

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2009.02.13**

(30) Prioridade(s): **2008.02.25 US 36939**
2008.09.08 US 206534

(43) Data de publicação do pedido: **2010.11.10**

(45) Data e BPI da concessão: **2011.06.29**
189/2011

(73) Titular(es):

CHEMTURA CORPORATION
(EST.DELAWARE), 199 BENSON ROAD,
MIDDLEBURY CONNECTICUT 06749 **US**

(72) Inventor(es):

GEORGE H. NYBAKKEN **US**
RICHARD L. PALINKAS **US**
IAN LASKOWITZ **US**
THOMAS H. PETER **US**

(74) Mandatário:

ÁLVARO ALBANO DUARTE CATANA
AVENIDA MARQUÊS DE TOMAR, Nº 44, 6º 1069-229 LISBOA
PT

(54) Epígrafe: **ARTIGOS DE ELASTÓMERO DE POLIURETANO FORMADOS A PARTIR DE MISTURAS DE PRÉ-POLÍMERO**

(57) Resumo:

ARTIGOS DE ELASTÓMERO DE POLIURETANO FORMADOS A PARTIR DE MISTURAS DE PRÉ-POLÍMERO COM TEOR DE DIFENILMETANO DIISOCIANATO (MDI) LIVRE DE 2,0 A 5,0% EM MASSA, COM BASE NO PESO DA MISTURA DE PRÉ-POLÍMERO. AS MISTURAS DE PRÉPOLÍMERO COMPREENDEM UM PRÉ-POLÍMERO DE POLIÉSTER, POLIÉTER OU POLICAPROLACTONA (PCL) E MDI. OS ARTIGOS DE ELASTÓMERO DE POLIURETANO SÃO FORMADOS ATRAVÉS DA CURA DA MISTURA DE PRÉ-POLÍMEROS COM UM EXTENSOR DE CADEIA, COMO UM CURATIVO QUE COMPREENDE UM COMPLEXO DE METILENODIANILINA-CLORETO DE SÓDIO. OS ARTIGOS TÊM BOAS PROPRIEDADES FÍSICAS, PODENDO PESAR MAIS DE 225 KG, E TÊM UMA ESPESSURA TRIDIMENSIONAL SUPERIOR A 10,2 CM.

DESCRIÇÃO

Artigos de elastômero de poliuretano formados a partir de misturas de pré-polímero

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se à preparação de artigos de elastômero de poliuretano a partir de uma mistura de pré-polímero que compreende o produto da reação do poliol, como um poliéster, poliéter ou policaprolactona (PCL) e diisocianato de difenilmetano (MDI) e, mais especificamente, misturas de pré-polímero que contêm 2,0 % a 5,0 % em massa de monômero MDI livre.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] Elastômeros de poliuretano industriais baseiam-se em pré-polímeros de poliuretano feitos a partir de polióis que reagem com quantidades molares excessivas de monômeros diisocianato. Monômeros diisocianato incluem diisocianatos aromáticos como diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de naftaleno (NDI), diisocianato de 3,3'-bitolueno (TODI) e diisocianato de parafenileno (PPDI), e diisocianatos alifáticos, como 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) e metileno-bis (isocianato de p-ciclo-hexilo) (H12MDI).

[0003] Mais frequentemente, monômeros diisocianato aromáticos, como MDI ou TDI, são usados em pré-polímeros de poliuretano porque os diisocianatos alifáticos são geralmente acompanhados por uma redução das propriedades mecânicas. A presença de um isocianato aromático no segmento rijo produz uma cadeia de polímeros mais rígida,

com um ponto de fusão mais elevado. Os diisocianatos alifáticos, assim como TODI e PPDI, são, também, mais caros do que TDI e MDI. Contudo, o uso de monómero diisocianato em excesso deixa monómeros residuais que não entraram em reacção, ocasionando potenciais problemas de higiene industrial.

[0004] É sabido que tanto o contacto cutâneo como a inalação de monómeros diisocianato devem ser cuidadosamente evitados. Existem vários métodos de destilação conhecidos para reduzir o conteúdo de monómeros diisocianato livres em misturas de pré-polímero de poliuretano para níveis inferiores a 2 % em massa. A destilação de monómeros diisocianato alifáticos comuns a partir de misturas de pré-polímeros é muito mais rápida devido aos pontos de ebulição mais baixos e a uma muito maior estabilidade térmica. São conhecidos vários métodos para reduzir os níveis de TDI que não reagiu nas misturas de pré-polímero abaixo de 0,1 % em massa de monómero residual. Existem também métodos conhecidos de reduzir o nível de MDI sem reacção nas misturas de pré-polímero.

[0005] Embora se saiba que reduz os níveis de MDI e de TDI para níveis muito baixos, devido às suas toxicidades associadas, os efeitos da presença de MDI e TDI livres durante o processo de cura do artigo de elastómero de poliuretano formado ainda não foram totalmente explorados.

BREVE RESUMO DA INVENÇÃO

[0006] Num primeiro aspecto da presente invenção, é fornecido um artigo de elastómero de poliuretano com as seguintes propriedades: um valor do teste de flexibilidade Texus a 30% superior a 10.000 ciclos, de acordo com o

procedimento ASTM D-3629-99, e um mínimo de tangente δ a 30-160°C de 0,010 a 0,025. O artigo de elastómero de poliuretano tem as seguintes propriedades adicionais: uma propriedade de resistência à ruptura de 26,3 a 78,8 N/mm (150 a 450 pli), de acordo com o procedimento ASTM D-1938, e uma abrasão DIN de 5 a 31 mm³, de acordo com o procedimento ASTM D-5963.

[0007] Numa modalidade da invenção, o artigo de elastómero de poliuretano é formado a partir de uma mistura de pré-polímero que compreende uma mistura de pré-polímero, por exemplo, um pré-polímero de policaprolactona, um pré-polímero de poliéster, um pré-polímero de poliéter, e um extensor de cadeia, por exemplo, um poliol ou uma diamina. A mistura de pré-elastómero também compreende 2,0% a 5,0% em massa, por exemplo, de 2,5% a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, de diisocianato de difenilmetano livre.

[0008] Os artigos de elastómero de poliuretano de acordo com o primeiro aspecto podem ter uma espessura tridimensional de 10,2 cm a 493 cm, e podem formar um artigo que pese entre 225 kg a 7000 kg. Numa modalidade, o artigo é um pneu não pneumático capaz de suportar entre 9000 kg a 91.000 kg e é adequado para veículos todo-o-terreno (TT).

