



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(21) Broj prijave:

HR P20010318A A2



HR P20010318A A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. Cl.⁷: **C 08 G 18/40**

(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: 04.05.2001.

(43) Datum objave prijave patenta u HR: 30.06.2002.

(86) Broj međunarodne prijave: PCT/EP99/08356

Datum podnošenja međunarodne prijave 02.11.1999.

(87) Broj međunarodne objave: WO 00/27898

Datum međunarodne objave 18.05.2000.

(31) Broj prve prijave: 09/187,869

(32) Datum podnošenja prve prijave: 06.11.1998.

(33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: US

(71) Podnositelj prijave:

(72) Izumitelji:

(74) Punomoćnik:

Bayer Antwerpen N.V., Haven 507, Scheldelaan 420, 2040 Antwerpen, BE
Mark J. Perry, 6 White Rock Drive, Hurricane, 25526 WV, US
James L. Lambach, 2 Shamblin Place, Charleston, 25314 WV, US
Frank E. Critchfield, 2102 Stratford Road, South Charleston, 25303 WV, US
CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.d., ZAGREB, HR

(54) Naziv izuma:

**POLIURETANSKE KRUTE PJENE KOJE UPIJAJU ENERGIJU UZ VISOKU
REGENERABILNOST**

(57) Sažetak: Krute poliuretanske pjene koje apsorbiraju energiju imaju kako visoku djelotvornost apsorpcije energije, tako i iznimno dobru regenerabilnost nakon deformacije, što omogućuje njihovu uporabu u vidljivim strukturama koje apsorbiraju energiju, posebice u industriji prijevoznih sredstava. Pjene se priprave reakcijom jednog ili više di- ili poliizocijanata s poliolnom komponentom koja sadrži poliole i niskih i visokih molekulskih masa, te opcijski produživače lanca, umreživače i druge aditive, pri čemu je barem jedan poliol polimerni poliol, tako da je ukupni sadržaj vinilnih polimernih krutina pjene veći od 15 masenih postotaka.

HR P20010318A A2

OPIS IZUMA

5 Tehničko područje

Sadašnji izum usmjeren je na krute poliuretanske pjene koje upijaju energiju, a koje pokazuju kako visoku djelotvornost upijanja energije, tako i visoku regenerabilnost, te na reaktivne sustave podobne za njihovu pripravu.

10 Stručno stanje

Pjenama koje upijaju općenito se smatraju pjene koje se komprimiraju pri sudaru tako, da apsorbiraju znatnu energiju sudara u relativno dugom vremenskom periodu. Takvim je pjenama porasla važnost u putničkim odjeljcima prijevoznih sredstava, i mogu se naći u naslonjačima za ruke, glavu, stupovima, krovnim prečkama, pločama za instrumente, jastucima za koljena, bočnim jastucima, branicama i sličnom. Mnogi su od ovih dijelova vidljivi, pokriveni polivinilom, tkaninom ili kožnim ukrasnim materijalima.

Upijena energija, EM, je integral sile (F) prema krivulji defleksije do kompresijske granice od 40 %:

$$EM = \int_0^d F(x) dx$$

20 gdje je d= defleksija pri 40%-tnoj kompresiji.

Pjene koje upijaju energiju moraju biti i djelotvorne. Djelotvornost energijskog upijanja, E, odražava razliku između energije idealnog kvadratnog vala, umnoška sile i defleksije, te upijene energije. E se u postotcima definira kao

$$E = [EM(d)/F \cdot d] \cdot 100, \text{ ili}$$

$$E = \frac{\int_0^d F(x) dx}{F(d) \cdot d} \cdot 100$$

25 Fleksibilne pjene nisu djelotvorni apsorberi energije i gotovo sva primjena upijanja energije u unutrašnjosti vozila koristi se krutom poliuretanskom pjenom. Tipične formulacije koje se koriste za proizvodnju takvih pjena su U.S. Patenti 5,143,941; 5,167,941; 5,187,204; 5,248,703; 5,248,704; i 5,453,455 i patenti citirani u njima. Primjerice, U.S. Patent 5,143,941 opisuje tvrde poliuretanske pjene, koje su nabubrene vodom i pokazuju relativno konstantnu čvrstoću prema pritisku. Dok takve pjene izvrsno apsorbiraju energiju, njihova se energijska apsorpcija postiže ireverzibilnom deformacijom i kidanjem staničnih stijenki pjene tijekom kompresije. Stoga se nakon sudara takve pjene ne mogu vratiti u početni oblik. Što je još važnije, zgnječena pjena ne može ponovo ostvariti upijanje energije. Ovaj defekt od najveće je važnosti u slučaju kasnijeg mogućeg ozbiljnog sudara. Valja naglasiti da se gubitak sposobnosti upijanja energije može dogoditi zbog tek slučajnog ili blagog ponovljenog kontakta.

35 U gore spomenutim patentima, tipične formulacije zahtijevaju posebne poliole izvedene iz oksialkilacije toluendiamina ili etilendiamina, ili kod U.S. patenta 5,453,455 uporabom litijevih soli ili mravlje kiseline (oba štetna za okoliš). Polimerni polioli su u ovim referenci] ama donekle slično prikazani kao nepodobni u bilo kojim koncentracijama. U tom smislu treba pogledati primjerice Patente 5,143,941 i 5,167,941.

