

ÖZET**POLİETER KARBONAT POLİOLLER BAZLI POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELER**

5 Mevcut buluş, poliüretan köpük malzemelerin, bir izosiyanat bileşenin, izosiyanatlara karşı reaktif olan, en az bir polieter karbonat poliöl içeren bir bileşen ile reaksiyona sokulması yoluyla üretilmesi için öngörülen bir yöntem ile ilgilidir, ve burada reaksiyon, bir aminik antioksidan mevcudiyetinde gerçekleştirilmektedir. Buluş, ayrıca, buluşa göre olan yöntem ile üretilen poliüretan köpük malzemeler ve onların kullanılması ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Poliüretan köpük malzemelerin, tercihen poliüretan yumuşak köpük malzemelerin üretilmesi için yöntem olup, bunun için aşağıdakileri ihtiva eden A bileşeni
- 5
- A1 DIN 53240'a göre hidroksil sayısı ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 250 mg KOH/g olan bir polieter karbonat poliolden ≥ 50 ila ≤ 100 ağırlıkça kısım
- A2 DIN 53240'a göre hidroksil sayısı ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 250 mg KOH/g olan bir polieter poliolden ≤ 50 ila ≥ 0 ağırlıkça kısım, burada polieter poliolden ihtiva etmemektedir,
- 10
- A3 A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,5 ila 25 ağırlıkça kısım su ve/veya fiziksel üfleme ajanları,
- A4 aşağıdaki formül ile gösterilen en az bir bileşiği ihtiva eden bir antioksidandan, A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre, 0,02 - 3,0 ağırlıkça kısım
- 15

HNR1R2 (VI)

20 burada R1 C1-C18 alkil, fenil-C1-C4-alkil, C5-C12-sikloalkil, fenil, naftil, fenil veya naftil'i temsil etmektedir, bunların her birisi C1-C12 alkil veya C1-C12 alkoksi veya benzil veya α,α -dimetilbenzil ile sübstitüe edilmiştir, ve R2 fenil, naftil, fenil veya naftil'i temsil etmektedir, bunların her birisi C1-C12 alkil veya C1-C12 alkoksi veya benzil veya α,α -dimetilbenzil ile sübstitüe edilmiştir,

25 A5 A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,1 ila 8,1 ağırlıkça kısım yardımcı maddeler ve katkı maddeleri,

di- ve/veya poliizosiyanatlar ihtiva eden B bileşeni ile reaksiyona sokulmaktadır, burada üretim, 70 ila 130 olan bir indekste yapılmaktadır,

30 burada A1 ila A5 bileşenlerinin bütün ağırlıkça kısım bilgileri, bileşim içindeki A1 + A2 ağırlıkça kısımlarının toplamı 100 oluşturacak şekilde standartlaştırılmıştır, ve burada

a) A bileşeni, A4 antioksidanının yanı sıra başka antioksidanlar ihtiva etmemektedir, ya da

b) A bileşeni, A4 antioksidanının yanı sıra, aşağıdakilerden seçilen bir bileşiği veya daha fazla bileşiği içeren antioksidanlar ihtiva etmemektedir

i) fenol türevleri

ii) laktonlar

5 iii) fosfor türevleri.

2. İstem 1'e göre yöntem olup, burada 100 ağırlıkça kısım A1 kullanılmaktadır.

3. İstem 1 veya 2'ye göre yöntem olup, burada A4 antioksidanı, N,N'-Di-izopropil-p-fenilendiamin, N,N'-di-sek-bütül-p-fenilendiamin, N,N'-bis(1,4-dimetilheptil)-p-fenilendiamin, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamin, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamin, N,N'-disikloheksil-p-fenilendiamin, N,N'-difenil-p-fenilendiamin, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamin, N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-(1,3-dimetilbütül)-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-sikloheksil-N'-fenil-p-fenilendiamin, 4-(p-toluensülfamoil)difenilamin, N,N'-dimetil-N,N'-di-sek-bütül-p-fenilendiamin, difenilamin, N-allildifenilamin, 4-izopropoksidifenilamin, N-fenil-1-naftilamin, N-(4-t-okstilfenil)-1-naftilamin, N-fenil-2-naftilamin, oktilenmiş difenilamin, 4-n-bütülamino-fenol, 4-bütirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodekanoilaminofenol, 4-oktadekanoilaminofenol, bis(4-metoksifenil)amin, 2,6-di-t-bütül-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-diaminodifenilmetan, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetan, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etan, 1,2-bis(fenilamino)propan, (o-tolil)biguanid, bis[4-(1',3'-dimetilbütül)fenil]amin, t-oktilenmiş N-fenil-1-naftilamin, mono- ile dialkillenmiş t-bütül/t-oktildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş nonildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş dodesildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş izopropil/izoheksildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş t-bütildifenilaminlerin bir karışımı, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazin, fenotiazin, mono- ile dialkillenmiş t-bütül/t-oktilfenotiazinlerin bir karışımı ve ayrıca mono- ile dialkillenmiş t-oktil-fenotiazinlerin bir karışımı, N-allilfenotiazin ve/veya N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobüt-2-enden oluşan gruptan en az bir bileşiği veya karışımı içermektedir.

4. İstem 1 ila 3'e göre yöntem olup, burada A4 antioksidanı, mono- ile dialkillenmiş t-bütül/tertoctildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş

nonildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkilenmiş dodesildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkilenmiş izopropil/izoheksildifenilaminlerin bir karışımı ve mono- ile dialkilenmiş t-bütildifenilaminlerin bir karışımından oluşan gruptan en az bir karışımı içermektedir.

5

5. İstem 1 ila 4'e göre yöntem olup, burada A4 antioksidanı, A1 ve A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,05 - 1,5 ağırlıkça kısım olan bir miktarda ihtiva edilmektedir.

10

6. İstem 1 ila 5'e göre yöntem olup, burada polieter karbonat polioliol A1

ağırlıkça % ≥ 2 ila ağırlıkça % ≤ 30 karbon dioksit ile ağırlıkça % ≥ 70 ila ağırlıkça % ≤ 98 bir veya daha fazla alkilen oksidin, ≥ 1 ila ≤ 6 , tercihen ≥ 1 ila ≤ 4 , özellikle tercihen ≥ 2 ila ≤ 3 olan bir ortalama fonksiyonalliteye sahip bir veya daha fazla H-fonksiyonel başlatıcı molekül mevcudiyetinde kopolimerizasyonu yoluyla elde edilmektedir.

15

7. İstem 1 ila 6'ya göre yöntem olup, burada polieter karbonat polioliol A1, multi metal siyanür katalizörleri (DMC-katalizörleri) kullanılarak elde edilebilmektedir.

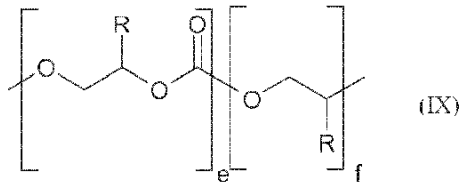
20

8. İstem 1 ila 7'ye göre yöntem olup, burada polieter karbonat polioliol A1, etilen oksit ve/veya propilen oksit kullanılarak elde edilebilmektedir.

25

9. İstem 1 ila 8'e göre yöntem olup, burada polieter karbonat polioliol A1, propilen oksit kullanılarak elde edilebilmektedir.

10. İstem 1 ila 9'a göre yöntem olup, burada polieter karbonat polioliol A1, Formül (IX)'a göre olan bloklara 2:1 ila 1:20 olan bir oran e/f ile sahiptir.



30

11. İstemler 1 ila 10'dan herhangi birine göre yöntem olup, burada B bileşeni 2,4-, 2,6-toluilendiizosiyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-difenilmetandiizosiyanat (MDI) ve/veya polifenilpolimetilenpoliizosiyanat ("çok çekirdekli MDI") içermektedir.
- 5 12. Poliüretan yumuşak köpük malzeme olup, İstemler 1 ila 11'e göre olan bir yöntem ile elde edilebilmektedir.
- 10 13. İstem 12'ye göre olan poliüretan yumuşak köpük malzemenin mobilya döşemeleri, tekstil iç dolgular, şilteler, otomobil koltukları, koltuk kafalıkları, kol dayanakları, süngerler, örneğin tavan döşemeleri gibi otomobil parçalarında kullanılmak üzere öngörülen köpük folyolar, kapı yan kaplamaları, koltuk kılıfları ve yapı elemanlarının üretilmesi için kullanımıdır.