[0009] Num segundo aspecto da presente invenção, é fornecido um artigo de elastómero de poliuretano com as seguintes propriedades: Um valor do teste de flexibilidade Texus a 30% superior a 10.000 ciclos, de acordo com o procedimento ASTM D-3629-99, e uma propriedade de resistência à ruptura de 26,5 a 78,8 N/mm, de acordo com o procedimento ASTM D-1938.

Estes artigos podem também ter uma abrasão DIN de 5 a 31 mm³, de acordo com o procedimento ASTM D-5963. Estes artigos podem também designar pneus não pneumáticos adequados para veículos TT.

[0010] Num terceiro aspecto da presente invenção é fornecido um artigo de poliuretano que compreende o produto da reacção de uma mistura de pré-polímero que compreende um pré-polímero de policaprolactona e diisocianato de difenilmetano, em que a mistura de pré-polímero compreende o diisocianato de difenilmetano numa quantidade de 2,0% a 5,0% em massa e um extensor de cadeia, em que o artigo tem uma espessura de três eixos desde 10,2 cm até 493 m. Mais uma vez, esses artigos podem ser pneus adequados para veículos TT.

[0011] Num quarto aspecto da presente invenção é fornecido um processo para produzir um elastómero de poliuretano, que compreende fornecer uma mistura de pré-polímero que inclua um pré-polímero de policaprolactona e um diisocianato de difenilmetano, em que a mistura de pré-polímero inclui diisocianato de difenilmetano numa quantidade de 2,0% a 5,0% em massa; misturar a mistura de pré-polímero com um extensor de cadeia para formar uma mistura de pré-elastómero; e curar a mistura de pré-elastómero para formar o elastómero de poliuretano. Numa modalidade, uma mistura da mistura de pré-polímero com um extensor de cadeia forma uma mistura de pré-elastómero com um tempo de vida útil de 1 a 35 dias a 70 °C.

[0012] Num quinto aspecto da presente invenção é fornecido um processo para produzir um elastómero de poliuretano que inclui a mistura de uma primeira mistura de pré-polímero de massa A e uma segunda mistura de pré-polímero de massa B, a

referida primeira mistura de pré-polímero incluindo uma primeira policaprolactona e X% em massa de diisocianato de difenilmetano livre, e referida segunda mistura de pré-polímero incluindo uma segunda policaprolactona e Y% em massa de diisocianato de difenilmetano, e em que A, B, X e Y são seleccionados de tal forma que $(AX+BY)/(A+B)$ é de 2,0 a 5,0; e a cura das primeira e segunda misturas de pré-polímero com o extensor de cadeia, para formar o dito elastómero de poliuretano.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0013] Os objectos e as vantagens da presente invenção serão mais claros a partir da descrição que se segue, feita em conexão com o desenho em anexo da modalidade não limitativa preferida da invenção, onde caracteres semelhantes se referem às mesmas partes ou a partes similares nas várias perspectivas da mesma, e em que a Figura é um gráfico da tangente δ de um artigo de elastómero de poliuretano de acordo com uma modalidade da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0014] Numa modalidade, a presente invenção refere-se a um artigo de elastómero de poliuretano produzido a partir de (i) uma mistura de pré-polímero de poliuretano e (ii) um extensor de cadeia. A mistura de pré-polímero de poliuretano compreende o produto da reacção de um poliol, por exemplo, um poliéster, um poliéter ou uma policaprolactona (PCL) e diisocianato de difenilmetano (MDI). De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a mistura de pré-polímero tem um teor de MDI livre de 2,0 a 5,0 % em massa, por exemplo, de 2,5 a 4,0% em massa ou de

2,75 a 3,5% em massa, com base na massa total da mistura do pré-polímero. O extensor de cadeia, por exemplo, pode ser um poliol ou uma diamina.

[0015] Descobriu-se, surpreendentemente, que elastómeros de poliuretano formados a partir de misturas de pré-polímeros que incluem um poliol PCL com esses níveis de MDI livre, possuem excelentes propriedades de resistência à ruptura e de resistência à fadiga e podem ser adequados para aplicações tais como, por exemplo, a formação de pneus não pneumáticos e, em particular, de pneus todo-o-terreno (TT) não pneumáticos. Por outro lado, foi, inesperadamente, descoberto que um poliol PCL e um pré-polímero MDI misturados com um curativo que compreende uma metilenodialina (MDA) bloqueada, como um complexo sal-MDA, conseguem produzir misturas de pré-polímero de poliuretano com um prazo de validade longo e estável, que são adequadas para produzir artigos de elastómero de grande dimensão, que tenham secções espessas uma vez curados. Adicionalmente, foi descoberto, surpreendentemente, que elastómeros de poliuretano formados a partir de misturas de pré-polímeros que compreendem um poliol poliéster ou poliéter, com estes níveis de MDI livre, possuem excelentes propriedades de resistência à ruptura e de resistência à fadiga, que, preferivelmente, são idealmente adequados para aplicações de pneus não pneumáticos, como aplicações de pneus TT não pneumáticos. Adicionalmente, foi inesperadamente descoberto que combinar misturas de pré-polímeros com um curativo que compreende um complexo sal-MDA, consegue produzir misturas de pré-elastómero de poliuretano com prazos de validade longos e estáveis, que são adequadas para produzir artigos de elastómero de grande dimensão com secções espessas uma vez curadas.

[0016] Como aqui utilizado, o termo "mistura de pré-polímero de poliuretano" ou "mistura de pré-polímero" refere-se ao produto de reacção de, pelo menos, um poliol com um monómero de diisocianato, por exemplo, um pré-polímero de poliuretano. A mistura de pré-polímero de poliuretano compreende, preferivelmente, um pré-polímero de poliuretano, uma quantidade de MDI livre e, opcionalmente, um ou mais solventes ou plastificantes. Como aqui utilizado, o termo "MDI livre" refere-se a monómeros MDI residuais ou que não reagiram que estão na mistura de pré-polímero após a formação do pré-polímero de poliuretano (um oligómero terminado em isocianato formado a partir da reacção do monómero MDI e do poliol), assim como MDI que pode ser adicionado, e.g., "adicionado de volta", à mistura de pré-polímero após a etapa de formação do pré-polímero de poliuretano. Noutro aspecto, a mistura de pré-polímero e o extensor de cadeia são misturados um com o outro, e é depois adicionado MDI livre à mistura de reacção resultante, mas antes da formação da peça de poliuretano curado.

