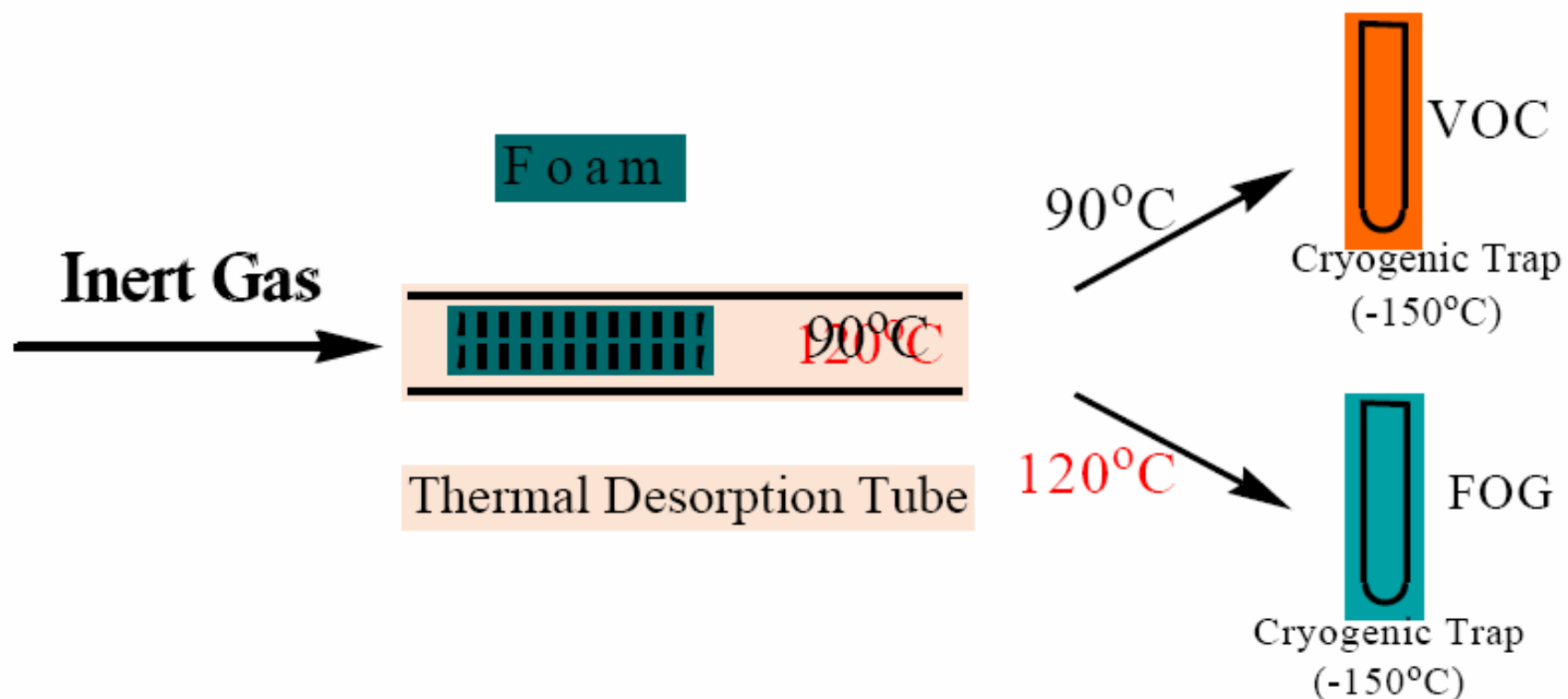
Метод статического нагрева



VOC / FOG тесты

Метод динамического нагрева

- Стандартный метод для автомобильной промышленности - стандарт VDA 278





Нелетучие компоненты

Введение

Технические возможности уменьшения эмиссии аминов

- **Высокомолекулярные катализаторы (полимерные)**
 - Низкая активность из-за низкой подвижности
- **Физиологически безвредные соли**
 - профиль реакции
 - проблемы, связанные с физическими свойствами
- **Обычные катализаторы на основе реактивных аминов**
 - старение под влиянием влажности
 - летучие продукты присоединения (1 TDI + 2 DMEA)