TARİFNAME**POLİETER KARBONAT POLİOLLER BAZLI POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELER**

5 Mevcut buluş, poliüretan köpük malzemelerin, tercihen poliüretan yumuşak köpük malzemelerin bir izosiyanat bileşenin, izosiyanatlara karşı reaktif olan, en az bir polieter karbonat poliollerden bir bileşen ile reaksiyona sokulması yoluyla üretilmesi için öngörülen bir yöntem ile ilgilidir, ve burada reaksiyon, bir aminik antioksidan mevcudiyetinde gerçekleştirilmektedir. Buluş, ayrıca, buluşa göre olan yöntem ile üretilen poliüretan köpük malzemeler ve onların kullanılması ile ilgilidir.

10

WO-A 2008/058913 polieter karbonat poliollerden, termo-oksidatif bozunmaya karşı öngörülen, amin ihtiva etmeyen stabilizatörler, yani amin ihtiva etmeyen antioksidanlar mesela sterik olarak engellenmiş fenoller, laktonlar ve amin ihtiva etmeyen, fenol ayırmayan antioksidanlar ve ayrıca bu bileşiklerin istenen her karışımı kullanılarak poliüretan yumuşak köpük malzemelerin üretilmesini tarif etmektedir. Aminik antioksidanların kullanımı ifşa edilmemektedir.

20 Üretim proseslerinin çevre dostu tasarlanması çerçevesinde, CO₂-bazlı başlangıç maddelerinin nispeten büyük miktarlar halinde kullanılması genel olarak arzu edilmektedir. Poliüretan köpük malzemelerin üretilmesi esnasında bunlar termo-oksidatif bozunma eğilimi göstermektedir. Bu nedenle, mevcut buluşun görevi, yüksek bir oranda polieter karbonat poliollere sahip olan poliüretan köpük malzemelerin üretilmesi için öngörülen bir yöntemin sağlanması olmuştur, burada sonunda elde edilen poliüretan köpük malzemeler, termo-oksidatif bozunmaya karşı korunmaktadır.

25

Bu görev, şaşırtıcı bir şekilde, poliüretan köpük malzemelerin üretilmesi için öngörülen, bir izosiyanat-bileşeni B'nin, izosiyanatlara karşı reaktif olan, en az bir polieter karbonat poliollerden bir bileşen A ile reaksiyonunun, bir aminik antioksidan mevcudiyetinde gerçekleştirildiği bir yöntem ile çözümlenmiştir.

30

Bu nedenle, poliüretan köpük malzemelerin, tercihen poliüretan yumuşak köpük malzemelerin üretilmesi için öngörülen bir yöntem buluşun konusudur, bunun için aşağıdakileri ihtiva eden A bileşeni

35 A1 DIN 53240'a göre hidroksil sayısı ≥ 20 mg KOH/g ile ≤ 250 mg KOH/g, tercihen ≥ 20 mg KOH/g ile ≤ 150 mg KOH/g, özellikle tercihen ≥ 25 mg KOH/g ile ≤ 90

- mg KOH/g olan bir polieter karbonat poliolden ≥ 50 ila ≤ 100 ağırlıkça kısım, tercihen ≥ 70 ila ≤ 100 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen ≥ 80 ila ≤ 100 ağırlıkça kısım,
- 5 A2 DIN 53240'a göre hidroksil sayısı ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 250 mg KOH/g, tercihen ≥ 20 ila ≤ 112 mg KOH/g ve özellikle tercihen ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 80 mg KOH/g olan bir polieter poliolden ≤ 50 ila ≥ 0 ağırlıkça kısım, tercihen ≤ 30 ila ≥ 0 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen ≤ 20 ila ≥ 0 ağırlıkça kısım, burada polieter poliöl ihtiva etmemektedir,
- 10 A3 A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,5 ila 25 ağırlıkça kısım, tercihen 0,1 ila 15 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen 1,5 ila 10 ağırlıkça kısım su ve/veya fiziksel üfleme ajanları
- 15 A4 aşağıdaki formül ile gösterilen en az bir bileşiği ihtiva eden bir antioksidandan, A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre, 0,02 - 3,0 ağırlıkça kısım, tercihen 0,04 - 2,0 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen 0,05 - 1,5 ağırlıkça kısım

HNR1R2 (V1)

- 20 burada R1 C1-C18 alkil, fenil-C1-C4-alkil, C5-C12-sikloalkil, fenil, naftil, fenil veya naftil'i temsil etmektedir, bunların her birisi C1-C12 alkil veya C1-C12 alkoksi veya benzil veya α,α -dimetilbenzil ile süstitüe edilmiştir, ve R2 fenil, naftil, fenil veya naftil'i temsil etmektedir, bunların her birisi C1-C12 alkil veya C1-C12 alkoksi veya benzil veya α,α -Dimetilbenzil ile süstitüe edilmiştir,
- 25 A5 A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,1 ila 8,1 ağırlıkça kısım, tercihen 0,1 ila 7,5 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen 0,15-7,0 ağırlıkça kısım yardımcı maddeler ve katkı maddeleri di- ve/veya poliizosiyanatlar ihtiva eden B bileşeni ile reaksiyona sokulmaktadır, burada üretim, 70 ila 130 olan, tercihen 85 ila 125 olan, özellikle tercihen 90 ila 120 olan bir indekste yapılmaktadır,
- 30 burada A1 ile A5 bileşenlerinin bütün ağırlıkça kısım bilgileri, bileşim içindeki A1 + A2 ağırlıkça kısımlarının toplamı 100 oluşturacak şekilde standartlaştırılmıştır, ve burada
- a) A bileşeni, A4 antioksidanının yanı sıra başka antioksidanlar ihtiva etmemektedir, ya da

b) A bileşeni, A4 antioksidanının yanı sıra, aşağıdakilerden seçilen bir bileşiği veya daha fazla bileşiği içeren antioksidanlar ihtiva etmemektedir

i) fenol türevleri

ii) laktonlar

5 iii) fosfor türevleri.

Şimdi, buluşa göre olan yöntemlere göre üretilen poliüretan köpük malzemelerin, termo-oksidatif bozunmaya karşı korunduğu bulunmuştur. Bu termo-oksidatif bozunma örneğin, poliüretan köpük reçetesi, köpürtme işleminden sonra, bir mikrodalga işlemine 10 tabi tutulması ve ardından çekirdek renklenmesinin tayin edilmesi yoluyla tayin edilebilmektedir. Çekirdek renklenmesi (sarılık indeksi) vasıtasıyla termo-oksidatif bozunmaya yönelik ve böylelikle poliüretan köpük reçetesinin stabilizasyonu hakkında çıkarımlarda bulunulabilmektedir. Çekirdek renklenmesinin zayıf olması, poliüretan reçetesinin, termo-oksidatif bozunmaya karşı stabilize edilmiş olduğunu 15 göstermektedir.

Poliüretan köpük malzemelerin üretilmesi için, reaksiyon bileşenleri, asıl olarak bilinen tek kademeli yöntemlere göre reaksiyona sokulmaktadır, burada çoğunlukla makine donanımları, örneğin EP-A 355 000'da tarif edilenler gibi olanlar kullanılmaktadır. 20 İşleme donanımları hakkındaki detaylar, ki bu işleme donanımları da buluşa göre söz konusudur, Kunststoff-Handbuch (= plastik malzeme el kitabı, Cilt VII, Vieweg ve Höchtlen tarafından yayınlanmıştır, Carl-Hanser-Verlag, Münih 1993, örneğin 139. ila 265.sayfalarda tarif edilmektedir.

25 Poliüretan köpük malzemeler tercihen poliüretan yumuşak köpük malzemeler halinde mevcut bulunmaktadır ve kalıplanmış köpük malzemeler halinde veya da blok köpük malzemeler halinde, tercihen blok köpük malzemeler halinde üretilmektedir. Bu nedenle, poliüretan köpük malzemelerin üretilmesi için öngörülen bir yöntem, bu yöntemlere göre üretilen poliüretan köpük malzemeler, bu yöntemlere göre üretilen 30 poliüretan yumuşak blok köpük malzemeler veya poliüretan yumuşak kalıplanmış köpük malzemeler, poliüretan yumuşak köpük malzemelerin kalıplanmış parçaların üretilmesi için kullanılması ve ayrıca kalıplanmış parçaların kendisi, buluşun konusudur.

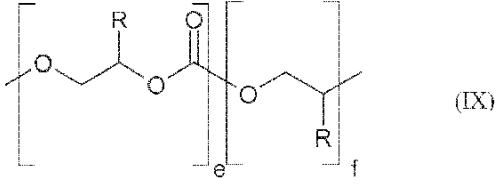
Aşağıda, buluşa göre olan yöntemde kullanılan bileşenler detaylı biçimde tarif edilmektedir.