[0017] Como aqui utilizado, o termo "mistura de pré-elastómero de poliuretano" ou "mistura pré-elastómero" refere-se à mistura de, pelo menos, uma mistura de pré-polímero de poliuretano e um extensor de cadeia. Nessa mistura, o extensor de cadeia de preferência não cura imediatamente a mistura de pré-polímero de poliuretano na mistura de pré-polímero e, conseqüentemente, a mistura mantém-se substancialmente estável. Quando a mistura é aquecida a uma temperatura de desbloqueio, o extensor de cadeia cura o pré-polímero de poliuretano na mistura de pré-polímero para formar um artigo de elastómero de poliuretano.

Misturas de pré-polímero

[0018] Misturas de poliuretano de pré-polímero podem ser obtidas através da reacção de um ou mais polióis com o monómero diisocianato, e.g., MDI, através de procedimentos conhecidos na arte. Numa modalidade, o pré-polímero é produzido através da reacção do poliol com um monómero diisocianato em excesso, por exemplo, MDI como num MDI inicial: uma razão molar de poliol superior a 2:1, por exemplo, superior a 4:1 ou superior a 7:1.

[0019] Como aqui usado, "MDI" refere-se a qualquer estereoisómero de MDI ou uma mistura de estereoisómeros de MDI. MDI pode incluir, por exemplo, metileno-bis(4-fenilisocianato). O MDI está comercialmente disponível como o isómero puro de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (p. ex., Mondur MP, Bayer) e como uma mistura de isómeros (p. ex., Mondur ML, Bayer e Lupranate MI, BASF). A forma mais preferida é o isómero 4,4' puro.

[0020] Geralmente, as misturas de pré-polímero de poliuretano podem ser formadas a partir de polióis à base de policaprolactona, polióis à base de poliéter ou polióis à base de poliéster. Em várias modalidades, o poliol pode incluir um ou mais do que um poliéter, poliéster ou policaprolactona, de preferência com um peso molecular (PM) que varia de 200 a 6000, por exemplo, de 400 a 3000 ou de 1000 a 2500. Neste contexto, o peso molecular refere-se à média numérica do peso molecular em Daltons. Estes polióis podem incluir, por exemplo, poliéster de ácido adípico, poliéter de óxido de etileno, poliéter de óxido de propileno, poliéter de tetra-hidrofurano, policaprolactona (PCL), policarbonato e misturas destes. Em várias modalidades opcionais, o poliol compreende glicóis e trióis

com pesos moleculares que variam, por exemplo, de cerca de 60 até cerca de 400, *e.g.*, cerca de 80 até cerca de 300 ou de cerca de 100 até cerca de 200. Tais glicóis ou trióis podem incluir, por exemplo, etilenoglicol, isómeros de propilenoglicol, isómeros de butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritritol, poli(tetrametileno-éter)glicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol e misturas destes.

[0021] Polióis representativos incluem polipropilenoglicol (PPG) como Acclaim 4220 (pm=4037, Bayer MaterialScience), polímero diol PPG de óxido de propileno (PPG 4000), Acclaim 3201 (pm=3074, Bayer MaterialScience), diol PPG-EO (copolímero de óxido de propileno e óxido de etileno) (PPG-EO 3000), Arcol R-2744 (pm=2240, Bayer MaterialScience). Diol PPG (PPG 2000), poli(etileno-adipato)glicol (PEAG), como PEAG 1000 (pm=980, Chemtura Corporation), PEAG 2000 (pm=1990, Chemtura Corporation) e PEAG 2500 (pm=2592, Bayer MaterialScience), poli(trimetilolpropano-adipato de etileno)glicol (PTEAG), poli(tetrametileno-éter)glicol (PTMEG ou PTMG), como Terathane™ 1000 (pm=994, Invista), Terathane™ 2000 (pm=2040, Invista), tripropilenoglicol (pm=192, Aldrich Chemical Company, Inc.) e dietilenoglicol (pm=106, Aldrich Chemical).

[0022] Numa modalidade preferida, o pré-polímero é um pré-polímero de PCL. Por exemplo, em várias modalidades, o PCL que reage com diisocianato, *e.g.*, MDI, para formar o polímero de PCL tem um peso molecular que varia de 200 a 6000, *e.g.*, de 400 a 3000 ou de 1000 a 2500. Os PCLs representativos incluem aqueles que têm um peso molecular médio de 400 a 3000 como os Dow TONE 0240, 1241, ou 2241; Perstorp CAPA 2043, 2125, 2205, 2201, 2.101A, 2201A, 2304, 3031 ou 7201A; ou Daicel Placel 220 CP. O PCL é normalmente

formado a partir de um diol iniciador, como dietilenoglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol ou PTMEG. Trióis como trimetilolpropano podem também ser utilizados como iniciadores. Mais especificamente, o PCL pode ser um produto Capa™ iniciado por ácido dimetilolpropiónico (DMPA) da Perstorp, UK Ltd.

[0023] Misturas de pré-polímeros representativas compreendendo pré-polímeros de PCL e MDI livre incluem, por exemplo, Vibrathane 8030, Vibrathane 8045, Adiprene LFM2400 e Adiprene LFM2450, que estão disponíveis na Chemtura Corporation. Em algumas modalidades, a mistura de pré-polímero pode compreender dois ou mais desses materiais.

[0024] Adiprene™ LFM 2400 é uma mistura de pré-polímero de PCL terminado em MDI, que tem um teor de MDI livre muito baixo (normalmente <0,5%), devido a uma etapa de remoção de monómero durante o fabrico. Adiprene™ LFM 2400 pode ser curado com curativos Caytur™ para produzir artigos de alta *performance*, preferivelmente com uma dureza Shore de acerca de 92A. O teor de NCO do pré-polímero é de cerca de 3,92% e o peso equivalente é de cerca de 1072.

[0025] Adiprene™ LFM 2450 é uma mistura de pré-polímero de PCL terminado em MDI, com um teor de MDI livre muito baixo (normalmente de cerca de 3,0% a 4,0%), devido a uma etapa de remoção de monómero durante o fabrico. O teor de NCO do pré-polímero é de 4,35% a 4,55% e o peso equivalente é de 923 a 966. Adiprene™ LFM 2450 é particularmente adequado para formar artigos de elevada *performance*, como pneus não pneumáticos industriais, p. ex., pneus TT não pneumáticos e rodas.