40 U.S. Patent 5,216,041 usmjeren je prema sličnim pjenaste sastavima koji apsorbiraju energiju, gdje su minimalne količine polimernih poliola pridružene polioluma na aaminskoj bazi. Međutim, patent '041 indicira, da uz primjenu više od 30 masenih % polimernih poliola, pjene zataje kao pjene koje apsorbiraju energiju. Od polimernih poliola koji se koriste (40 % krutine), 30 % polimernih poliola odgovara gornjoj granici potpunih krutina, koja je manja od 10 masenih % u sveukupnoj formulaciji.

45 U.S. patenti 4,116,893 i 4,212,954 opisuju pjene koje upijaju energiju sa smanjenom temperaturnom ovisnošću o djelotvornosti apsorpcije energije. Oba patenta primjenjuju polimerne poliole zajedno s relativno velikim količinama (u ekvivalentima) umreživača niskih molekulskih masa, kao što su etilenglikol, dietilenglikol, 1,4-butandiol,

trimetilolpropan i slično. Patent '893 prihvaća predpolimerni pristup, koji nije optimalan, zbog posebnih troškova u pripravi predpolimera s izocijanatnim završetkom. Primjena relativno velikih molnih ekvivalenata lančanih produživača niskih, molekulskih masa, povećava zahtjev za izocijanatom, koji nadalje povećava cijenu. Potpune polimerne krutine u oba su patenta vrlo ograničene, slijedeći navode U.S. patenata 5,143,941; 5,167,941 i 5,216,041. U patentu '893 tipična formulacija sadrži oko 8 masenih postotaka polimernih krutina, dok se u patentu '954 primjenjuje oko 10.8 masenih postotaka polimernih krutina.

Rezultat ireverzibilnog pritiska na krute pjene s upijanjem energijom prema prethodnom stanju, s estetskog gledišta je taj, da površina ploča za vrata, ploča za instrumente, i dr. postaje trajno uleknuta ili deformirana. Mnogi takvi dijelovi, primjerice ploče za instrumente, vrlo su skupi za izmjenu. U slučaju bočnih jastuka koji su smješteni unutar vrata vozila, šteta ne mora biti vidljiva korisniku. Međutim, postoji velika vjerojatnost da pri izmjeni ploča za vrata oštećenih u nezgodi, bočni jastuci koji se općenito lijevaju u tvornici ne budu izmijenjeni. Zato popravljeno vozilo, bez znanja vlasnika, neće više odgovarati sigurnosnim uvjetima. Opetovano valja naglasiti, da pjene bez visoke regenerabilnosti mogu biti zgnječene u relativno malom sudaru, čime se smanjuje sposobnost pjene da apsorbira energiju u snažnim sudarima.

Opis izuma

Sadašnji izum usmjeren je prema poboljšanim pjenama koje upijaju energiju, koje osim što pokazuju odličnu djelotvornost u apsorpciji energije, također pokazuju izvrsnu regenerabilnost. Predmet izuma, pjene koje upijaju energiju, pripreme se reakcijom određenog polimernog poliola s nekom izocijanatnom komponentom, čime se generira kruta poliuretanska pjena, pri čemu sadržaj potpune polimerne krutine u formulaciji prelazi 15 masenih postotaka.

Najbolji način izvedbe izuma

Pjene koje upijaju energiju prema sadašnjem izumu su krute, ponajprije otvorenostanične pjene, gustoće jezgre od oko 30 kg/m³ do oko 270 kg/m³. U nekim slučajevima također su uporabljive pjene koje upijaju energiju, čije su gustoće jezgre manje od 30 kg/m³. Međutim, apsorbirana energija u pjenama koje upijaju energiju prema sadašnjem izumu, znatno je ovisna gustoći, pri čemu su pjene manjih gustoća sposobne samo za upijanje relativno nisko energije, iako djelotvornost ostaje visoka.

Pjene koje upijaju energiju prema sadašnjem izumu karakterizirane su kako visokom djelotvornošću, tako i visokom regenerabilnošću. Zbroj djelotvornosti i regenerativnosti, biti će veći od 150, kad se oba izrazi u postotcima. Ponajprije, regenerabilnost iznosi iznad 80 %, još više u prednosti iznad 90 %, a ponajbolje, 95 % ili više. Djelotvornost je općenito veća od 75 %, a ponajprije veća od 80 %.

Poliuretanske pjene prema sadašnjem izumu, pripravljene su reakcijom neke izocijanatne komponente s poliolskom komponentom. Iako se može primijeniti predpolimerni postupak, gdje sav ili dio poliola najprije reagira s izocijanatom i tvori predpolimer s izocijanatnim završetkom, u prednosti je primijeniti procesiranje u jednom stupnju. Stoga, iako nije u prednosti, u diskusiji o poliolu i izocijanatu koja slijedi, dio ili sveukupna poliolska komponenta može reagirati s izocijanatom tvoreći predpolimer s izocijanatnim završetkom, koji tada može reagirati s dodatnim poliolskom i/ili produživačem lanca, umreživačima i dr., te vodom kao agensom za bubrenje.