5 **Bileşen A1**

A1 bileşeni, DIN 53240'a göre hidroksil sayısı (OH-sayısı) ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 250 mg KOH/g olan, tercihen ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 150 mg KOH/g olan, özellikle tercihen ≥ 25 mg KOH/g ila ≤ 90 mg KOH/g olan bir polieter karbonat poliölü içermektedir, söz
10 konusu bu polieter karbonat poliöl, ağırlıkça % ≥ 2 ila ağırlıkça % ≤ 30 karbondioksit ile ağırlıkça % ≥ 70 ila ağırlıkça % ≤ 98 bir veya daha fazla alkilen oksidin, ortalama fonksiyonallitesi ≥ 1 ila ≤ 6 olan, tercihen ≥ 1 ila ≤ 4 olan, özellikle tercihen ≥ 2 ila ≤ 3 olan bir veya daha fazla H-fonksiyonel başlatıcı molekül mevcudiyetinde
15 çerçevesinde, alkoksillemeye karşı aktif olan H-atomlarına sahip olan bir başlatıcı bileşen anlaşılır.

Karbondioksit ile bir veya daha fazla alkilen oksitlerin kopolimerizasyonu tercihen en az bir DMC - katalizörü (çift metal siyanür - katalizör) mevcudiyetinde
20 gerçekleştirilmektedir.

Tercihen, buluşa göre kullanılan polieter karbonat polioller, karbonat gruplarının arasında eter gruplarına da sahiptir, bu ise Formül (IX)'da şematik olarak gösterilmektedir. Formül (IX)'a göre olan şemada R her seferinde O, S, Si vs. gibi
25 hetero - atomları da ihtiva edebilen, alkil, alkilaril veya aril gibi bir organik radikali temsil etmektedir, e ve f bir tam sayıyı temsil etmektedir. Formül (IX)'a göre olan şemada gösterilen polieter karbonat poliöl sadece, gösterilen yapıya sahip blokların polieter karbonat poliölün içinde prensip olarak tekrarlanabileceği, ancak blokların sırasının, sayısının ve uzunluğunun değişebileceği ve Formül (IX)'da gösterilen polieter karbonat
30 poliöl ile sınırlı olmadığı şeklinde anlaşılmalıdır. Bu, Formül (IX) ile ilgili olarak, e/f oranının tercihen 2:1 ila 1:20, özellikle tercihen 1,5:1 ila 1:10 olduğu anlamına gelmektedir.



- Bir polieter karbonat poliölün içine entegre edilen CO₂ ("karbondioksitten olan birimler") oranı, ¹H-NMR - spektrumu içindeki karakteristik sinyaller analiz edilerek tayin edilebilmektedir. Aşağıdaki örnek, karbondioksitten olan birimlerin, 1,8-oktandiol ile başlatılan bir CO₂/propilenoksit - polieter karbonat poliöl içindeki oranının tayin edilmesini göstermektedir.
- 10 Bir polieter karbonat poliölün içine entegre edilmiş CO₂ oranı ve ayrıca propilen karbonatın polieter karbonat poliöl oranı, ¹H-NMR (Bruker firmasınınki bunun için uygun bir cihazdır, DPX 400, 400 MHz; pals programı zg30, bekleme süresi d1: 10s, 64 tarama) vasıtasıyla tayin edilebilmektedir. Numune her seferinde döteryumlanmış kloroform içerisinde çözölmektedir. ¹H-NMR için önemli rezonanslar (TMS = 0 ppm'ye göre) aşağıdaki gibidir:
- 15 4,5 ppm'de rezonanslı olan (yan ürün olarak oluşturulan) siklik karbonat; polieter karbonat poliölün içine entegre edilmiş olan karbondioksit sonucu ortaya çıkan, 5,1 ila 4,8 ppm'de rezonanslı olan karbonat; 2,4 ppm'de rezonanslı, reaksiyona girmemiş propilenoksit (PO); 1,2 ila 1,0 ppm'de rezonansları olan polieter poliöl (yani entegre edilmiş karbon dioksit olmadan); (şayet mevcut ise) başlatıcı molekül olarak entegre edilen, 1,6 ila 1,52 ppm'de bir rezonansı olan 1,8 oktandiol.
- 20

Polimerin içine entegre edilmiş karbonatın reaksiyon karışımı içindeki mol oranı Formül (I)'e göre aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır, burada aşağıdaki kısaltmalar kullanılmaktadır:

25

- F(4,5) = siklik karbonat (bir H-atomuna denktir) için 4,5 ppm'de rezonans alanı
 F(5,1-4,8) = polieter karbonat poliöl için 5,1-4,8 ppm'de ve siklik karbonat için H-atomunda rezonans alanı.
 F(2,4) = serbest, reaksiyona girmemiş PO için 2,4 ppm'de rezonans alanı
 30 F(1,2-1,0) = polieter poliöl için 1,2-1,0 ppm'de rezonans alanı
 F(1,6-1,52) = şayet mevcut ise 1,8 oktandiol (başlatıcı) için 1,6 ila 1,52 ppm'de rezonans alanı.

- Bağıl yoğunluklar dikkate alınarak, reaksiyon karışımının içindeki polimere bağlı karbonat ("lineer karbonat" LC) için aşağıdaki formül (I)'e göre mol% cinsine
- 5 dönüştürme yapılmıştır:

$$LC = \frac{F(5,1-4,8) - F(4,5)}{F(5,1-4,8) + F(2,4) + 0,33 \cdot F(1,2-1,0) + 0,25 \cdot F(1,6-1,52)} \cdot 100 \quad (I)$$

- 10 Reaksiyon karışımının içindeki polimere bağlı karbonatın (LC') (ağırlıkça % cinsinden) ağırlıkça oranı Formül (II)'ye göre hesaplanmıştır,

$$LC' = \frac{[F(5,1-4,8) - F(4,5)] \cdot 102}{N} \cdot 100 \quad (II)$$

- 15 burada N değeri ("bölen" N) Formül (III)'e göre hesaplanmaktadır:

$$N = [F(5,1-4,8) + F(3,5) + 102 + F(4,5) + 102 + F(2,4) + 58 + 0,33 \cdot F(1,2-1,0) + 58 + 0,25 \cdot F(1,6-1,52)] \cdot 146 \quad (III)$$

- 20 Faktör 102, CO₂ (molekül kütlesi 44 g/mol) ile propilen oksidin (molekül kütlesi 58 g/mol) molekül kütlelerinin toplamından oluşmaktadır, faktör 58 propilen oksidin molekül kütesinden oluşmaktadır ve faktör 146 (şayet mevcut ise) kullanılan başlatıcı 1,8-oktandiol'ün molekül kütesinden oluşmaktadır.

- 25 Reaksiyon karışımının içindeki siklik karbonatın (CC') (ağırlıkça % cinsinden) ağırlıkça oranı Formül (IV)'e göre hesaplanmıştır,

$$CC' = \frac{F(4,5) \cdot 102}{N} \cdot 100 \quad (IV)$$

burada N değeri, Formül (III)'e göre hesaplanmaktadır.

- 30 Reaksiyon karışımının bileşiminin değerlerinden, (başlatıcıdan ve propilen oksitten, CO₂-siz koşullar altında gerçekleştirilen aktivasyon adımları esnasında oluşturulan polieter poliolden ve başlatıcıdan, propilen oksitten ve karbon dioksitten, CO₂

Genel olarak, A1 polieter karbonat poliollerinin üretilmesi için 2 ila 24 karbon atomlu alkilen oksitler (epoksiler) kullanılabilir. 2 ila 24 karbon atomlu alkilen oksitlerde örneğin etilenoksit, propilenoksit, 1-bütenoksit, 2,3-bütenoksit, 2-metil-1,2-propenoksit (izobütenoksit), 1-pentenoksit, 2,3-pentenoksit, 2-metil-1,2-bütenoksit, 3-metil-1,2-bütenoksit, 1-heksenoksit, 2,3-heksenoksit, 3,4-heksenoksit, 2-metil-1,2-pentenoksit, 4-metil-1,2-pentenoksit, 2-etil-1,2-bütenoksit, 1-heptenoksit, 1-oktenoksit, 1-nonenoksit, 1-desenoksit, 1-undesenoksit, 1-dodesenoksit, 4-metil-1,2-pentenoksit, bütadienmonoksit, izoprenmonoksit, siklopentenoksit, sikloheksenoksit, sikloheptenoksit, siklooktenoksit, stirenoksit, metilstirenoksit, pinenoksit, mono-, di- ve trigliseritler olarak bir veya iki defa epoksilenmiş yağlar, epoksilenmiş yağ asitleri, epoksilenmiş yağ asitlerinin C1-C24-esterleri, epiklorhidrin, glisidol, ve glisidolün türevleri, örneğin metilglisidileter, etilglisidileter, 2-etilheksilglisidileter, allilglisidileter, glisidilmetakrilat ve ayrıca epoksi fonksiyonel alkoksisilanlar, örneğin 3 - glisidiloksipropiltrimetoksisilan, 3 -glisidiloksipropiltrioksisilan, 3 - glisidiloksipropiltripropoksisilan, 3 -glisidiloksipropil-metil-dimetoksisilan, 3 - glisidiloksipropiletildietoksisilan, 3-glisidiloksipropiltrisopropoksisilan'dan oluşan gruptan seçilen bir veya daha fazla bileşik söz konusudur. Alkilen oksitler olarak tercihen etilen oksit ve/veya propilen oksit ve/veya 1,2 bütilenoksit, özellikle tercihen propilen oksit kullanılmaktadır.