[0026] Vibrathane™ 8030 é uma mistura de pré-polímero de PCL terminado em MDI que, por exemplo, pode ser curada para formar artigos com uma dureza Shore de 80A usando 1,4-butanodiol ou curada para formar artigos com uma dureza Shore de 92A usando metilenodianilina (MDA). O teor de NCO do pré-polímero é de 5,8% a 6,2% e o peso equivalente da amina é de 678 a 725. Não é utilizada qualquer etapa de remoção de monómero na preparação deste pré-polímero. Como resultado, o teor de MDI livre deste pré-polímero é de 10,0% a 15,0% por peso.

[0027] Numa modalidade da presente invenção, duas ou mais misturas de pré-polímero de poliuretano podem ser combinadas e curadas para formar um elastómero de poliuretano. Neste aspecto, duas ou mais das misturas de pré-polímero de poliuretano podem incluir pré-polímeros de poliuretano formados a partir de um poliol, *e.g.*, PCL, com pesos moleculares diferentes ou níveis diferentes de MDI livre. Noutro aspecto, duas ou mais misturas de pré-polímero que são formadas a partir de diferentes polióis, *e.g.*, como um PCL e um PTMEG, são combinadas uma com a outra. Nessa modalidade, por exemplo, a mistura de pré-polímero inclui um primeiro pré-polímero formado a partir de um primeiro PCL, com um peso molecular de cerca de 1000 a 1500 e um segundo pré-polímero formado a partir de um segundo PCL, com um peso molecular de cerca de 2000 ou mais elevado. Noutra tal modalidade, a mistura de pré-polímero combinada inclui um primeiro pré-polímero formado a partir de PCL, com um peso molecular de cerca de 1250, e um segundo pré-polímero formado a partir de outro PCL, com um peso molecular de cerca de 2000 ou mais, e um terceiro pré-polímero formado a partir de ainda outro PCL, com um peso molecular inferior a 1250. Deve compreender-se que é

possível utilizar outras combinações de pré-polímeros noutras modalidades da presente invenção.

[0028] Como indicado acima, numa modalidade da invenção, a mistura de pré-polímero é, de preferência, o produto da reacção entre um PCL e um MDI, em que o MDI está presente em excesso. Nalgumas modalidades, por exemplo, a razão molar de MDI para PCL, que é usada para formar o pré-polímero de PCL, é superior a 2:1, *e.g.*, superior a 4:1 ou superior a 7:1. Em termos de intervalos, a razão molar de MDI para PCL, por exemplo, pode ser de 2:1 a 20:1, *e.g.*, de 3:1 a 15:1 ou de 5:1 a 10:1. O MDI e o PCL reagem, preferivelmente, numa temperatura máxima que varia de 30° a 120°C, *e.g.*, de 50° a 110°C. Numa modalidade, a reacção é realizada numa temperatura máxima que varia de 50°C a 110°C com agitação.

[0029] A mistura de pré-polímero de poliuretano pode compreender adutos com uma estrutura de "MDI-poliol-MDI" (aqui designada de estrutura "ABA", em que A denota MDI e B denota o poliol), ou adutos de peso molecular mais elevado com uma ou mais fracções de poliol (aqui designados de "oligómeros" de estrutura "ABABA", "ABABABA," etc.). Numa modalidade da invenção, quando são usadas quantidades iniciais excessivas de A, a formação da estrutura ABA pode ser preferida em detrimento de oligómeros de estrutura ABABA or ABABABA. No geral, a formação de oligómeros de estrutura ABABA ou ABABABA é menos preferida.

[0030] Cada aduto ABA e ABABA tem dois grupos NCO sem reacção, um em cada radical terminal A. O radical interno A no aduto ABABA não tem qualquer grupo NCO sem reacção remanescente. Portanto, o aduto ABABA tem uma percentagem de peso em teor de NCO inferior ao aduto ABA. Determinadas

quantidades mais elevadas de A sem reacção de MDI livre, podem ser indesejáveis porque o MDI livre cria fumos atmosféricos tóxicos quando manuseado. Assim, numa mistura de pré-polímero de poliuretano com um baixo teor de A sem reacção, o teor relativo de ABA para adutos de peso molecular mais elevado pode ser determinado através do teor percentual de NCO da mistura. Um grande excesso molar de MDI em relação ao poliol minimiza a formação de oligómeros. Uma razão molar de MDI:PCL de, pelo menos, cerca de 5:1 ou superior favorece a formação de uma mistura de pré-polímero de poliol final (após a remoção de qualquer solvente e monómero MDI livre) com um teor de NCO que é, pelo menos, cerca de 80% do teor de NCO teórico para uma estrutura ABA pura.

[0031] Como ilustração, consideremos um poliol de PCL com 1000 de média numérica do peso molecular (pm). MDI tem 250 de pm. Então, o aduto ABA teria um pm de $250+1000+250$, ou seja, 1500. O aduto ABA teria, também, dois grupos NCO terminais, de 42 Daltons cada. Portanto, o teor de NCO teórico seria de $2(42)/1500=5,6\%$ por peso, para a estrutura ABA. Através de um cálculo semelhante, pode ver-se que a estrutura ABABA teria um teor de NCO teórico de $2(42)/2750=3,05\%$ por peso. O próprio monómero MDI puro tem cerca de 33,6% de teor de NCO.

Extensores de Cadeia

[0032] Geralmente, as misturas de pré-polímero utilizadas podem ter uma viscosidade baixa, baixos níveis de MDI monomérico e teores elevados de NCO, por exemplo, pelo menos 80%, e.g., pelo menos 90% ou pelo menos 94%, de teor de NCO teórico para a estrutura ABA e teor de MDI livre de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo, de 2,5 a 4,0% em massa ou

de 2,75 a 3,5% em massa, com base na massa total da mistura de pré-polímero. As misturas de pré-polímero podem, facilmente, ter uma extensão de cadeia através de vários extensores de cadeia, também designados de curativos, em temperaturas de processamento moderadas, até com diaminas puras que não são práticas para a fundição de pré-polímeros à base de MDI convencionais. A razão molar de pré-polímeros para curativos, por exemplo, pode estar no intervalo de 1:2 a 3:1, e.g., de 0,7:1 a 1,2:1 ou de 1,1:1 a 0,9:1. A quantidade de curativo pode também ser calculada através da seguinte fórmula:

$$C_{100p} = \frac{(NCO\%)(C_{ew})(\%Theory)}{4202}$$

onde C100p é a parte curativa por 100 partes de pré-polímero, NCO% é percentagem de teor de NCO do pré-polímero, Cew é o peso equivalente do curativo e % Teoria é a estequiometria para o curativo. Assim, por exemplo, a quantidade calculada de um curativo com um peso equivalente de 133,5 e 95% de estequiometria, curado com um pré-polímero tendo 4,1 de NCO%, seria de 12,4 partes de curativo para 100 partes de pré-polímero em massa.