Технология нелетучих соединений Air Products

- Реактивность по отношению к изоцианату
- Высокий молекулярный вес катализатора
- Высокая полярность катализатора

В результате ↓ дает

- Низкое давление паров
- Слабая VOC эмиссия или ее отсутствие

Новые нелетучие катализаторы

- **Эластичные формованные пены**
 - **Dabco NE 1070** (Гель катализатор)
 - **Dabco NE 210** (Катализатор вспенивания)

- **Эластичные блочные пены**
 - **Dabco NE 400** (Сбалансированный катализатор для сложных ПЭ)
 - **Dabco NE 500** (Гель катализатор для простых ПЭ)
 - **Dabco NE 600** (Катализатор вспенивания для простых ПЭ)

Dabco NE 300 (Сильный катализатор вспенивания)

Технические аспекты связываемые с эмиссией из силиконовых стабилизаторов

- Потенциальные источники эмиссии из стабилизаторов
 - Активный стабилизатор
 - Побочный продукт
 - Носитель
- Достижения **Air Products:**
 - Разработка реактивных и/или высокомолекулярных активных стабилизаторов
 - Исключение побочных продуктов в производственном процессе
 - Использование реактивных □ высокомолекулярных носителей

Слабо летучие силиконовые стабилизаторы для формованных эластичных пен

- **MDI - технология**
 - **Dabco DC 2525**

- **TDI - технология**
 - **Dabco DC 6070**

- **MDI / TDI - технология**
 - **Dabco DC 6070**

Характеристики нелетучих компонентов

Как они работают ?

MDI - технология

Нелетучие катализаторы и стабилизаторы

Слабо летучий стабилизатор для MDI-систем DC 2525

	VOC	FOG	Total
	90°C / 0.5 h	120°C / 1.0 h	
DC 2525	36 ppm	21 ppm	57 ppm
Low-Emission Industrial standard	113 ppm	20 ppm	133 ppm

- Эмиссия VOC уменьшена на ~ 50 % по сравнению со стандартом
- Эмиссия FOG близка к стандарту

MDI – пакет катализаторов

DABCO 33 LV	0,40	0,30			
DABCO BL 11	0,20	0,15			
DABCO NE 1070			0,60	0,60	
DABCO NE 210			0,80	0,60	0,70
PC 15		0,30		0,30	0,40
DABCO DC 2525	0.6-0.8		0.8-1.0		

- Количество не летучих катализаторов больше в сравнении со стандартными
- Polycat 15 нужен для улучшения поверхностного отверждения
- Рекомендован для автомобильных сидений

VOC/FOG анализ – ППУ на основе MDI

Emission Methode: VDA 278		
	Control	NE1070 / NE210
Total VOC (90°C/0.5h)	139 ppm	89 ppm
TEDA/BL19	25 ppm	-
NE 1070	-	Not detected
NE210	-	Not detected
Total FOG (120°C/1.0h)	< 250 ppm	< 250 ppm
TEDA/BL19	Not detected	-
NE 1070	-	Not detected
NE 210	-	Not detected

NE1070/NE210/PC15 в MDI системе

VW specification, TL 524 03 (index 95)			
33LV /BL11	pphp	0.4 /0.2	
NE1070/NE210/PC15	pphp		0.6/0.6/0.3
DC2525	pphp	0.7	0.9
Ambient conditions			
Density	≥ 52 Kg/m ³	50	50
Compression hardness	KPa	8.4	7.8
Tensile Strength	≥ 100 KPa	225	210
Elongation at break	≥ 100 %	117	112
Comp. Set (70°C/22hr/50%)	≤ 8 %	6	7
Heat Aging (200h/90°C)			
Tensile Strength	≥ 100 KPa	227	206
Elongation at break	≥ 100 %	109	101
Humid Aging (200h/90°C/100% r.H.)			
Compression hardness deviation („HALL“)	+ 10% to -25%	-10	-15
Tensile Strength	≥ 100 KPa	203	176
Elongation at break	≥ 100 %	137	144
Comp. Set („HACS“)	≤ 15 %	10	12