Buluşun tercih edilen bir uygulama şeklinde, toplam kullanılan propilen oksit ve etilen oksit miktarındaki etilen oksit oranı ağırlıkça ≥ 0 ila ≤ 90 'dır, tercihen ağırlıkça $\% \geq 0$ ila ≤ 50 'dir ve özellikle tercihen etilen oksit ihtiva etmemektedir.

25

Uygun H-fonksiyonel başlatıcı madde olarak, alkoksilleme için aktif olan H-atomları bulunan bileşikler kullanılabilir. Aktif H-atomları ile alkoksilleme için aktif gruplar örneğin -OH, -NH₂ (primer aminler), -NH- (sekonder aminler), -SH ve -CO₂H'dir, -OH ile -NH₂ tercih edilmektedir, -OH özellikle tercih edilmektedir. H-fonksiyonel başlatıcı madde olarak örneğin su, bir- veya çok değerlikli alkoller, çok değerlikli aminler, çok değerlikli tioller, aminoalkoller, tiyoalkoller, hidroksiesterler, polieter polioller, poliester polioller, poliester eter polioller, polieter karbonat polioller, polikarbonat polioller, polikarbonatlar, polietilen iminler, polieter aminler (örneğin Hundsmann'dan Jeffamine® denilen ürünler, örneğin D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 veya BASF'den muadil ürünler, örneğin polieter amin D230, D400, D200, T403, T5000),

35

politetrahidrofuranlar (örneğin BASF'den PolyTHF, örneğin PolyTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranaminler (BASF ürünü politetrahidrofuranamin 1700), polieter tioller, poliakrilat polioller, kastor yağı, kastor yağının mono- veya digliseridi, yağ asitlerinin monogliseritleri, yağ asitlerinin kimyasal olarak modifiye edilmiş mono-, di- ve/veya trigliseritleri, ile ortalamada molekül başına en az 2 OH-grubu ihtiva eden C₁-C₂₄ alkil-yağ asidi esterlerinden oluşan gruptan seçilen bir veya daha fazla bileşik kullanılmaktadır.. Ortalamada molekül başına en az 2 OH-grubunu ihtiva eden C₁-C₂₄ alkil-yağ asidi esterlerinde örnek niteliğinde Lupranol Balance® (Fa. BASF AG), Merginol®-tipleri (Fa. Hobum Oleochemicals GmbH), Sovermol®-tipleri (Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) ile Soyol®TM-tipleri (Fa. USSC Co.) gibi ticari ürünler söz konusudur.

Alkoller, aminler, tioller ve karboksilik asitler, mono - fonksiyonel başlatıcı bileşikler olarak kullanılabilir. Mono - fonksiyonel alkoller olarak aşağıdakiler kullanılabilir: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol, 2-bütanol, t-bütanol, 3-büten-1-ol, 3-bütün-1-ol, 2-metil-3-büten-2-ol, 2-metil-3-bütün-2-ol, propagilalkol, 2-metil-2-propanol, 1-t-bütoksi-2-propanol., 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-heksanol, 2-heksanol, 3-heksanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-oktanol, 2-oktanol, 3-oktanol, 4-oktanol, fenol, 2-hidroksibifenil, 3-hidroksibifenil, 4-hidroksibifenil, 2-hidroksipiridin, 3-hidroksipiridin, 4-hidroksipiridin. Mono - fonksiyonel aminler olarak aşağıdakiler söz konusudur: Bütilamin, t-bütilamin, pentilamin, heksilamin, anilin, aziridin, pirrolidin, piperidin, morfolin. Mono - fonksiyonel tioller olarak aşağıdakiler kullanılabilir: etantiol, 1-propantiol, 2-propantiol, 1-bütantiol, 3-metil-1-bütantiol, 2-büten-1-tiol, tiyofenol. Mono - fonksiyonel karboksilik asitler olarak şunlar belirtilir: formik asit, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, yağ asitleri mesela stearik asit, palmitik asit, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, benzoik asit, akrilik asit.

Örneğin iki değerlikli alkoller (örneğin etilenglikol, dietilenglikol, propilenglikol, dipropilenglikol, 1,3-propandiol, 1,4-bütandiol, 1,4-bütendiol, 1,4-bütindiol, neopentilglikol, 1,5-pentantandiol, metilpentandiol (örneğin 3-metil-1,5-pentandiol), 1,6-heksandiol; 1,8-oktandiol, 1,10-dekandiol, 1,12-dodekandiol, bis-(hidroksimetil)-sikloheksanlar (örneğin 1,4-bis-(hidroksimetil)sikloheksan), trietilenglikol, tetraetilenglikol, polietilenglikoller, dipropilenglikol, tripropilenglikol, polipropilenglikoller, dibütütilenglikol ve polibütütilenglikoller); üç değerlikli alkoller (örneğin trimetilolpropan, gliserin, trishidroksietilizosiyanat, kastor yağı); dört değerlikli alkoller (örneğin

pentaeritrit); polialkoller (örneğin sorbit, heksit, sakaroz, nişasta, nişasta hidrolizatları, slüloz, selükoz hidrolizatları, hidroksi fonksiyonel katı yağlar ve yağlar, özellikle kastor yağı), ve ayrıca yukarıda belirtilen bu alkollerin farklı miktarlarda ϵ -kaprolakton ile modifikasyon ürünleri H-fonksiyonel başlatıcı maddeler olarak uygun çok değerlikli alkollerdir. H-fonksiyel başlatıcı karışımlarının içinde üç değerlikli alkoller, örneğin trimetilolpropan, gliserin, trishidroksietilizosiyanat ve kastor yağı da kullanılabilir.

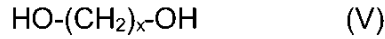
H-fonksiyonel başlatıcı maddeler polieter polioller madde sınıfından, özellikle 100 ila 4000 g/mol, tercihen 250 ila 2000 g/mol aralığında olan bir molekül ağırlığına M_n sahip olanlardan da seçilmiş olabilmektedir. Tercihen % 35 ila 100 olan bir propilen oksit birimleri oranı ile, özellikle tercihen % 50 ila 100 olan bir propilen oksit birimleri oranı ile, kendisini tekrarlayan etilen oksit- ve propilen oksit birimlerinden oluşturulmuş olan polieter polioller tercih edilmektedir. Bunlarda, etilen oksit ile propilen oksitten istatistiksel kopolimerler, gradyan - kopolimerler, alternatif veya blok kopolimerler söz konusudur. Örneğin Bayer MaterialScience AG firmasının Desmophen®, Acclaim®, Arcol®, Baycoll®, Bayfill®, Bayflex®, Baygal®, PET®- ve polieter polioller (örneğin Desmophen® 3600Z, Desmophen® 1900U, Acclaim® Polyol 2200, Acclaim® Polyol 40001, Arcol® Polyol 1004, Arcol® Polyol 1010, Arcol® Polyol 1030, Arcol® Polyol 1070, Baycoll® BD 1110, Bayfill® VPPU 0789, Baygal® K55, PET® 1004, Polyether® S180), kendisini tekrarlayan propilen oksit- ve/veya etilen oksit birimlerinden oluşturulan uygun polieter poliollerdir. Örneğin BASF SE firmasının Pluriol® E-markaları diğer uygun homo - polietilen oksitlerdir, örneğin BASF SE firmasının Pluriol® P-markaları uygun homo-polipropilen oksitlerdir, BASF SE markasının örneğin Pluronic® PE veya Pluriol® RPE-markaları uygun etilen oksit ile propilen oksitten karma kopolimerlerdir.