[0033] Numa modalidade, a relação de estequiometria entre a mistura de pré-polímero e o curativo pode ter uma ampla janela de processamento e ainda assim produzir artigos com propriedades substancialmente similares. O intervalo estequiométrico é de 90% a 105%, com propriedades reduzidas aos 110% e degradação significativa aos 120%. A estequiometria pode ser ajustada para ajustar finamente as propriedades do artigo de elastómero. Por exemplo, um artigo de elastómero pode ter uma dinâmica melhor a uma estequiometria de 90-95%, enquanto a fadiga à flexão pode ser melhor aos 100%.

[0034] Os extensores de cadeia podem ser seleccionados, por exemplo, a partir de uma ou mais águas, dióis alifáticos, diaminas aromáticas ou misturas destes. Extensores de cadeias de poliol representativos incluem dióis alifáticos, como 1,4-butanodiol (BDO), éter de resorcinol di(beta-hidroxietil) (HER), éter resorcinol di(beta-hidroxipropil) (HPR), éter de hidroquinona-bis-hidroxietil (HQEE), 1,3-propanodiol, etilenoglicol, 1,6-hexanodiol, e 1,4-cicloexano-dimetanol (CHDM), trióis alifáticos e tetróis, como propano trimetiol, e adutos de óxido de propileno e/ou óxido de etileno com pesos moleculares no intervalo de 190 a 500, assim como vários graus de Voranol™ (Dow Chemical), Pluracol™ (BASF Corp.) e Quadrol™ (BASF Corp.).

[0035] Extensores de cadeias de diamina representativos incluem 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina) (MBCA), 4,4'-metileno-bis (3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA), dietiltoluenodiamina (DETDA, Ethacure™ 100 da Albemarle Corporation); terc-butil-toluenodiamina (TBTDA), dimetiltio-toluenodiamina (Ethacure™ 300 de Albemarle Corporation); trimetilenoglicol-di-p-aminobenzoato (Vibracure™ A157 de Chemtura Corporation ou Versalink™ 740M de Air Products and Chemicals); metileno-bis-ortocloroanilina (MOCA), metileno-bis-dietilanilina (MDEA); metilenodianilina (MDA), e complexos de sal-MDA (Caytur™ 21, 21-DA, 31, e 31-DA de Chemtura Corp.).

[0036] Caytur™ 21 e Caytur™ 21-DA são curativos bloqueados de amina de acção retardada para uso com pré-polímeros de uretano de isocianato terminal. Estes curativos incluem um complexo de MDA e cloreto de sódio disperso num plastificante (dioctilftalato, no caso do Caytur 21 e dioctiladipato, no caso do Caytur 21-DA) e, opcionalmente,

um pigmento. Caytur 21 tem 50% de sólidos activos dispersos em DOP. Caytur 21-DA tem 60% de sólidos activos dispersos em DOA. Caytur 31 tem um teor reduzido de MDA livre (habitualmente <2,00%). A concentração do grupo amina é de 6,45% em Caytur 21 e 7,72% em Caytur 21-DA. Consequentemente, o peso equivalente é 219 para Caytur 21 e 183 para Caytur 21-DA.

[0037] À temperatura ambiente, cada curativo reage muito lentamente com os grupos isocianato terminais: Contudo, a 100°C-150°C, o complexo sal-MDA desbloqueia e a MDA libertada reage rapidamente com o pré-polímero para formar o elastómero. Pode ser utilizada uma variedade de sais para formar tais complexos com MDA, incluindo cloreto de sódio, brometo de sódio, cloreto de potássio e cloreto de lítio. É preferido o cloreto de sódio. Tais curativos dão preferência a uretanos com propriedades similares ou superiores do que a uretanos curados com MBCA. Graus adequados de pré-polímeros estão disponíveis para providenciar um variedade total de rigidezes de 79A a 62D, utilizando os tais curativos Caytur. Quando utilizado com um pigmento de uma matiz mais clara ou pastel, o Caytur 21, pode exibir propriedades similares a MBCA, enquanto comparado com um curativo Caytur com um pigmento de um tom mais brilhante.

[0038] Caytur™ 31 e Caytur™ 31-DA são curativos bloqueados de amina de acção retardada para utilizar, principalmente, com pré-polímeros de uretano de isocianato terminal. Estes curativos incluem um complexo de MDA e cloreto de sódio disperso num plastificante (dioctilftalato, no caso do Caytur 31 e dioctiladipato, no caso do Caytur 31-DA) e, opcionalmente, um pigmento. Caytur 31 tem um teor muito reduzido de MDA livre (normalmente <0,5%). À temperatura

ambiente, tais curativos são virtualmente não reactivos. Contudo, a 115°C-160°C, o sal solta-se e a MDA libertada reage rapidamente com o pré-polímero para formar um elastómero rijo. A concentração do grupo amina é de 5,78% em Caytur 31 e em Caytur 31-DA. Consequentemente, o peso equivalente é de cerca de 244 a cerca de 250 para Caytur 250 e 31 para Caytur 31-DA. Esses grupos são bloqueados por cloreto de sódio.

[0039] Extensores de cadeias preferidos incluem BDO, HGEE, MBCA, Vibracure™ A, MCDEA, Ethacure™ 300, DETDA e Caytur™ 21 e 31. Surpreendentemente, tem sido demonstrado que essas misturas de pré-elastómero curadas formam artigos de elastómero de poliuretano com propriedades físicas altamente desejáveis para várias aplicações e, em particular, para formar artigos duráveis, como pneus não pneumáticos, mais preferivelmente, pneus TT não pneumáticos.

Nível de MDI Livre

[0040] Foi agora descoberto que curar uma mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL, com uma concentração de MDI livre entre 2,0% a 5,0% em massa, e.g., de 2,5 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base na massa total da mistura de pré-polímero, produz surpreendentemente elastómeros de poliuretano com uma combinação altamente desejável de propriedades físicas como, por exemplo, a resistência ao desgaste, a resistência à ruptura e a resistência à fadiga.