Poliolska je komponenta navedene poliuretanske pjene, barem bikompozicijska, te sadrži barem jedan dio s visokom molekulskom masom i jedan dio s niskom molekulskom masom. Poliolska komponenta mora također sadržati dovoljno dispergiranih polimernih poliolskih krutina poliakrilonitril/stiren, kako bi to rezultiralo sa minimalno oko 15 masenih postotaka vinilnih polimernih krutina u pjenu, ponajprije 20 % ili više, još više u prednosti 25 % ili više, pri čemu je područje od 25 % do 30 % posebice uporabljivo. Izraz "polimerni poliolski" označuje polioksialkilen polieterski poliolski koji sadrži stabilno dispergirane čestice vinilnih polimernih krutina. Ti su polimerni poliolski pripreme se metodom dobro poznatom stručnjacima u tom području, općenito polimerizacijom vinilnih monomera u poliolski in situ. Ponajprije su vinilni monomeri akrilnitrili i stireni. Drugi monomeri uključuju vinilklorid, vinilidenklorid, metilmetakrilat, p-metilstiren, i slično.

Ponajprije se biokompozicijska poliolska komponenta pripravi miješanjem dvije polimerne poliolske komponente različitih molekulskih masa i/ili funkcionalnosti. Prva poliolska komponenta ima minimalnu prosječnu nominalnu funkcionalnost oko 2.5 i ekvivalentnu masu takvu da minimalni broj prosječnih molekulskih masa iznosi oko 3000 Da. Treba zapaziti, ako nije drugačije naznačeno, da su sve molekulske mase koje se ovdje spominju brojčane prosječne molekulske mase. Prvi poliolski općenito je polimerni poliolski dobiven in situ polimerizacijom akrilnitrila i stirena uz omjer stiren/akrilnitril veći od 50/50. Ponajprije, sadržaj dispergirane vinilne polimerne krutine iznosi oko 20 masenih postotaka ili više, još više u prednosti barem 30 masenih postotaka, a ponajbolje u području od 35 do 50 masenih postotaka. Kao što je također slučaj s drugim poliolskom i ostalim ovdje uporabljenim poliolskim, polieterski poliolski prve poliolske komponente može biti uobičajeni poliolski pripremljen baznom katalizom, ili može biti nisko nezasićeni poliolski

pripravljen katalitičkim metodama poznatim u struci, kojima se reducira prirodno (neizbježno) nezasićenje ispod 0.040 mekv/g, još više u prednosti ispod 0.020 mekv/g, a ponajbolje ispod 0.01 mekv/g. Primjeri katalizatora koji se mogu primijeniti za dobivanje niske razine nezasićenja a su dvostruki katalizatori kompleksa metalnih cijanida.

- 5 Prva poliolska komponenta ima nominalnu funkcionalnost oko 2.5 ili više. Pod "nominalnom funkcionalnošću" smatra se teorijska funkcionalnost koja bi rezultirala oksialkilacijom inicijatorskih (starterskih) molekula bez tvorbe prirodnih nezasićenja. Primjerice, polioksialkilacija glicerina (funkcionalnost oko 3.0) rezultira poliolum koji ima nominalnu funkcionalnost 3. Zapravo, ukoliko se ne primijene katalizatori kojima se dobiva nisko nezasićenje, stvarna (mjerena) funkcionalnost je znatno manja. Primjerice, u polioksipropilentriolu molekulske mase 6000 Da, pripremljenom oksipropilacijskim glicerinom u nazočnosti kalijeva hidroksida kao oksialkilacijskog katalizatora, obično se postižu stvarne funkcionalnosti u području 2.5 do 2.7. Međutim, nominalna funkcionalnost ostaje 3.

- Kako je utvrđeno, nominalna je funkcionalnost prvog poliola barem 2.5, što se može postići primjenom smjese difunkcionalnih i trifunkcionalnih inicijatora. Alternativno, prvi poliolum se može proizvesti miješanjem dva ili više poliola zajedno, primjerice, polioksipropiliranog diola (nominalne funkcionalnosti 2) i polioksialkiliranog triola (nominalne funkcionalnosti 3). Pogodne su mješavine dvo- i četiri-funkcionalnih poliola, kao i druge mješavine. Takve mješavine ponajprije ne sadrže svrsishodno dodane poliole nominalne funkcionalnosti 1, jer ti polioli mogu imati funkciju prekidanja lanca tijekom tvorbe poliuretana, ograničujući i molekulu masu i gustoću umreženja. Prva se komponenta poliola sastoji od svih poliola koji imaju molekulske mase veće od 3000 Da, bez obzira na funkcionalnost. Prosječna nominalna funkcionalnost je veća od 2.5, ponajprije 3.0 ili više, te po mogućnosti manja od 8, a ponajbolje manja od 6.

- Najpoželjnije je da barem jedan od pojedinačnih poliola sadržanih u prvoj poliolskoj komponenti bude polimerni poliolum. Primjeri prve komponente poliola, koji ne ograničuju, su 1) polioksialkilirana smjesa dipropilenglikola i sorbitola, ekvivalentne mase 2000 Da; 2) glicerinom inicirani, s KOH katalizirani polioksipropilentriolum, molekulske mase 6300 Da i nezasićenja 0.06 mekv/g, koji sadrži 43 masena postotka polimernih krutina akrilonitril/stiren 50/50, kao dispergirane faze; 3) smjesa 40 molna postotka polioksilendiolnog polimernog poliola što sadrži 30 masenih postotaka vlnitih polimernih krutina i 60 molna postotka polipropilentriola što sadrži 43 % vinilnih polimernih krutina.