H-fonksiyonel başlatıcı maddeler poliester polioller madde sınıfından, özellikle 200 ila 4500 g/mol, tercihen 400 ila 2500 g/mol aralığında olan bir molekül ağırlığına M_n sahip olanlardan da seçilmiş olabilmektedir. Poliester polioller olarak en azından difonksiyonel poliesterler kullanılmaktadır. Poliester polioller tercihen alternatif asit- ve alkol birimlerinden oluşmaktadır. Asit bileşenleri olarak örneğin süksinik asit, maleik asit, maleik asit anhidrit, adipik asit, ftalik asit anhidrit, ftalik asit, izoftalik asit, tereftalik asit, tetraidroftalik asit, tetrahidroftalik asit anhidrit, heksahidroftalik asit anhidrit veya belirtilen asitlerin ve/veya anhidritlerin karışımları kullanılmaktadır. Alkol bileşenleri

- olarak örneğin etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-bütandiol, 1,5-pentandiol, neopentilglükol, 1,6-heksandiol, 1,4-bis-(hidroksimetil)-sikloheksan, dietilenglikol, dipropilenglikol, trimetilolpropan, gliserin, pentaeritrit veya belirtilen alkollerin karışımları kullanılmaktadır. Alkol bileşeni olarak iki değerlikli veya üç değerlikli polieter polioller
- 5 kullanıldığında, polieter karbonat poliollerin üretimi için yine başlatıcı maddeler olarak kullanılabilen poliester eter polioller elde edilmektedir. Poliester eterpoliollerin üretilmesi için polieter polioller kullanıldığında, 150 ila 20000 g/mol olan bir sayısal ortalamalı molekül ağırlığı M_n 'ye sahip polieter polioller tercih edilmektedir.
- 10 Polikarbonat polioller (örneğin polikarbonat dioller), özellikle molekül ağırlığı M_n 150 ila 4500 g/mol, tercihen 500 ila 2500 aralığında olan, örneğin fosgen, dimetilkarbonat, dietilkarbonat veya difenilkarbonat ile di- ve/veya polifonksiyonel alkoller veya poliesterpolioller veya polieterpoliollerin reaksiyona sokulması yoluyla üretilenler, H-
- 15 fonksiyonel başlatıcı maddeler olarak kullanılabilir. Polikarbonat poliollere örnekler örneğin EP-A 1359177'de verilmektedir. Örneğin polikarbonat dioller olarak Bayer MaterialScience AG firmasının Desmophen® C-tipleri, örneğin Desmophen® C 1100 veya Desmophen® C 2200 kullanılabilir. Polieter karbonat polioller de yine H-fonksiyonel başlatıcı maddeler olarak kullanılabilir. Özellikle yukarıda tarif edilen yöntemle göre üretilen polieter karbonat polioller kullanılmaktadır. H-fonksiyonel
- 20 başlatıcı maddeler olarak kullanılan bu polieter karbonat polioller, bunun için, önceden ayrı bir reaksiyon adımında üretilmektedir.

Genel Formül (V) ile gösterilen alkoller tercih edilen H-fonksiyonel başlatıcı maddelerdir,

25



- burada x 1 ila 20 olan bir sayıdır, tercihen 2 ila 20 olan bir çift sayıdır. Etilenglikol, 1,4-bütandiol, 1,6-heksandiol, 1,8-oktandiol, 1,10 dekandiol ile 1,12-dodekandiol, Formül
- 30 (V) ile gösterilen alkollere örneklerdir. Neopentilglükol, trimetilolpropan, gliserin, pentaeritrit, Formül (V) ile gösterilen alkollerin ϵ -kaprolakton ile reaksiyon ürünleri, örneğin trimetilolpropan'ın ϵ -kaprolakton ile reaksiyon ürünleri, gliserinin ϵ -kaprolakton ile reaksiyon ürünleri ve ayrıca pentaeritrit'in ϵ -kaprolakton ile reaksiyon ürünleri, diğer tercih edilen H-fonksiyonel başlatıcı maddelerdir. Yine tercihen, H-fonksiyonel başlatıcı
- 35 maddeler olarak su, dietilenglikol, dipropilenglikol, kastor yağı, sorbit ve polieter

polioller kullanılmaktadır, bunlar kendisini tekrarlayan polialkilen oksit birimlerinden oluşturulmuştur.

H-fonksiyonel başlatıcı maddelerde özellikle tercihen etilenglikol, propilenglikol, 1,3-propandiol, 1,3-bütandiol, 1,4-bütandiol, 1,5-pentandiol, 2-metilpropan-1,3-diol, neopentilglükol, 1,6-hekandiol, dietilenglikol, dipropilenglikol, gliserin, trimetilolpropan, di- ve trifonksiyonel polieterpoliol oluşan gruptan seçilen bir veya daha fazla bileşik söz konusudur, burada polieter poliol bir di- veya tri-H-fonksiyonel başlatıcı madde ile propilen oksitten veya bir di- veya tri-H-fonksiyonel başlatıcı madde, propilen oksit ve etilen oksitten oluşturulmuştur. Polieter polioller tercihen 62 ila 4500 g/mol aralığında olan bir sayısal ortalamalı molekül ağırlığı M_n 'ye ve özellikle 62 ila 3000 g/mol aralığında olan bir sayısal ortalamalı molekül ağırlığı M_n 'ye, özellikle çok tercihen 62 ila 1500 g/mol olan bir molekül ağırlığına sahiptir. Tercihen, polieter polioller ≥ 2 ila ≤ 3 olan bir fonksiyonallığa sahiptir.

15

Buluşun tercih edilen bir uygulama şeklinde polieter karbonat poliol A1, karbon dioksitin ve alkilen oksitlerin, multi metal siyanür katalizörler (DMC - katalizörler) kullanılarak, H-fonksiyonel başlatıcı maddelerde biriktirilmesi yoluyla elde edilebilmektedir. Alkilen oksitlerin ve CO_2 'nin, DMC - katalizörleri kullanılarak, H-fonksiyonel başlatıcı maddelerde biriktirilmesi yoluyla polieter karbonat poliollerin üretilmesi örneğin EP-A 0222453, WO-A 2008/013731 ve EP-A 2115032'den bilinmektedir.

20

DMC - katalizörleri prensip olarak tekniğin epoksilerin homopolimerizasyonuna ilişkin son durumundan bilinmektedir (bakınız örneğin US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 ve US-A 5 158 922'ye). Örneğin US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 ve WO-A 00/47649'da tarif edilen DMC - katalizörleri epoksilerin homopolimerizasyonu bakımından çok yüksek bir aktiviteye sahiptir ve polieter poliollerin ve/veya polieter karbonat poliollerin çok düşük katalizör konsantrasyonlarında (25 ppm veya daha az) üretilmesine olanak sağlamaktadır. EP-A 700949 tarif edilen yüksek düzeyde aktif DMC - katalizörler tipik bir örnektir, bunlar bir çift metal siyanür bileşiğinin (örneğin çinkoheksasiyanokobaltat(III)) ile bir organik kompleks ligantının (örneğin t-bütanol) yanı sıra bir de sayısal ortalamalı molekül ağırlığı M_n 500 g/mol'den büyük olan bir polieter ihtiva etmektedir.

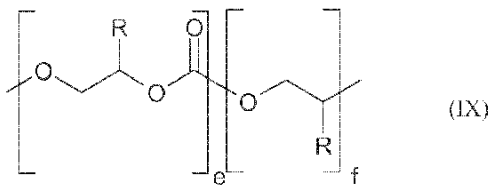
30

DMC - katalizör çoğunlukla, her seferinde polieter karbonat poliölün ağırlığına göre, ağırlıkça % ≤ 1 olan bir miktarda, tercihen ağırlıkça % $\leq 0,5$ olan bir miktarda, özellikle tercihen ≤ 500 ppm olan bir miktarda ve özellikle ≤ 300 ppm olan bir miktarda kullanılmaktadır.

Buluşun tercih edilen bir uygulama şeklinde polieter karbonat poliöl A1, ağırlıkça % $\geq 2,0$ ila ağırlıkça % $\leq 30,0$ olan, tercihen ağırlıkça % $\geq 5,0$ ila ağırlıkça % $\leq 28,0$ olan ve özellikle tercihen ağırlıkça % $\geq 10,0$ ila ağırlıkça % $\leq 25,0$ olan bir karbonat grupları muhtevasına sahiptir ("karbondioksitten olan birimler"), CO₂ olarak hesaplanmıştır.