[0041] Devido ao excesso de MDI empregue durante a formação do pré-polímero, por exemplo, pré-polímero de PCL, a mistura de pré-polímero inicial contém, normalmente, mais

de 10% em massa de MDI livre, normalmente, mais de 25% em massa de MDI livre, com base na massa total da mistura de pré-polímero inicial. Assim, de acordo com os processos exemplificativos da invenção, o teor de MDI livre deve ser reduzido. Numa modalidade, o teor de MDI livre é reduzido para um intervalo de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo, de 2,5 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base na massa total da mistura de pré-polímero. Noutra modalidade, o teor de MDI livre é reduzido para menos de 3,0% em massa, e.g., menos de 2,0% em massa, menos de 1,0% em massa ou menos de 0,7% em massa e são adicionados monómeros MDI à mistura de pré-polímero resultante para atingir o nível de MDI livre desejado de 2,0 a 5,0% em massa, e.g., 2,5 a 4,0% em massa e 2,75 a 3,5% em massa.

[0042] Portanto, numa modalidade, a mistura de reacção (i.e., a mistura de pré-elastómero) compreende uma mistura de pré-polímero de poliuretano, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL, em combinação com o curativo. Como indicado acima, a mistura de pré-polímero compreende, de preferência, um pré-polímero de PCL e tem um teor de MDI livre de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo 2,5 a 4,0% em massa e 2,75 a 3,5% em massa ou 3% em massa, com base na massa total da mistura de pré-polímero. Num primeiro aspecto, o teor de MDI livre é reduzido, por exemplo, através de destilação, para um nível de 2,0 a 5,0% em massa, e.g., de 2,5 a 4,0 % em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base na massa total da mistura de pré-polímero de poliuretano, após a formação do pré-polímero de poliuretano, mas antes de misturar a mistura de pré-polímero de poliuretano e o extensor de cadeia.

[0043] Num segundo aspecto, o teor de MDI livre é reduzido, por exemplo, através de destilação, para um nível mais

baixo, por exemplo, para um nível inferior a 2,0% em massa, p. ex., inferior a 1,0% em massa ou inferior a 0,7% em massa, com base na massa total da mistura de pré-polímero de poliuretano, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL, após a formação do pré-polímero de poliuretano. Um monómero de MDI (MDI livre) pode ser, então, adicionado à mistura de pré-polímero, de maneira que o MDI livre total na mistura de pré-polímero resultante seja de 2,0 a 5,0% em massa, e.g., de 2,5 a 4,0% em massa ou 2,75 a 3,5% em massa, com base no peso da mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímero.

[0044] Embora esteja formada, a mistura de pré-polímero resultante, por exemplo, uma mistura pré-polímero de PCL, é por fim misturada com o extensor de cadeia e preferivelmente aquecida para formar o elastómero de poliuretano final. O curativo como descrito acima compreende, preferivelmente, um complexo cloreto de sódio-metilmedianilina (preferivelmente, Caytur™ 31-DA).

[0045] Num terceiro aspecto, o teor de MDI livre na mistura de pré-polímero, por exemplo, mistura de pré-polímero de PCL, é reduzido, preferivelmente através de destilação, para um nível baixo, por exemplo, para um nível inferior a 2% em massa, p. ex. inferior a 1,0% em massa ou inferior a 0,7% em massa, após a formação do pré-polímero de poliuretano, mas antes de misturar a mistura de pré-polímero de poliuretano. A mistura de pré-polímero resultante é, então, misturada com o extensor de cadeia para formar uma mistura de reacção. Antes da cura, um monómero MDI (MDI livre) é, então, adicionado à mistura de pré-polímero, de maneira que o MDI livre total na mistura de reacção resultante é de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo de 2,5 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base

na massa total da mistura do pré-polímero mais o MDI livre adicionado que está presente na mistura de reacção. A mistura de reacção resultante com o MDI livre adicionado é, então, preferivelmente aquecida para formar o elastómero de poliuretano final. Claro que, noutras modalidades poderiam ser utilizadas várias combinações dos três aspectos mencionados anteriormente.

[0046] Como indicado acima, uma vez formada, a mistura de pré-polímero, e.g. uma mistura de pré-polímero de PCL, é, preferivelmente processada, por exemplo, através de destilação, opcionalmente destilação em vácuo, para reduzir o seu nível de MDI livre para um nível de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo de 2,5 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, (ou para um nível mais baixo se desejado, para adicionar de volta um MDI livre adicional). Processos para reduzir os níveis de MDI são conhecidos e descritos, por exemplo, na Publicação U.S. N.º 2003/0065124, de 2 de Agosto de 2001, que é incorporado por referência neste documento na sua totalidade. Noutro aspecto, a mistura de pré-polímero é destilada na presença de, pelo menos, um solvente inerte que tem um ponto de ebulição que é ligeiramente inferior ao ponto de ebulição do MDI.

[0047] Outro processo, divulgado na Patente U.S. N.º 5.703.193, que é aqui incorporada por referência na sua totalidade, remove o conteúdo de MDI livre sem a utilização de solventes a altas temperaturas e num vácuo. Sob estas condições, o teor de MDI livre é reduzido a partir de um nível inicial estimado em 57 a 0,7% em massa através de uma série de passagens. Outro processo utiliza uma combinação de solventes de alto e baixo ponto de ebulição para remover o conteúdo de MDI livre, como divulgado na Patente U.S. N.º 5.703.193, aqui incorporada previamente. Outro processo

utiliza um solvente de baixo ponto de ebulição para remover conteúdo de MDI livre até um valor inferior a 2,0% em massa, como divulgado na Publicação U.S. N.º 2003/0065124, aqui incorporada previamente. Um especialista de habilidade comum na arte deverá compreender que um tal processo para reduzir o teor de MDI livre pode ser usado nas modalidades da invenção, desde que o nível final de MDI livre esteja dentro dos limites especificados neste documento.

[0048] A Publicação U.S. N.º 2003/0065124 descreve a remoção de diisocianatos monoméricos, especialmente MDI, de misturas de pré-polímero. Um solvente inerte é utilizado para facilitar a remoção dos diisocianatos monoméricos das misturas de pré-polímero. O solvente inerte deve ter um ponto de ebulição ligeiramente inferior ao dos monómeros diisocianato, sob condições de vácuo. O solvente inerte deve ter um ponto de ebulição (p.e.) 1°C a 100°C inferior ao ponto de ebulição do diisocianato num vácuo de 10 torr. Para MDI (p.e. 215°C), exemplos de solventes inertes adequados incluem dimetilftalato (DMP) (p.e. 147°C), dietilftalato (p.e. 158 °C), diisobutiladipato (p.e. 168 °C) e dibutilftalato (DBP) (p.e. 192 °C). Estes solventes inertes são aqueles que não reagem com os pré-polímeros, não se decompõem e têm uma boa miscibilidade com os diisocianatos e com os pré-polímeros. De acordo com o processo, o MDI é dissolvido no solvente inerte, como um DMP ou um DBP, a uma temperatura de cerca de 50°C antes de se encher com o poliol. O solvente inerte poderia, também, ser misturado após a mistura de pré-polímero estar formada, de acordo com técnicas para a preparação de uretanos bem conhecidas na arte.