Оптимизация технологического процесса

- Сильное влияние на “влажностное” старение
- Эффективность стабилизатора должна быть выше при замене на нелетучие катализаторы
- Уровень использования катализаторов и стабилизатора нужно изменять
- При производстве ППУ
 - Траектория заливки
 - Вентиляционные отверстия

Заключение – Технология на MDI

- Соответствие спецификации концерна Фольксваген (VW)
 - Физико-механические свойства ППУ удовлетворяют спецификации
 - Тест на окрашивание ПВХ удовлетворяет спецификации
- Соответствие спецификации концерна Daimler / Chrysler
 - Тест на эмиссию удовлетворяет спецификации
 - Физико-механические свойства ППУ пока не удовлетворяют спецификации
- Отсутствие эмиссии амина из катализаторов
- Технологический процесс близок к стандарту
- NE 1070 и NE 210 - являются стандартными промышленными нелетучими катализаторами

Рыночная ситуация

- **Много реактивных катализаторов доступны на рынке**
 - Используются довольно долго
 - Все действуют на конечные свойства ППУ
- **Реактивные катализаторы не обязательно нелетучие**
 - Некоторые образуют летучие изоцианатные продукты присоединения
 - Некоторые разлагаются при проведении испытаний

TDI - технология

Нелетучие катализаторы

TDI – пакет катализаторов и стабилизатор

	Standard	
33LV	0.20	
BL11	0.10	
NE1070		0.40
NE210		0.40
DC 6070		0.60-0.80

- Количество не летучих катализаторов больше в сравнении со стандартными
- Рекомендован для автомобильных сидений

NE1070/NE210 в TDI-системе

VW specification, TL 524 97 (index 100)			
33LV /BL11	pphp	0.20/0.10	
NE1070/NE210	pphp		0.40/0.40
DC6070	pphp	0.8	0.8
Ambient conditions			
Density	≥ 32 Kg/m ³	33	33
ILD	N	231	171
Compression hardness	KPa	3.7	2.6
Tensile Strength	≥ 90 KPa	174	135
Elongation at break	≥ 80 %	110	95
Comp. Set (70°C/22hr/50%)	≤ 10 %	8	8
Tear strength	≥ 200 N/m	349	265
Heat Aging (200h/90°C)			
Tensile Strength	≥ 90 KPa	186	157
Elongation at break	≥ 80 %	126	133
Humid Aging (200h/90°C/100% r.H.)			
Compression hardness deviation („HALL“)	+ 10% to -25%	9	30
Tensile Strength	≥ 90 KPa	137	47
Elongation at break	≥ 80 %	132	52
Comp. Set („HACS“)	≤ 15 %	14	28

Заключение – Технология на TDI

- **Ключевые физико-механические свойства ППУ практически совпадают со стандартными**
- **“Влажностное” старение все еще не удовлетворительное**
- **Технологический процесс идентичный**
- **Эмиссии аминов из NE 1070 / NE 210 не обнаружено**

Не летучие силиконовые стабилизаторы для TDI - технологии

DABCO DC 6070

Общая информация

- **Dabco DC6070 принадлежит к новому поколению слабо летучих силиконовых стабилизаторов**
- **Рекомендуется для производства авто сидений на основе TDI-систем и TDI/MDI систем 80/20**

Тестовые рецептуры

	TDI		TDI / MDI	
Poyol, conventional	55	55	55	55
Polymeric polyol	45	45	45	45
Water	4.0	4.0	4.0	4.0
DEoA, 100%	1.40	1.40	1.40	1.40
Dabco 33LV	0.30	0.30	0.30	0.30
Dabco BL11	0.10	0.10	0.10	0.10
DC 5169/5164	0.80		0.80	
DC 6070		0.70		0.70
TDI	Index 95	Index 95		
TDI / MDI (80% / 20%)			Index 95	Index 95