Buluşu göre olan yöntemin bir başka uygulama şeklinde, A1'e göre olan polieter karbonat poliöl veya polieter karbonat polioller ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 250 mg KOH/g olan bir hidroksil sayısına sahiptir ve ağırlıkça % $\geq 2,0$ ila ağırlıkça % $\leq 30,0$ karbondioksit ile ağırlıkça % ≥ 70 ila ağırlıkça % ≤ 98 propilenoksidin, bir hidroksi fonksiyonel başlatıcı molekül, örneğin trimetilolpropan ve/veya gliserin ve/veya propilenglikol ve/veya sorbitol mevcudiyetinde kopolimerizasyonu yoluyla elde edilebilmektedir. Hidroksil sayısı DIN 53240'a göre tayin edilebilmektedir.

Bir başka uygulama şeklinde, Formül (IX) ile gösterilen blokları ihtiva eden bir polieter karbonat poliöl A1 kullanılmaktadır, burada oran e/f 2:1 ila 1:20'dir.



Buluşun bir başka uygulama şeklinde, A1 bileşeni 100 ağırlıkça kısım halinde kullanılmaktadır.

Bileşen A2

A2 bileşeni, DIN 53240'e göre hidroksil sayısı ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 250 mg KOH/g olan, tercihen ≥ 20 ila ≤ 112 mg KOH/g olan ve özellikle tercihen ≥ 20 mg KOH/g ila ≤ 80 mg KOH/g olan ve karbonat birimleri ihtiva etmeyen polieter poliollerini içermektedir.

A2'ye göre olan bileşiklerin üretimi, bir veya daha fazla alkilen oksidin, H-fonksiyonel başlatıcı bileşiklere katalitik olarak katılması yoluyla gerçekleştirilebilmektedir.

2 ila 24 karbon atomlu alkilen oksitler, alkilen oksitler (epoksiler) olarak kullanılabilmektedir. 2 ila 24 karbon atomlu alkilen oksitlerde örneğin um eine oder mehrere Verbindungen etilenoksit, propilenoksit, 1-bütenoksit, 2,3-bütenoksit, 2-metil-1,2-propenoksit (izobütenoksit), 1-pentenoksit, 2,3-pentenoksit, 2-metil-1,2-bütenoksit, 3-metil-1,2-bütenoksit, 1-heksenoksit, 2,3-heksenoksit, 3,4-heksenoksit, 2-metil-1,2-pentenoksit, 4-metil-1,2-pentenoksit, 2-etil-1,2-bütenoksit, 1-heptenoksit, 1-oktenoksit, 1-nonenoksit, 1-desenoksit, 1-undesenoksit, 1-dodesenoksit, 4-metil-1,2-pentenoksit, bütadienmonoksit, izoprenmonoksit, sikloptenoksit, sikloheksenoksit, sikloheptenoksit, siklooktenoksit, stirenoksit, metilstirenoksit, pinenoksit, mono-, di- ve trigliseritler olarak bir veya iki defa epoksilenmiş yağlar, epoksilenmiş yağ asitleri, epoksilenmiş yağ asitlerinin C1-C24-esterleri, epiklorhidrin, glisidol, ve glisidolün türevleri, örneğin metilglisidileter, etilglisidileter, 2-etilheksilglisidileter, allilglisidileter, glisidilmetakrilat ve ayrıca epoksi fonksiyonel alkioksisilanlar, örneğin 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan, 3-glisidiloksipropiltrioksisilan, 3-glisidiloksipropiltriopoksisilan, 3-glisidiloksipropil-metil-dimetoksisilan, 3-glisidiloksipropiletildietoksisilan, 3-glisidiloksipropiltrisopropoksisilan'dan oluşan gruptan seçilen bir veya daha fazla bileşik söz konusudur. Alkilen oksitler olarak tercihen etilen oksit ve/veya propilen oksit ve/veya 1,2-bütlenoksit kullanılmaktadır. Özellikle tercihen, propilen oksitten ve/veya 1,2-bütlenoksit'ten bir fazlalık kullanılmaktadır. Alkilen oksitler, reaksiyon karışımına tek tek, karışım halinde veya arka arkaya beslenebilmektedir. İstatistiksel veya blok kopolimerleri söz konusu olabilmektedir. Alkilen oksitler arka arkaya dozlandığında, üretilen ürünler (polieter polioller), blok yapılu polieter zincirleri ihtiva etmektedir.

H-fonksiyonel başlatıcı bileşikler ≥ 2 ila ≤ 6 olan fonksiyonalitelere sahiptir ve tercihen hidroksi fonksiyoneldir (OH - fonksiyonel). Propilenglikol, etilenglikol, dietilenglikol, dipropilenglikol, 1,2-bütandiol, 1,3-bütandiol, 1,4-bütandiol, heksandiol, pentandiol, 3-metil-1,5-pentandiol, 1,12-dodekandiol, gliserin, trimetilolpropan, trietanolamin, pentaeritrit, sorbitol, sakaroz, hidrokinon, brezkatekin, rezorsin, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroksibenzol, formaldehitten veya fenolden veya melaminden veya üreden metilol grubu içeren kondensatlar, hidroksi fonksiyonel başlatıcı bileşiklere örneklerdir.

Başlatıcı bileşik olarak tercihen 1,2-propilenglikol ve /veya gliserin ve/veya trimetilolpropan ve /veya sorbitol kullanılmaktadır.

A2'ye göre olan polieter polioller, tercihen ağırlıkça % ≥ 0 ila ağırlıkça % ≤ 40 , özellikle
5 tercihen ağırlıkça % ≥ 0 ila ağırlıkça % ≤ 25 olan bir etilen oksit muhtevasına sahiptir.

Bileşen A3

A3 bileşeni olarak, A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,5 ila
10 25 ağırlıkça kısım, tercihen 1,0 ila 15 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen 1,5 ila 10 ağırlıkça kısım su ve/veya fiziksel üfleme ajanları kullanılmaktadır. Fiziksel üfleme ajanları olarak örneğin karbon dioksit ve/veya üfleme ajanı olarak kolay uçucu organik maddeler kullanılmaktadır. A3 bileşeni olarak tercihen su kullanılmaktadır.

Bileşen A4

Poliüretan yumuşak köpük malzemelerin üretiminde kullanılabilen antioksidanlar uzman tarafından esas olarak bilinmektedir. Böyle bileşikler örneğin EP-A 1874853, G. Oertel (yayıncı): "Kunststoff-Handbuch", Cilt VII, Carl-Hanser-Verlag, Münih, Viyan
20 1993, Bölüm 3.4.8'de ya da Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry Peter P. Klemchuck, 2012, Cilt 4, S. 162 ff, Wiley VCH-Verlag'da tarif edilmektedir.

Buluşa göre, A bileşeni, aşağıdaki formül ile gösterilen en az bir bileşiği içeren bir A4 antioksidanını içermektedir

25



bunda R1 C1-C18 alkil, fenil-C1-C4-alkil, C-5-C12-sikloalkil, fenil, naftil, fenil veya naftil'i temsil etmektedir, bunların her birisi C1-C12 alkil veya C1-C12 alkoksi veya benzil veya α,α -dimetilbenzil ile süstitüe edilmiştir ve
30 R2 fenil, naftil, fenil veya naftil'i temsil etmektedir, bunların her birisi C1-C12 alkil veya C1-C12 alkoksi veya benzil veya α,α -dimetilbenzil ile süstitüe edilmiştir.

Örneğin N,N'-di-izopropil-p-fenilendiamin, N,N'-di-sek-bütül-p-fenilendiamin, N, N'-
35 bis(1,4-dimetilöentil)-p-fenilen-diamin, N, N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamin,

N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamin, N,N'-disikloheksil-p-fenilendiamin, N,N'-difenil-p-fenilendiamin, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamin, N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-(1,3-dimetilbütül)-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-sikloheksil-N'-fenil-p-fenilendiamin, 4-(p-toluensulfamoil)difenilamin, N,N'-dimetil-N,N'-di-sek-bütül-p-fenilendiamin, difenilamin, N-allyldifenilamin, 4-izopropoksidifenilamin, N-fenil-1-naftilamin, N-(4-t-oktilfenil)-1-naftilamin, N-fenil-2-naftilamin, oktilenmiş difenilamin, örneğin p,p'-di-t-oktildifenilamin, 4-n-bütülaminojenol, 4-bütürlaminojenol, 4-nonanoilaminojenol, 4-dodekanoilaminojenol, 4-oktadekanoilaminojenol, bis(4-metoksifenil)amin, 2,6-di-t-bütül-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-diaminodifenilmetan, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetan, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etan, 1,2-bis(fenilamino)propan, (o-tolil)biguanid, bis[4-(1',3'-dimetilbütül)fenil]amin, t-oktilenmiş N-fenil-1-naftilamin, mono- ile dialkillenmiş t-bütül/t-oktildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş nonildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş dodesildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş izopropil/izoheksildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş t-bütüldifenilaminlerin bir karışımı, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazin fenotiazin, mono- ile dialkillenmiş t-bütül/t-oktilfenotiazinlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş t-oktil-fenotiazinlerin bir karışımı, N-allilfenotiazin ve/veya N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobüt-2-en uygun olan A4 antioksidanlarıdır, mono- ile dialkillenmiş t-bütül/t-oktildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş nonildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş dodesildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş izopropil/izoheksildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş t-bütüldifenilaminlerin bir karışımı tercih edilmektedir.