- Polioli prve poliolske komponente ponajprije su suštinski polioksipropilenski polioli, tj. oni sadrže suvišak od 50 molnih postotaka oksipropilenskih cjelina, temeljeno na ukupnim oksialkilanskim cjelinama. Među neoksidopropilanskim cjelinama, ostaci su ponajprije suštinski oksietilenske cjeline, nazočni ili interno, ili kao pokrov. Druge oksialkilenske cjeline koji mogu biti uporabljive, ali su općenito nepoželjne zbog njihove više cijene, su one koje su izvedene iz 1,2-butilenoksida, 2,3-butilen-oksida, oksetana, tetrahidrofurana, halogeniranog alkilenoksida, stirenoksida i slično. Najpoželjniji polioli predmeta prema izumu su homopolimeri ili kopolimeri pripremljeni oksialkiliranjem pogodnog inicijatora s propilenoksidom, etilenoksidom, ili njihovim smjesama, kao homopolimeri, ili u bloku, slučajno, ili u slučajnim odabirom u bloku. Najviše su u prednosti polioksipropilenski polioli koji imaju interne blokove homopolioksipropilena ili slučajnog poli(oksipropilena/oksietilena), i vanjskog polioksi-etilenskog pokrova.

- Polimerni polioli trebaju sadržavati vinilne polimerne krutine sa 50 % ili više cjelina izvedenih iz stirena. Polimerni polioli s visokim sadržajem akrilonitrila, tj. omjera akrilonitril/stiren 67/33, mogu se primijeniti pod uvjetom da vinilne polimerne krutine u cijelosti odgovaraju omjeru većem od omjera stiren/akrilonitril 50/50. Za polimerne poliole koji sadrže cjeline izvedene iz drugih vinilnih monomera, na pr. metilmetakrilata, vinilidenklorida, itd., oni se računaju kao da su stireni.

- Druga poliolska komponenta je polioksialkilanski poliolum niske molekulske mase, hidroksilnog broja oko 160 do 800 i nominalne funkcionalnosti 3.0 do 6.0, ponajprije hidroksilnog broja od 240 do oko 600. Drugi poliolum može imati tipove oksialkilenske cjeline i distribuciju kao prvi polioli, te kao i u prvim polioluma, to su ponajprije polimerni polioli koji sadrže do oko 50-60 masenih postotaka vinilnih polimernih krutina, još više u prednosti 10 % -45 % polimernih krutina, a ponajbolje oko 20 masenih postotaka vinilnih polimernih krutina. Druga poliolska komponenta, kao i prva poliolska komponenta, može obuhvaćati mješavinu dva ili više pojedinačnih poliola. Druga poliolska komponenta obuhvaća sve poliole u ukupnoj poliolskoj komponenti, hidroksilnih brojeva u području od 160 do 800 i funkcionalnosti od 3.0 do 6.0.

- Prva i druga poliolska komponenta mogu biti pomiješane zajedno oblikujući jedinstvenu poliolsku komponentu, ili mogu biti doista pripremljene zajedno, postupkom kao što je koinicijacija s odgodom. Primjerice, primjenom bazične katalize, smjesa propilenglikola i glicerinskih inicijatora može biti oksipropilirana na umjerene do visoke molekulske mase, a tada uz dodatni glicerin slijedi daljnja oksialkilacija. Kako je oksialkilacija bazičnom katalizom suštinski nepoželjna, nastaje bikompozicijski poliolum, koji podvrgnut analizom pomoću GPC pokazuje razdiobu poliolskih vrsta sličnu onoj dobivenoj miješanjem odvojeno pripremljenih prvih poliola i drugih poliola. Frakcija visoke molekulske mase (>3000 Da) takvih poliola čini prvu poliolsku komponentu kako je ovdje zahtijevano, dok komponente nižih masa koje imaju funkcionalnost 3.0 do 6.0 čine drugu poliolsku komponentu.

Prvi i drugi polioli mogu biti pomiješani zajedno prije reakcije s izocijanatom, ili se mogu primijeniti kao odvojene

struje u jednosotrukum postupku. Druga je polioli na komponenta nazočna u opsegu od oko 1 masenog postotka do oko 40 masenih postotaka temeljenih na ukupnom polioliu, više u prednosti 3 masena postotka do 30 masenih postotaka, a ponajbolje oko 5 masenih postotaka do oko 20 masenih postotaka.

- 5 Osim prve polioli na komponente i druge polioli na komponente, reaktivna smjesa sadrži općenito druge specije reaktivne s izocijanatom. To uključuje produživače lanca, umreživače, aditive za promjenu stanica, čestice nevinilnih polimera itd.