[0049] A razão de massas do MDI para o solvente pode variar, por exemplo, de 10:90 a 90:10, por exemplo, de

20:80 a 80:20 ou de 25:75 a 65:35. No caso de razões elevadas, o MDI pode formar cristais e precipitar à temperatura ambiente, enquanto que com razões significativamente mais baixas, pode ser impraticável ou difícil remover o solvente durante a destilação.

[0050] Como acima indicado, o produto da reacção de pré-polímero bruto, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL, contém habitualmente uma grande quantidade de MDI e solvente que não reagiram, que são removidos por destilação. Qualquer equipamento de destilação que opere eficientemente a vácuo profundo, temperatura moderada e tempo de residência curto, poderá ser usado nesta etapa. Equipamentos exemplificativos incluem um sistema de destilação de filme agitado comercializado por Pope Scientific, Inc.; Artisan Industries, Inc.; GEA Canzler GmbH & Co.; Pfaudler-U.S., inc.; InCon Technologies, L.L.C.; Luwa Corp.; UIC Inc.; ou Buss-SMS GmbH para este propósito. São preferidas as unidades contínuas com condensadores internos, devido aos vácuos que operam mais baixo, de 0,001 até 1 torr.

[0051] O MDI e o solvente em excesso podem ser separados a uma pressão de 0,04 torr e a uma temperatura entre 120°C e 175°C, embora a separação a 0,02 torr ou inferior e uma temperatura de 140 °C ou inferior possam gerar melhores resultados. A importância de minimizar a degradação a alta temperatura dos pré-polímeros de monómeros diisocianato aromáticos é descrita na Patente U.K. N.º 1.101.410, que é aqui incorporada por referência na sua totalidade, e que recomenda que a destilação seja realizada sob vácuo a uma temperatura de evaporação preferivelmente inferior a 175°C. A Patente U.S. N.º 4.182.825 descreve o uso de temperaturas de evaporação de 150-160°C para os polímeros de TDI. A

Patente U.S. N.º 5,703,193 descreve a utilização de uma temperatura de 120°C.

[0052] No funcionamento do equipamento de destilação por filme agitado, a temperatura de condensação para o destilado pode estar, pelo menos, 100°C abaixo da temperatura de evaporação. Isto fornece uma força motriz para uma evaporação rápida e eficiente, e depois condensação, do destilado. Portanto, para destilar o monómero MDI a uma temperatura de evaporação de 140°C ou inferior (para evitar a decomposição térmica do pré-polímero), pode ser desejável uma temperatura de condensação de 40°C ou inferior. Como o MDI puro tem um ponto de fusão de 40°C, pode ser necessária uma temperatura de condensação mais elevada para prevenir a solidificação do MDI no condensador. O uso de um solvente permite a condensação a temperaturas mais baixas, por exemplo, a 30°C ou mais baixa. Portanto, o uso de um solvente torna possível a utilização de temperaturas de evaporação mais baixas, evitando assim a decomposição térmica do pré-polímero.

[0053] Quando são respeitadas as condições de separação recomendadas, a Publicação U.S. N.º 2003/0065124 revela que a mistura de pré-polímero pode conter menos de 0,1% em massa de solvente e 0,1 a 0,3% em massa de MDI após um passo, e o destilado pode sair limpo e permanecer transparente à temperatura ambiente. O destilado pode, então, ser reutilizado, para produzir mais pré-polímero. Níveis de MDI monomérico podem decrescer para menos de 0,1% em massa após duas ou três passagens.

[0054] Noutra modalidade, como indicado acima, misturas de dois ou mais pré-polímeros de poliuretano, por exemplo,

misturas de pré-polímero PCL, são misturadas para formar uma mistura de pré-polímero resultante com o nível de MDI livre pretendido de 2,0 a 5,0, e.g., de 2,5 a 4,0 ou de 2,75 a 3,5. Num aspecto, as misturas de dois pré-polímeros são misturadas de acordo com a seguinte equação:

$$(AX+BY)/(A+B)=Z$$

onde

A é a massa da mistura do primeiro pré-polímero,

B é a massa da mistura do segundo pré-polímero,

X é a concentração de MDI livre na mistura do primeiro pré-polímero,

Y é a concentração de MDI livre na mistura do segundo pré-polímero,

Z é a concentração de MDI livre resultante que, de acordo com a invenção, é de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo, de 2,5 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base no peso da mistura de pré-polímero, e.g., mistura de pré-polímero de PCL.

[0055] Quando são utilizados pré-polímeros adicionais, como C para a mistura de um terceiro pré-polímero ou D para a mistura de um quarto pré-polímero, etc., a equação acima pode ser expandida em conformidade. Por exemplo, quando são usadas misturas de três pré-polímeros, a equação é

$$(AX+BY+CW)/(A+B+C)=Z$$

onde C é a massa do terceiro pré-polímero e W é a concentração de MDI livre na mistura do terceiro pré-polímero. Quando são utilizadas misturas de quatro pré-polímeros, a equação é

$$(AX+BY+CW+DV)/(A+B+C+D)=Z$$

onde D é a massa do quarto pré-polímero e V é a concentração de MDI livre na mistura do quarto pré-

polímero. Misturas de pré-polímero adicionais expandirão a equação de uma forma similar.

[0056] Por exemplo, uma mistura de pré-polímero, e.g., uma mistura de pré-polímero de PCL, pode ter um teor de MDI livre que é superior a 2,0% em massa e a outra mistura de pré-polímero pode ter um teor de MDI livre inferior a 5,0% em massa. A mistura resultante de misturas de pré-polímero terá um teor de MDI livre de 2,0 a 5,0% em massa. Como outro exemplo, se a mistura de um primeiro pré-polímero que tenha um teor de MDI livre de 6,0% em massa é misturada numa razão de massa de 1:1 com uma mistura de um segundo pré-polímero que tenha um teor de MDI de 0,2% em massa, a mistura resultante terá um teor de MDI de cerca de 3,1% em massa. Misturas de pré-polímero adicionais (por exemplo, 3, 4 ou mais misturas de pré-polímero) podem ser misturadas com a primeira e segunda misturas e o nível resultante de MDI livre pode ser determinado de modo similar.