25 Bir başka uygulama şeklinde, A4 antioksidanı, A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,02 - 3,0 ağırlıkça kısım, tercihen 0,04 - 2,0 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen 0,05 - 1,5 ağırlıkça kısım olan bir miktarda kullanılmaktadır.

Bir başka uygulama şeklinde, buluşa göre olan yöntem,

30 A4 A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,02 - 3,0 ağırlıkça kısım, tercihen 0,04 - 2,0 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen 0,05 - 1,5 ağırlıkça kısım N,N'-di-izopropil-p-fenilendiamin, N,N'-di-sek-bütül-p-fenilendiamin, N, N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamin, N, N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamin, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamin, N,N'-disikloheksil-p-fenilendiamin, N,N'-difenil-p-fenilendiamin, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamin, N-

35

izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-(1,3-dimetilbütül)-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-sikloheksil-N'-fenil-p-fenilendiamin, 4-(p-toluensülfamoil)difenilamin, N,N'-dimetil-N,N'-di-sek-bütül-p-fenilendiamin, difenilamin, N-allyldifenilamin, 4-izopropoksidifenilamin, N-fenil-1-naftilamin, N-(4-t-oktilfenil)-1-naftilamin, N-fenil-2-naftilamin, oktilenmiş difenilamin, örneğin p,p'-di-t-oktildifenilamin, 4-n-bütülaminojenol, 4-bütülaminojenol, 4-nonanoilaminojenol, 4-dodekanoilaminojenol, 4-oktadekanoilaminojenol, bis(4-metoksifenil)amin, 2,6-di-t-bütül-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetan, 4,4' -diaminodifenilmetan, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetan, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etan, 1,2-bis(fenilamino)propan, (o-tolil)biguanid, bis[4-(1',3'-dimetilbütül)fenil]amin, t-oktilenmiş N-fenil-1-naftilamin, mono- ile dialkillenmiş t-bütül/t-oktildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş nonildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş dodesildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş izopropil/izoheksildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş t-bütüldifenilaminlerin bir karışımı, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazin, fenotiazin, mono- ile dialkillenmiş t-bütül/t-oktilfenotiazinlerin bir karışımı ve ayrıca mono- ile dialkillenmiş t-oktil-fenotiazinlerin bir karışımı, N-allilfenotiazin ve/veya N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobüt-2-en'den oluşan gruptan seçilen en az bir bileşik veya karışım mevcudiyetinde gerçekleştirilmektedir.

Bir başka uygulama şeklinde, buluşa göre olan yöntem,

A4 A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,02 - 3,0 ağırlıkça kısım, tercihen 0,04 - 2,0 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen 0,05-1,5 ağırlıkça kısım mono- ile dialkillenmiş t-bütül/tert-oktildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş nonildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş dodesildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş izopropil/izoheksildifenilaminlerin bir karışımı, mono- ile dialkillenmiş t-bütüldifenilaminlerin bir karışımından oluşan gruptan seçilen en az bir karışım mevcudiyetinde gerçekleştirilmektedir.

Buluşa göre olan yöntemin bir uygulama şekline göre A bileşeni, A4 antioksidanının yanı sıra başka antioksidanlar ihtiva etmemelidir ve bir başka uygulama şekline göre A

bileşeni, A4 antioksidanının yanı sıra, aşağıdaki gruptan seçilen bir bileşiği veya daha fazla bileşiği içeren bir antioksidanı ihtiva etmemelidir

- i) fenol türevleri
- ii) laktonlar, özellikle benzofuran-2-on-türevleri ve
- 5 iii) fosfor türevleri.

Bileşen A5

A5 bileşeni olarak, A1 ile A2 bileşenlerinin ağırlıkça kısımlarının toplamına göre 0,1 ila 10 8,1 ağırlıkça kısım, tercihen 0,1 ila 7,5 ağırlıkça kısım, özellikle tercihen 0,15 ila 7,0 ağırlıkça kısım yardımcı maddeler ve katkı maddeleri mesela

- a) katalizörler,
- b) yüzey aktif katkı maddeleri, mesela emülgatörler ve köpük stabilizatörleri, özellikle düşük emisyonlu olanlar, örneğin Tegostab® LF-serisinin ürünleri
- 15 c) reaksiyon geciktiriciler (örneğin hidroklorik asit veya organik asit halojenür gibi asitli reaksiyona giren maddeler), hücre regülatörleri (örneğin parafinler veya yağ alkollerini veya dimetilpolisiloksanlar), pigmentler, boyalar, alevden koruyucu maddeler, (örneğin trikresilfosfat veya amonyumpolifosfat), yaşlanma- ve hava koşulları etkilerine karşı başka stabilizatörler, bunlarda A4 bileşeni söz
- 20 konusu değildir, yumuşatıcılar, fungistatik ve bakteriyostatik etki eden maddeler, dolgu maddeleri (örneğin baryumsülfat, silisli toprak, karbon siyahı- veya toz tebeşir) ile ayırıcı maddeler gibi katkıları kullanılmaktadır.

Opsiyonel olarak beraberinde kullanılacak olan bu yardımcı maddeler ve katkı 25 maddeleri örneğin EP-A 0 000 389'da, 18. - 21. sayfalarda tarif edilmektedir. Opsiyonel olarak buluşa göre beraberinde kullanılacak olan yardımcı maddelere ve katkı maddelerine başka örnekler ile bu yardımcı maddelerin ve katkı maddelerinin kullanım- ve etki şekline dair detaylar Kunststoff-Handbuch, Cilt VII, yayıncısı G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Münih, 3. Baskı, 1993, örneğin 104-127. sayfalarda tarif edilmektedir.

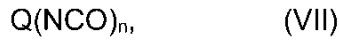
30

Katalizörler olarak tercihen aliphatische tersiyer aminler (örneğin trimetilamin, trietilamin, tetrametilbütandiamin), sikloalifatik tersiyer aminler (örneğin 1,4-diaza(2,2,2)bisiklooktan), alifatik aminoeterler (örneğin dimetilaminoeterler ve N,N,N-trimetil-N-hidroksietil-bisaminoeterler), sikloalifatik aminoeterler (örneğin N-etilmorfolin), alifatik amidinler, sikloalifatik amidinler, ürenin üre türevleri (örneğin 35

aminoalkilüre, bakınız örneğin EP-A 0 176 013'e, özellikle (3-dimetilaminopropilamin)-üre) veya kalay katalizörler (örneğin Ddibütilkalayoksit, dibütilkalaydilaurat, kalay(II)-etilheksanoat, kalayrisinoleat) kullanılmaktadır.

5 **Bileşen B**

Uygun olan di- ve/veya poliizosiyanatlar, örneğin W. Siefken tarafından Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, 75. ila 136. sayfalarda, tarif edilenler gibi olan, örneğin Formül (III) ile gösterilen alifatik, sikloalifatik, aralifatik, aromatik ve heterosiklik poliizosiyanatlardır



bunda

15 $n = 2 - 4$ 'tür, tercihen $2 - 3$ 'tür, ve

Q

2 - 18, tercihen 6 - 13 C-atomlu bir alifatik hidrokarbon radikali, 4 - 15, tercihen 6 - 13 C-atomlu bir sikloalifatik hidrokarbon radikali veya 8 - 15, tercihen 8 - 13 C-atomlu bir aralifatik hidrokarbon radikali anlamına gelmektedir.