Produživači lanca su molekule reaktivne s izocijanatom, molekulskih masa ispod 300 Da i ekvivalentnih masa ispod 70 Da. Primjeri hidroksilnih funkcionalnih produživača lanaca uključuju etilenglikol, dietilenglikol, trietilenglikol, propilenglikol, dipropilen-glikol, tripropilenglikol, glicerol, trimetilopropan, tetrakis(hidroksi-alkil)alkilendiamine, kao što su N,N,N',N'-tetrakis[2-hidroksietil ili hidroksipropil]etilendiamine, dietanolamin, trietanolamin i slično. Aminski funkcionalni produživači lanca manje su poželjni, jer oni unose ureine skupine u pjenu, čime se smanjuje regenerabilnost i općenito povećava tvrdoća. Primjeri aminskih funkcionalnih produživača lanaca su etilendiamin, propilendiamin, 1,6-diaminohexan i slično. Aromatski amini, posebice sterički ograničeni diamini, kao što su različiti etiltoluendiamini, alkilom supstituirani metilendianilini, i dr., uporabljivi su jednako dobro kao i elektronički deaktivirani amini kao što su metilenbis(o-kloroanilin). Miješani se hidroksiamini kao što su mono-etanolamin i mono-propanolamin također mogu primijeniti. Produživači lanca koji imaju reaktivne funkcionalnosti veće od dva, općenito se nazivaju "umreživačima", a ne "produživačima lanca". Terminologija nije određena. U sadašnjoj prijavi difunkcionalne reaktivne vrste smatraju se produživačima lanca, a tri- i višefunkcionalne vrste (sve niskih molekulskih masa) smatraju se umreživačima. Primarna se amino skupina u ove svrhe smatra jednom funkcionalnom skupinom.

Sastavi općenito uključuju katalizatore koji promiču reakciju između hidroksilnih skupina i izocijanatnih skupina za tvorbu uretanskih veza, ovdje nazvane "poliuretanskim katalizatorima". Obični katalizatori uključuju općenito različite kositrove spojeve i organometalne spojeve. Takvi su katalizatori dobro poznati i uključuju dibutylkositrov diacetat, dibutylkositrov dilaurat, dietylkositrov diacetat, kositrov oktoat i slično, niklov acetylacetat (katalizator odgođenog djelovanja), itd. Bizmutovi spojevi posebice su aktivni katalizatori.

Tercijarni su amini također korisni katalizatori. Osim katalize u reakcijama za tvorbu uretana, tercijarni amini kataliziraju reakciju vode s izocijanatom, "reakciju bubrenja" u sustavima koji bubre u vodi. Primjeri tercijarnih aminskih katalizatora uključuju trietilendiamin i dietilendiamin.

Pjenasti sastavi općenito su prirodno stabilni, stoga ne zahtijevaju površinski aktivne tvari za stabilizaciju pjene. Međutim, ovdje su podobne za uporabu površinski aktivne tvari koje otvaraju komore, a na raspolaganju su brojne dodatne površinski aktivne tvari, i vrlo su dobro poznate u struci. Općenito se rabe silikonski surfaktanti, posebice polioalkil silikonski kopolimerni surfaktanti. Ukoliko se primjenjuje, poželjna površinski aktivna tvar je L-3802 surfaktant, dostupan od Witco.

Dodatni sastojci uključuju pigmente, punila, aditive za reološku kontrolu, boje, plastifikatore, organske (hlapljive) agense za bubrenje, i druge aditive dobro poznate u poliuretanskoj struci. Referencija može biti Frisch, Saunders, POLYURETHANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Wiley Interscience, i THE POLYURETHANES HANDBOOK, Günter Oertel, Ed., Springer Verlag.

Izocijanatna komponenta može biti bilo koji izocijanat koji se uobičajeno rabi, uključujući modificirane izocijanate, te manje poželjne, izocijanatne funkcionalne predpolimere i kvazi-predpolimere. Povoljni se izocijanati mogu naći popisani u U. S. Patent 5,216,041. Ponajprije su izocijanati aromatski di- i poliizocijanati i njihovi modificirani analozi s ureom, uretoniminom, karbodiimidom, uretdionom, alofanatom, uretanom, biuretom i izocijanuratom. Ponajprije se rabe 2,2'- 2,4'-i 4,4'-metilendifenilendiizocijanat (MDI) i njihove smjese, kao i polifenilen-polimetilenski poliizocijanati (polimerni MDI) koji se općenito sastoje od dva, tri, četiri i viših prstenskih analoga MDI. Od modificiranih izocijanata u prednosti su uretanski i karbodiimidni modificirani MDI. Alifatski se izocijanati mogu rabiti, ali nisu poželjni zbog njihove općenito sporije reaktivnosti. Izocijanati kao što su 2,4- i 2,6-toluendiizocijanati i njihove smjese, posebice smjese 80:20 i 65:35, koje su tržišno dostupne mogu se rabiti, ali nisu poželjne.

Pri uporabi izocijanata u obliku predpolimera ili kvazi-predpolimera, izocijanat (suvišak) reagira sa sveukupnim ili s dijelom vrsta reaktivnih s izocijanatom isključujući vodu, bilo samo zagrijavanjem, ili uz pomoć poliuretanskog katalizatora.

Polioli, produživači lanaca, aditivi, izocijanati itd., pomiješani su zajedno i općenito uvedeni u otvoreni ili zatvoreni kalup. Miješanje se može odvijati potpuno unutra u glavi za miješanje tj. uz primjenu višestrujne, visokotlačne glave za miješanje, ili se komponente reaktivne s izocijanatom i izocijanatne komponente mogu odvojeno pomiješati u pripadajuće strane A (izo) i B (smola), te miješati u glavi za miješanje. Voda je općenito uključena kao reaktivni reagens za bubrenje, primjerice u količinama od oko 0.1 maseni postotak ili manje u odnosu na ukupnu masu sastojaka, do oko 2 masena postotka ili više. Ponajprije voda se primjenjuje u količinama od oko 0.1 maseni postotak do oko 2 masena

postotka, više u prednosti od 0.2 masena postotka do oko 1.5 masenih postotaka. Ponajprije, gustoće pjena su u području od 270 kg/m³ do oko 30 kg/m³, a ponajbolje oko 65 kg/m³.