Свойства ППУ – TDI-система

		DC5169/DC5164	DC6070
Density, molded	Kg/m ³	37	37
Use level	pphp	0.6/0.2	0.7
Force-to-Crush, 1st – 5th	KPa	91	94
Comp. Hardness	KPa	3.9	3.9
50 % Comp. Set	%	5.9	5.9
Tensile	KPa	154	152
Elongation	%	101	104
Airflow	Cuft/min	3.3	4.1
Fogging, DIN 75201 *	mg	0.6	0.3
VDA 278, VOC-value *	ppm	426	340
VDA 278, FOG-value *	ppm	470	360
*DIN 75201 and VDA278 based on 70/30 polyol/polymeric polyol foam formulation			

TDI/MDI-система (80/20)

		DC5169/DC5164	DC6070
Density, molded	Kg/m ³	38	38
Use level	pphp	0.6/0.2	0.7
Force-to-Crush, 1st – 5th	KPa	70	70
Comp. Hardness	KPa	6.4	6.3
50 % Comp. Set	%	9.1	8.7
Tensile	KPa	185	190
Elongation	%	80	81
Airflow	Cuft/min	2.9	2.8
Fogging, DIN 75201	mg	1.6	1.0
VDA 278, VOC-value	ppm	627	639
VDA 278, FOG-value	ppm	160	108

Заключение – DC 6070

- Показатели FOG эмиссии уменьшены на 40%-50 % vs. DC5169 / DC5164
- Эмиссия VOC согласно стандарту VDA278 уменьшена на 20%-30%
- Новый стабилизатор DC6070 показывает аналогичные стандарту физ.-мех. Свойства
- Уровень использования уменьшен на 0,1 pphr vs. DC5169 / DC5164 (0,7 pphr vs 0,6/0,2 pphr)
- Разработан для систем с высоким содержанием воды
- Превосходная стабильность в TDI-системах с высоким содержанием полимерного полиола

Последние разработки

DABCO NE300

DABCO BA100

DABCO CL420

DAVCO NE300

Последние разработки

Dabco NE300

- Dabco NE300 новый реактивный не летучий катализатор вспенивания
- Эмиссия удовлетворяет требования стандарта VDA278
- Запах ППУ согласно стандарту VDA278 улучшен по сравнению с другими коммерчески доступными не летучими аминными катализаторами
- Регистрация продукта в процессе
- Уже зарегистрирован в Европе и США
- Коммерческие объемы доступны уже сейчас

Dabco NE300 vs. BL-11

MDI-технология

33LV	NE1070	BL11	NE300
0.40	-	0.20	-
0.40	-	-	0.25
-	1.20	0.15	-
-	1.20	-	0.20

Уровень использования:

- **Близок к стандартному катализатору вспенивания Dabco BL-11**

Dabco NE300 vs. NE 210

MDI-технология

NE1070	NE210	NE300
0.60	0.60	-
1.00	-	0.15

- Новый катализатор показывает более высокую активность при вспенивании по сравнению со стандартным не летучим Dabco NE 210

Dabco NE300 vs. BL-11 TDI-технология

33LV	NE 1070	BL11	NE300
0.20	-	0.15	-
0.20	-	-	0.25
-	0.70	0.15	-
-	0.70	-	0.20

Уровень использования:

- **Близок к стандартному катализатору вспенивания Dabco BL-11**

Давсо NE300 MDI-технология

Физ.-мех. Свойства ППУ

33LV	NE1070	BL11	NE300	40% CLD	HALL	HACS	HA- Tensile	HA- Elongat
				KPa	%	%	KPa	%
0.40	-	0.20	-	11.1	-10	10	159	85
0.40	-	-	0.25	10.5	-14	11	161	94
-	1.20	0.15	-	11.9	-15	19	168	102
-	1.20	-	0.20	11.3	-18	20	154	104

- Index 100
- NE300 показывает слабое воздействие на физ.мех. Свойства ППУ при “влажностном” старении