20

Tercihen, EP-A 0 007 502'de, 7. - 8. sayfalarda tarif edilenler gibi olan poliizosiyanatlar söz konusudur. Genelde teknik olarak kolay ulaşılabilen poliizosiyanatlar, örneğin 2,4-ile 2,6-toluilendiizosiyanat ve ayrıca bu izomerlerin her tür karışımları ("TDI"); anilin - formaldehit - kondansasyonu ve akabinde fosgenasyon yoluyla üretilen polifenilpolimetilenpoliizosiyanatlar ("ham MDI") ile karbodiimid gruplarına, ürean gruplarına, allofanat gruplarına, izosiyanurat gruplarına, üre gruplarına veya biüret gruplarına sahip poliizosiyanatlar ("modifiye edilmiş poliizosiyanatlar"), özellikle 2,4-ve/veya 2,6-toluilendiizosiyanat'tan veya 4,4'- ve/veya 2,4'-difenilmetandiizosiyanat'tan türetilen modifiye edilmiş poliizosiyanatlar tercih edilmektedir. Poliizosiyanat olarak 25 tercihen 2,4- ile 2,6-toluilendiizosiyanat, 4,4'- ile 2,4'- ile 2,2'-difenilmetandiizosiyanat ve/veya polifenilpolimetilenpoliizosiyanat ("çok çekirdekli - MDI")'den oluşan gruptan 30 seçilen bir bileşik kullanılmaktadır.

Buluşa göre olan yöntemin bir başka uygulama şeklinde, izosiyanat bileşeni B,

ağırlıkça % 55 ila 90 2,4- ile ağırlıkça % 10 ila 45 2,6-TDI'den bir tolilendiizosiyanat izomer karışımını içermektedir.

5 Buluşa göre olan yöntemin bir başka uygulama şeklinde indeks ≥ 70 ila ≤ 130 'dur, tercihen ≥ 85 ila ≤ 125 'tir, özellikle tercihen ≥ 90 ila ≤ 120 'dir. İndeks (endeks), gerçekten kullanılan izosiyanat miktarının, stokiyometrik, yani OH-eşdeğerinin reaksiyonu için hesaplanan izosiyanat gruplarının (NCO)-miktarına yüzde oranını vermektedir.

10 Ölçü = $[\text{İzosiyanat-Kullanılan miktar}] : (\text{İzosiyanat-Hesaplanan miktar}) \cdot 100$ (VIII)

15 Buluşa göre elde edilebilen poliüretan köpük malzemeler, tercihen poliüretan yumuşak köpük malzemeler örneğin aşağıdaki şekilde kullanılmaktadır: mobilya döşemeleri, tekstil iç dolgular, şilteler, otomobil koltukları, koltuk kafalıkları, kol dayanakları, süngerler, örneğin tavan döşemeleri gibi otomobil parçalarında kullanılmak üzere öngörülen köpük folyolar, kapı yan kaplamaları, koltuk kılıfları ve yapı elemanları.

Örnekler

- 20 Poliol A1-1: 50 mg KOH/g olan hidroksil sayısına sahip gliserin bazlı üç işlevli polieter karbonat poliol, ağırlıkça % 15 karbon dioksitin ağırlıkça % 85 propilen oksit ile kopolimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir. Oran e/f=1:3,8
- Poliol A2-1: 56 mg KOH/g olan hidroksil sayısına sahip gliserin bazlı üç işlevli polieter poliol, ağırlıkça % 13 etilen oksidin ağırlıkça % 87 propilen oksit ile kopolimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir.
- 25 A5-1 (stabilizatör): siloksan bazlı köpük stabilizatörü Tegostab® BF 2370, (Evonik Goldschmidt GmbH, Essen)
- Antioksidan A4.1-1 (aminik): oktilenmiş difenilamin, Irganox® 5057 (BASF SE, Ludwigshafen) olarak elde edilebilmektedir.
- 30 Antioksidan A4.1-2 (aminik): 4,4'-bis(α,α -dimetilbenzil)difenilamin, Addivant Deutschland GmbH, Waldkraiburg'dan Naugard 445 olarak elde edilebilmektedir.
- Antioksidan A4.2-1 (amin ihtiva etmez): Irgastab® PUR 68 (BASF SE, Ludwigshafen), güvenlik veri formuna göre aşağıdakilerin bir karışımıdır

- a) bir fenolik antioksidan, yani 7-9 karbon atomlu alifatik, dallanmış alkollerin 3-(3,5-di-t-bütil-4-hidroksifenil)propanoik asit esterleri
- b) bir fosfor türevi yani bis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)-6-metilfenilfosforikasit esterler
- c) bir lakton, yani 3-[2-[asetiloksi]-5-(1,1,3,3-tetrametilbütül)-fenil]-5-(1,1,3,3-tetrametilbütül)-(9Cl)-2(3H)- benzofuranon,
- 5 Antioksidan A4.2-2 (fenolik): 3-(3,5-di-t-bütil-4-hidroksifenil)propanoik asit-oktadesilester, Irganox® 1076 (BASF SE, Ludwigshafen) olarak elde edilebilmektedir
- İzosiyanat B-1: ağırlıkça % 80 2,4- ile ağırlıkça % 20 2,6-toluilendiizosiyanat
- 10 karışımıdır, Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) adı ile elde edilebilmektedir.
- A5-2 (katalizör): dipropilen glikol içerisinde bis-(2-dimetilamino-etil)-eter, Addocat® 108, (Rheinchemie Rheinau GmbH, Mannheim) olarak elde edilebilmektedir.
- 15 A5-3 (katalizör): kalay(11)-etilheksanoat, Dabco® T-9 (Air Products GmbH, Hamburg) olarak elde edilebilmektedir

Hidroksil sayısı DIN 53240'a göre tayin edilmiştir.

- 20 CO₂-muhtevasından, hidroksil sayısından ve kullanılan başlatıcıdan, polieter karbonat polioliol A1 için, oran e/f (bakınız Formül (IX)) hesaplanmıştır.

Aşağıdaki tabloda belirtilen reçetelere uygun olan poliüretan köpükler üretilmiştir. Köpürtme işleminden hemen sonra, köpük gövdeler 15 dakika boyunca bir mikrodalga fırınının (Fa. Panasonic, model NE-1440) içinde 170 W mikrodalga ışınlama gücü ile 25 ışınlanmış ve ardından 15 dakika boyunca bir hava dolaşımli kurutma dolabının içinde 130 °C'de saklanmıştır. Köpük gövdeler, soğuduktan sonra, ortadan boyuna eksene doğru kesilmiş ve oksidatif bozunma, köpük çekirdeğinin renklenmesi vasıtasıyla, bir renk ölçüm cihazı (Fa. Dr. Lange) yardımıyla sarılık indeksinin belirlenmesi suretiyle 30 ölçülmüştür. Düşük bir sarılık indeksi, renklenmenin az olduğunu ve böylece oksidatif bozunmanın da az olduğunu göstermektedir.

Bileşenlerin oranları, ağırlıkça kısım olarak belirtilmiştir. Örnek 1 buluşa göre olan bir örnektir, örnekler 2 ila 7 karşılaştırma örnekleridir. Örnekler 5-7'de (karşılaştırma, 35 polikarbonat birimleri ihtiva etmeyen bir polieter polioliol kullanılmıştır.

Tablo 1: Poliüretan - yumuşak köpük malzemeler

Örnek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)			
A1-1	10	10	100	100	100				50	20	
	0	0									
A2-1						100	100	100	50	80	10
											0
A4.1-1	0,	0,			0,20	0,20		0,40	0,	0,	
	20	40							40	20	
A4.1-2										0,	0,
										20	40
A4.2-1				0,40				0,40			
A4.2-2					0,20	0,20					
A5-1	1,	1,	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,	1,	1,
	50	5							50	50	50
A5-2	0,	0,	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,	0,	0,
	10	10							10	10	10
A5-3	0,	0,	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,	0,	0,
	15	15							15	15	15
Su A3	6,	6,	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,	6,	6,
	0	0							0	0	0
İzosiy anat B-1	71	71	71,0	71,0	71,0	72,0	72,0	72,0	71	71	71
	,0	,0							,5	,2	,0
NCO - indeks i	10	10	108	108	108	108	108	108	10	10	10
	8	8							8	8	8

Örnek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)	(karşıla ştırma)			
Sarılık indeksi	48,4	40,4	74,0	94,3	64,8	43,5	3,4	48	40,6	58	53
(köpü ğün iç kısmı nda renkle nme)											

Sonuçlar, Örnek 1 ve 2'deki buluşa uygun stabilizasyon ile, oksidatif bozunmaya karşı, karşılaştırma örnekleri 4 ve 5'te kullanılan stabilizasyonlara veya örnek 3'te stabilizasyon yapılmamasına nazaran daha iyi hale getirilmiş bir koruma etkisinin gözlemlendiğini kanıtlamaktadır.

Karşılaştırma örnekleri 6 ila 8 bir konvansiyonel poliöl ile üretilmiştir. Bu örnekler, antioksidanın, köpüğün iç kısmındaki renklenmenin üzerine, polieter karbonat poliolleri ile üretilen poliüretan - yumuşak köpük malzemeler durumunda olduğu ile aynı şekilde etki etmediğini kanıtlamaktadır.