- 5 Pjene trebaju imati kompresijske čvrstoće u području uporabljivom za primjene s apsorpcijom energije, primjerice od oko 50 kPa do oko 2000 kPa, ponajprije 50 kPa do 1500 kPa, i još povoljnije oko 70 kPa do 1000 kPa.

- 10 Djelotvornost i regenerabilnost pjene ključni su čimbenici u značajkama pjene. Faktori kao što su kompresijska čvrstoća, upijanje energije, kompresija itd., mjereni su ili računati iz mjerenja karakteristika pjene u skladu s ASTM D-1621 "Standard Test Method For Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics". Metodologija testiranja primjenjuje Instron Model 55R 112S s komorom opterećenja 100 kN. Brzina probojne glave je 2.54 mm/min za uzorak debljine 25.4 mm. Uzorci su nominalno bili veličine 101.6mm x 101.6mm x 25.4mm. Sve dimenzije duljine i širine uzorka mjerene su do tri značajne znamenke primjenom Mitutoyo Digimatic™ obuhvatnog šestara, a mjerenja debljina obavljena su primjenom Mitutoyo Digimatic™ indikatora tipa IDF-150E. Svi su uzorci kondicionirani kroz barem 40 sati pri 23°C i 50 % relativne vlage, prije testiranja pod standardnim laboratorijskim uvjetima. Uređaj Instron Tester prikuplja podatke o sili ili opterećenju kontinuirano za vrijeme defleksije, tako da se prikuplja sila (N) prema defleksiji (mm).

- 20 Kompresijska čvrstoća (kPa) računa se iz sile podijeljene s površinom presjeka uzorka. Kompresija (%) računa se iz defleksije podijeljene s izvornom debljinom uzorka pomnoženom sa 100. Kompresija se uzorka nastavlja do 80 % ili dok se ne postigne granica opterećenja instrumenta. Referentna vrijednost za izvješće o kompresijskoj čvrstoći je 40 % kompresije. Regeneracija, R (%), je računata iz debljine uzorka mjerene 5 minuta nakon kompresije od 80 %, podijeljene s izvornom debljinom uzorka pomnoženom sa 100.

- 25 Pjene koje upijaju energiju prema sadašnjem izumu imaju regeneraciju u postotku koji nadilazi 80 %, dok je djelotvornost veća od 70 %. Stoga je zbroj regenerativnosti i djelotvornosti, obje izražene u postotcima kako je ranije definirano, uvijek veći od 150 %, dok je regenerativnost barem 80 %. Ponajprije, regenerativnost iznosi minimalno 90, a zbroj djelotvornosti i regenerativnosti je tada veći od 170, a ponajbolje blizu 180 ili više.

- 30 Sastavi pjene prema sadašnjem izumu mogu se uporabi ti na različite načine. Primjerice, bočni jastuci za automobile mogu se pripremiti uvođenjem pjenastog sastava u korice, cijevi i dr. koje se potom ugrađuju u unutrašnjost vrata vozila. Češće se pjenasti sastav ulijeva u za to predviđeno mjesto u šupljini vrata. Dijelovi ili komponente, kao što su nasloni za glavu, ruke i dr. mogu se pripremiti postavljanjem u kalup s pogodnim ukrasnim prekrivnim materijalom, kao što je vinil s izgledom kože, tkani materijal, tj. najlon, polipropilen, poliester i dr., ili koža, te injektiranjem pjene i ostavljanjem da pjeni. Alternativno, pjenasti sastav može biti uveden u kalup i očvrstnut, zatim prekriven ukrasnim materijalom nakon
- 35 vadenja iz kalupa. Pjene koje upijaju energiju općenito su podobne za bilo koju proizvodnu komponentu za koju se može očekivati da bude u dodiru s korisnikom vozila, bilo u rutinskoj uporabi na pr. ulaz i izlaz iz vozila, ili u slučaju sudara. Neograničavajući primjeri su ploče za instrumente, štitnici od sunca, naslonjači za ruke, stupovi vrata, nasloni za glavu, središnje konzole, jastučići za koljena, plafoni i slično.

- 40 Ovaj je izum općenito opisan, a daljnje se razumijevanje može ostvariti uvidom u posebne specifične primjere koji su pripremljeni samo sa ciljem ilustracije i nisu namijenjeni da budu ograničujući, ako drugačije nije navedeno.

Primjeri 1-5, Usporedbeni primjeri C1 i C2

- 45 Krute pjene koje apsorbiraju energiju pripravljene su miješanjem zajedno pripadnih reaktivnih sastojaka u visokotlačnoj glavi za miješanje ili sa rotacijskim agitatorom visoke brzine, uvodeći potpuno pomiješan tok u kalup uz dopuštanje da se smjesa pjeni. Nakon potpunog skrutnjavanja izrezane su iz sredine pjene testovne ploče, kako je ranije opisano, te su im testirane karakteristike apsorbiranja energije.