Тест на запах – VDA 270

Conditions	MDI-Foam		TDI-Foam	
	Commercially available reactive blow catalyst	Dabco NE300	Commercially available reactive blow catalyst	Dabco NE300
23°C / 24 h	2.0	1.5	2.5	2.5
40°C / 24 h	3.0	2.5	3.0	3.5
80°C / 2 h	4.0	3.0	4.0	3.5
	Foams contained additional 1.2 pphp NE1070		Foams contained additional 0.7 pphp NE1070	

Показатель запаха:

- 1 не чувствуется
- 2 чувствуется, не беспокоит
- 3 ясно чувствуется, не беспокоит
- 4 беспокоит
- 5 сильно беспокоит
- 6 невыносимый

DAVCO VA100

не летучий блокирующий агент

Последние разработки

Общая информация

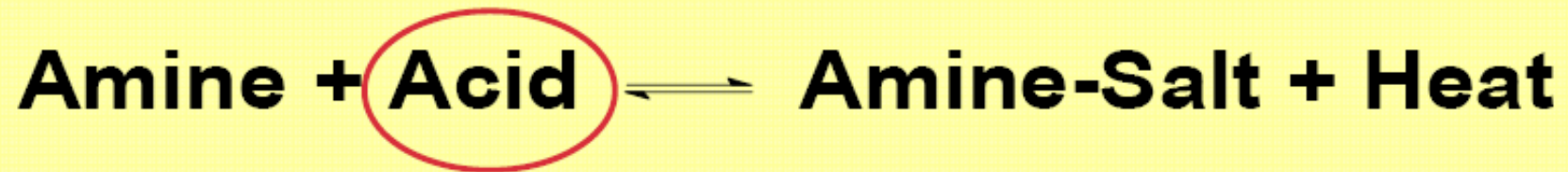
Катализатор замедленного действия



- Соль показывает незначительную или полное отсутствие каталитической активности
- Температура смещает равновесие и высвобождает аминный катализатор
- Аминный катализатор становится активным шаг за шагом
- Соотношение кислота/соль фиксировано

Технология Air products

Катализатор замедленного действия



- Кислота добавляется в премикс полиола или дозируется отдельно
- Блокирование аминов там, где необходимо
- Соотношение амин/кислота выставляется самим заказчиком в соответствии с индивидуальными требованиями

Dabco BA100

- Dabco BA100 является реактивным и не летучим блокирующим агентом
 - нет эмиссии согласно VDA 278
- Dabco BA100 это полимерная кислота
 - Вязкость ~ 2300 mPa*s при 25 C
 - ОН 214 мг КОН/г
 - Кислотность 135 мг КОН/г
- Данные по безопасности
 - Фаза риска (R) R22 – опасно при проглатывании
 - Летальная доза LD50 (OECD 410):>2000mg/kg
 - Не раздражает кожный покров
 - Нет коррозионных свойств

Блокированный стандартный катализатор vs. Dabco BA100 в MDI-системе

33 LV		0.40	0.40	0.40
BL 11		0.20		0.20
Blocked BL 11 Catalyst			0.31	
Dabco BA100				0.25
Start time	[s]	12	13	13
Rise time	[s]	60	70	74
Density	[kg/m ³]	43	45	46

Блокированный нелетучий катализатор vs. Dabco BA100 в MDI-системе

33 LV		0.40	0.40		
NE 1070				0.60	0.60
BL 11		0.20			
NE 210				0.80	0.80
Blocked BL 11 Catalyst			0.31		
Dabco BA100					0.60
Start time	[s]	12	13	12	14
Rise time	[s]	60	70	60	74
Density	[kg/m ³]	43	45	44	48

Физ. - Мех. Свойства ППУ (испытания на машине) в MDI- системе

Index/Density	90/47Kg/m ³				
33LV		0.40	0.40		
NE 1070				0.60	0.60
BL 11		0.20			
Blocked BL 11 Catalyst			0.31		
NE 210				0.80	0.80
Dabco BA100					0.60
Testing according to VW					
40 % CLD	KPa	5.3	4.9	4.9	5.0
HALL	%	-17	-13	-12	-16
HACS	%	10	8	15	11
Tensile	KPa	140	130	141	144
Elongation	%	117	114	115	117
HA – Tensile	KPa	128	118	112	111
HA – Elongation	%	133	128	139	141