- 50 U primjerima koji slijede, Poliol A je 43 % krutina, kataliziran s KOH, glicerinom iniciran poliol, koji ima 20 masenih postotaka polioksietilenskog pokrova, dostupan od Lyondell Chemical Co. kao polimerni poliol Flexure™ 3000. Polimerne su krutine stiren/poliakrilonitril, omjera 63:37, polimerizirane in situ. Poliol A, čiji bazni poliol ima hidroksilni broj 35.7 je poliol visoke molekulske mase u skladu s predmetom izuma.

- 55 Poliol B je polimerni poliol koji približno sadrži 21 % vinilne polimerne krutine polimerizirane in situ, te ima hidroksilni broj 245. Poliol B je tržišno dostupan od Lyondell Chemical Co. kao Flexure™ 1000 polimerni poliol.

Poliol C je polimerni poliol koji sadrži 21 maseni % akrilonitrilnog polimera dispergirano u glicerinom iniciranom polioksipropilenskom triolu prekrivenom etilenskim oksidom, te ima hidroksilni broj 28.

- 60 Formulacije i rezultati testa prikazani su dolje u Tablici L

PRIMJER	1	2	3	4	5	C1	C2
POLIOL A	90	90	80	80	60	-	-
POLIOL B	10	1	20	20	40	-	-
POLIOL C	-	-	-	-	-	100	100
etilenglikol	-	-	-	-	-	7.0	7.0
dibutilindilaurat	-	-	-	-	-	0.02	0.02
trietilendiamin	-	-	-	-	-	0.20	0.02
A- 107	0.60	0.60	0.60	0.55	0.55	-	-
voda	1.5	1.25	1.25	0.57	0.39	3.0	3.0
polimerni MDI (31.3-31.5%FNCO)	33.23	29.43	34.91	24.58	32.80	85.24	85.24
krutine ukupno %	28.2	29.1	26.4	28.7	24.03	10.8	10.8
gustoća jezgre (kg/ m ²)	66.6	76.2	71.6	149.4	186.9	89.1	88.4
kompresijska čvrstoća (kPa)	77.9	84.8	119.3	295.1	1055	288.2	301.3
upijena energija (J)	6.7	7.0	9.2	23.7	48.9	26.1	27.5
djelotvornost E(%)	83.4	81.4	85.6	75.6	79.4	84.3	84.4
regenerabilnost R(%)	96.4	97.2	90.9	97.2	85	67.6	69.6
E+R	180	179	177	173	164	152	154

Rezultati iz Tablice 1 indiciraju da pjene koje upijaju energiju prema sadašnjem izumu pokazuju izvrsnu djelotvornost u apsorpciji energije i regenerabilnost u širokom području gustoća. Uporedbeni primjeri C1 i C2 oblikovani su prema primjerima 2,3 i 4 iz U.S. Patenta 4,212,954. Rezultati upućuju, da kao funkcija gustoće, zadnje dvije pjene mogu apsorbirati znatne količine energija. Međutim, apsorbirana energija i djelotvornost su na štetu energija. Međutim, apsorbirana energija i djelotvornost su na štetu regenerabilnosti, koja je manja od 70 %. Takve pjene ne bi bile pogodne u vidljivim automobilskim komponentama, jer bi pjene pokazivale primjetna nazubljenja nakon prvog sudara, te bi pri svojem energijskom apsorpcijskom kapacitetu bile nepodobne za zaštitu korisnika u sljedećem ozbiljnom sudaru. Zbroj E+R je u prosjeku 153, ali je opet regenerabilnost nepotpuna.

Sve pjene prema sadašnjem izumu pokazuju regenerabilnost veću od 85 %, pri čemu su regeneracije veće od 90 % uobičajene. Istodobno, djelotvornost ostaje visoka. Zbroj E+R je u svakom slučaju veći od 160 uz održavanje regenerabilnosti veće od 80%. Većina pjena ima vrijednosti E+R veće od 170.

Sadašnji izum može se primijeniti s bilo kojom kombinacijom sastojaka koja zadovoljava potrebne zahtjeve sastojaka, do isključenja drugih sastojaka, imenovanih ili neimenovanih, te opsijskih ili pojedinačnih primjera zahtjevanje skupine sastojaka. Zahtijevani sastojci su neki izocijanat, prva poliolska komponenta, druga poliolska komponenta i potpuno dispergirana polimerna krutina sadržaja 15 masenih postotaka ili više. Izum se primjerice može primijeniti prema želji uz isključenje proizvođača lanaca, umreživača, i drugih poliola.

Izrazom "faktor djelotvornosti/regenerabilnosti" smatra se zbroj učinkovitosti i regenerativnosti izražen u postotcima i onako kako su ovdje mjereni. Faktor učinkovitosti/regenerativnosti izražava se brojem bez oznake postotka. Pod nazivom "ukupna vinilna krutina" i sličnim nazivima smatra se maseni postotak vinilnih polimernih čestica prisutnih kao dispergirana faza u ovdje primijenjenim polimernim polioliima, u odnosu na ukupnu masu očvrstnutih sastava, ili u odnosu na ukupnu masu pjene proizvedene iz sastava, što je suštinski isto. Izrazom "izocijanatni završetak" u odnosu na predpolimere i kvazipredpolimere, smatra se produkt reakcije stehiometrijskog suviška di- ili poliizocijanata s polieterskim polioliom di- ili više funkcionalnosti, čija je molekulska masa veća od 300 Da, ili uz suvišak od 10 masenih postotaka poliola veće molekulske mase. Primjerice, uretanski modificiran MDI, koji je dobro definirane niske molekulske mase, nije predpolimer ili kvazipredpolimer, prema onome kako se u struci gleda na te nazive.

Budući da je ovime izum u potpunosti opisan, stručnjacima u tom području može biti očigledno, da se u njemu mogu napraviti mnoge promjene i modifikacije, bez odstupanja od duha ili opsega izuma kako je ovdje iznijet.

PATENTNI ZAHTEJEVI

1. Kruta poliuretanska pjena koja upija energiju, **naznačena time**, da ima gustoću od oko 30 kg/m³ do oko 270 kg/m³, djelotvornost apsorpcije energije pri 40 % kompresije veću od 70 %, a regenerabilnost nakon 80 % kompresije veću od 80 %, te faktor djelotvornosti/regenerativnosti veći od 150 %.
2. Kruta pjena koja apsorpira energiju prema zahtjevu 1, **naznačena time**, da je navedena pjena celularni produkt reakcije izocijanatnog indeksa od oko 90 do oko 130, jednog ili više di- i/ili poliizocijanata s poliolskim sastavom koji sadrži:

- a) prvu poliolfnu komponentu nominalne funkcionalnosti od oko 2.5 ili više i minimalne molekulske mase od oko 3000 Da;
- b) drugu poliolfnu komponentu nominalne funkcionalnosti od oko 3.0 do oko 6.0 i hidroksilnog broja od oko 160 do oko 800, pri čemu rečena druga poliolfna komponenta sadrži minimalno oko 1 maseni postotak ukupnog poliola;

pri čemu rečeni poliolfni sastav sadrži dovoljno vinilnih polimernih poliolfnih krutina da se dobije ukupni sadržaj vinilnih krutina u odnosu na ukupnu težinu rečene pjene od oko 15 masenih posto ili više, pri čemu rečene vinilne polimerne krutine imaju prosječni omjer stirena i akrilnitrila veći od jedan.

3. Pjena koja upija energiju prema zahtjevu 1, **naznačena time**, da se rečena pjena pripravi jednostrukim postupkom.
4. Pjena koja upija energiju prema zahtjevu 1, **naznačena time**, da rečeni di- ili poliizocijanati sadrže jedan ili više izocijanata odabranih iz skupine koja se sastoji od toluen diizocijanata i njegovih pojedinačnih izomera, metilendifenilen diizocijanata i njegovih individualnih izomera, polimetilen-polifenilen poliizocijanata i uretana, uree, biureta, karbodiimida, alofanata, uretonimina, uretodiona i izocijanuratskih modifikacija tih izocijanata.
5. Pjena koja upija energiju prema zahtjevu 4, **naznačena time**, da je rečeni di- ili poliizocijanat slobodan od izocijanatno završenih prepolimera.
6. Pjena koja upija energiju prema zahtjevu 1, **naznačena time**, da je rečeni faktor djelotvornosti/ regenerabilnosti veći od 170.
7. Pjena koja upija energiju prema zahtjevu 2, **naznačena time**, da je rečeni ukupni sadržaj vinilnih krutina veći od oko 20 masenih %.
8. Pjena koja upija energiju prema zahtjevu 2, **naznačena time**, daje rečeni ukupni sadržaj vinilnih krutina veći je od oko 25 masenih %.
9. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 1.
10. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 2.
11. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 3.
12. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 4.
13. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 5.
14. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 6.
15. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 7.
16. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 8.
17. Poboljšanje u proizvedenim komponentama što sadrže pjenu koja upija energiju, **naznačeno time**, da se kao rečena pjena koja upija energiju, odabere pjena koja upija energiju prema zahtjevu 9.
18. Komponenta prema zahtjevu 9, **naznačena time**, da je rečena pjena koja upija energiju celularni reakcijski produkt jednog ili više di- ili poliizocijanata s poliolfnim sastavom koji uključuje prvu poliolfnu komponentu što sadrži polimerni poliolf s od oko 20 masenih postotaka do oko 50 masenih postotaka vinilnih polimernih krutina kao disperzne faze i brojčane prosječne molekulske mase od oko 3000 Da do oko 8000 Da; i drugi poliolf niske molekulske mase čiji je hidroksilni broj od oko 200 do oko 800 Da, pri čemu je sadržaj ukupne vinilne polimerne krutine u rečenoj pjeni u suvišku od oko 25 masenih postotaka.
19. Pjena koja upija energiju prema zahtjevu 1, **naznačena time**, da se pripravlja u nekom estetskom ukrasnom sloju tekstila, vinila ili kože.

SAŽETAK

Krute poliuretanske pjene koje apsorbiraju energiju imaju kako visoku djelotvornost apsorpcije energije, tako i iznimno dobru regenerabilnost nakon deformacije, što omogućuje njihovu uporabu u vidljivim strukturama koje apsorbiraju energiju, posebice u industriji prijevoznih sredstava. Pjene se pripreve reakcijom jednog ili više di- ili poliizocijanata s poliolfnom komponentom koja sadrži polirole i niskih i visokih molekulskih masa, te opejski produživače lanca, umreživače i druge aditive, pri čemu je barem jedan poliolf polimerni poliolf, tako da je ukupni sadržaj vinilnih polimernih krutina pjene veći od 15 masenih postotaka.