Заключение

- Dabco BA100 является реактивным и не летучим блокирующим агентом с характеристиками близкими к стандартному блокированному аминному катализатору
- Физ.-мех. Свойства близки к стандартным
- В некоторых рецептурах BA100 обладает порооткрывающим действием
- Dabco BA100 позволяет превосходно контролировать профиль реакции
- растекаемость
- Работает при высоких температурах и различной активности исходных компонентов
- Соотношение Амин/Кислота составляется непосредственно переработчиком
- Dabco BA100 не летучий компонент

DAVCO CL-420

Сшивающий агент

Последние разработки

Сшивающий агент для TDI-систем

- ППУ на основе нелетучих пакетов катализаторов NE1070/NE210 и NE1070/NE300 требует некоторого улучшения физ.-мех. свойств
- Фокусировка на спецификации VW - как первый шаг
- Улучшение физ.-мех. Свойств ППУ при использовании новых сшивателей

Общая информация по стандартным сшивателям

- **Стандартный сшиватель DEoA**
 - стандарт
 - Хорошее поверхностное отверждение, ухудшение Физ.-мех. Свойств
- **TEoA**
 - Улучшений нет
- **DI-IPA**
 - Улучшений нет

Physical Property Testing of CL-420 versus Conventional Formulations

Formulation identifier	V	VI	VII
Index	100	100	100
Density, Kg/m ³	31	31	31
3 LV, pphp	0.30	-	-
3L 11, pphp	0.10	-	-
NE 1070, pphp	-	0.70	0.70
NE 300, pphp	-	0.15	0.15
DeoA	1.50	1.50	-
CL-420	-	-	0.50
Ambient conditions			
AirFlow SLM	55	59	80
25% ILD, N	93	97	101
65% ILD N	278	277	288
25% R ILD N	79	85	86
Comp. Hardness, KPa	3.2	2.9	3.4
Tensile Strength, KPa	121	126	115
Elongation at break, %	110	101	116
Comp. Set, %	6	9	7
Tear Strength, N/m	227	213	242

Испытание на эмиссию

Сшивающий агент CL-420

Последние разработки

CL-420

Результаты испытаний согласно VDA 278

Use level	VOC	FOG
pphp	ppm	ppm
0.5	160	159
1.5	154	158

- Эмиссия сшивателя не обнаружена
- Эмиссия идет со стороны стабилизатора и других фрагментов

Заключение

- **Сравнимые физ.мех. Характеристики для текущих стандартов**
- ✓ **Сильно улучшены показатели по “влажностному” старению**
- ✓ **Улучшения позволяют использовать нелетучие катализаторы в TDI-технологии для высоко-эластичных формованных пен**
- **Сшиватель не показал вклад в эмиссию согласно VDA 278**
- **Сшиватель CL-420 является многообещающим кандидатом для будущих разработок улучшающих физ.мех. Свойства ППУ**

Family of Additives for Flexible Molded Applications

Gel Catalysts

Dabco NE1070

Low Catalysts

Dabco NE210

Diisocyanate Surfactants

Dabco DC6070 (TDI)

Dabco DC2525 (MDI)

Dabco DC2585 (MDI)

Surface Cure Catalysts

Polycat 15

Metal Catalysts

Dabco MB 20

Next Generation Additives

Dabco NE 300 Blow Catalyst

Dabco BA 100 Blocking Agent

Dabco CL-420 Novel Crosslinker



Будущие разработки

- Разработка не летучего катализатора вспенивания
- Разработка не летучего катализатора замедленного действия
- Улучшение свойств не летучих катализаторов для TDI-технологии
- Использование сшивателя Dabco CL-420
- Новые добавки

Спасибо за внимание !

Больше информации на сайте

www.airproducts.com/PURADDITIVES/