[0057] Em modalidades onde o teor de MDI livre é reduzido para menos de 2,0% em massa, por exemplo, para menos de 1,0% em massa e menos de 0,7% em massa, monómeros de MDI podem ser adicionados de volta à mistura de pré-polímero de poliuretano, e.g., uma mistura de pré-polímero de PCL, como acima descrito. Nesses processos, o teor de MDI livre é, preferivelmente, aumentado para um intervalo de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo, de 2,5 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base no peso da mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímeros de PCL. Utilizando um processo divulgado na Publicação U.S. N.º 2003/0065124, que reduz o teor de MDI livre para 0,1% em massa, uma quantidade suficiente de monómeros de MDI pode ser adicionada de volta.

[0058] Numa modalidade, a mistura de reacção compreende uma mistura de pré-polímero de poliuretano que tem um poliol poliéster ou poliéter, que pode ter um teor de MDI livre de 0,01 a 10% em massa, por exemplo, 0,5 a 7% em massa ou 2 a 5% em massa. O teor de MDI livre para misturas de pré-polímero de poliol de poliéster ou poliéter pode ser adicionado de volta, como acima descrito para misturas de pré-polímero de PCL.

Mistura de Pré-Elastómero

[0059] Uma vez formado e, preferivelmente, processado para reduzir a sua concentração de MDI livre, a mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL, é misturada com um extensor de cadeia, por exemplo, um extensor de cadeia diol ou amina, para formar uma mistura de pré-elastómero. A mistura de pré-elastómero pode ser aquecida sob condições eficazes para formar o elastómero de poliuretano. Numa modalidade, a razão molar da mistura de pré-polímero de poliuretano, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL, para o extensor de cadeia na mistura de reacção está no intervalo de 0,5:1 a 1,5:1, e.g., de 0,7:1 a 1,2:1 ou de 1,1:1 a 0,95:1. Elastómeros de poliuretano podem ser produzidos através da extensão das cadeias do pré-polímero com os extensores de cadeias, através de métodos conhecidos na arte. A temperatura utilizada para curar a mistura de reacção pode variar, mas, normalmente, será superior a 40°C, por exemplo, superior a 70°C ou superior a 90°C. Em termos de intervalos, a temperatura de cura é, opcionalmente, de 20°C a 160°C, e.g., de 90°C a 150°C. A reactividade e a temperatura de cura podem ser ajustadas com um catalizador, dependendo no extensor de cadeia utilizado.

[0060] Uma vantagem de usar MDA bloqueada com um sal como curativo é que, uma vez desbloqueada, o sal não precisa de ser separado do elastómero de poliuretano curado. Por outras palavras, as propriedades do elastómero não são, geralmente, afectadas pela presença do sal no elastómero.

[0061] Numa modalidade da invenção, o processo de cura da mistura de pré-elastómero pode ser feito utilizando uma técnica de arrefecimento. Uma técnica de arrefecimento envolve verter a mistura de pré-elastómero, que está a uma temperatura de cerca de 50°C ou menos num molde que está a uma temperatura de cerca de 50°C ou menos, *e.g.*, menos de 40°C ou menos de 30°C. Assim que o molde está cheio, a temperatura do forno é aumentada, por exemplo para uma temperatura de cerca de 120°C para libertar o extensor de cadeia e iniciar a cura. A taxa a que a temperatura do molde deve aumentar pode variar. Preferivelmente, a mistura de pré-polímero compreende MDI livre numa quantidade que varia de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo, de 2,3 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base no peso da mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL.

[0062] Desbloquear um complexo sal-MDA, como um Caytur, é um processo sensível e considera-se (sem ligação a qualquer ponto de vista teórico) que níveis mais altos de MDI livre inibem o desbloqueio. Portanto, as misturas de pré-polímero com um nível de MDI livre superior a 5% em massa podem ser adequadas para técnicas a quente, por exemplo, molde quente, mistura de pré-elastómero quente, e/ou inserções quentes, mas geralmente formam artigos duráveis de elevado desempenho usando a técnica de refrigeração. Uma vez atingida a temperatura de desbloqueio e o complexo sal-MDA tendo sido inibido de desbloquear, então o complexo sal-MDA

não será desbloqueado para produzir um elastómero com propriedades físicas adequadas, independentemente do tempo ou da temperatura da cura. Deve ser notado, contudo, que a inibição do desbloqueio pode curar para formar um polímero com propriedades físicas menos desejáveis. Geralmente, o complexo sal-MDA tem uma oportunidade para desbloquear e, se falhada, o produto resultante terá propriedades físicas inadequadas para aplicações de alto desempenho.

Grandes Artigos de Elastómero.

[0063] Tal como indicado acima, para pré-polímeros de TDI e de MDI, o diisocianato livre tem um efeito desactivante no desbloqueio da MDA. Misturas de pré-polímero com um teor de monómero diisocianato livre elevado e com um teor em NCO elevado, por exemplo de 6% a 20%, curam mais lentamente do que polímeros de teor mais baixo de monómero diisocianato e de NCO, por exemplo de 0,5% a 6%. Secções finas de artigos de elastómero, por exemplo de até 0,32 cm, curam geralmente sem dificuldade usando misturas de pré-polímeros com um teor elevado de NCO. Contudo, secções que tenham uma espessura tridimensional de 5,1 a 10,2 cm desenvolvem com frequência fissuras ou falhas durante a cura porque o centro do artigo de elastómero não aquece até à temperatura de desbloqueamento tão rapidamente como a secção exterior, utilizando misturas de pré-polímero com um teor elevado de NCO. Espessura tridimensional refere-se a uma região ou secção que têm a espessura recitada de cada uma das direcções x, y e z. Artigos maiores exibem também fissuras e cura incompleta quando formados a partir de misturas de pré-polímero com teor elevado de NCO.

[0064] Uma forma de superar, parcialmente, o efeito desactivante do isocianato livre é diminuir a temperatura

de cura. Em secções com uma espessura tridimensional de 5,1 a 10,2 cm, esta abordagem só agrava a temperatura e o diferencial da taxa de cura entre as bordas exteriores e o centro do artigo. Outra forma de superar parcialmente o efeito desactivador é utilizar um catalisador, como p. ex. gliceróis, ureias ou outros compostos populares, para reduzir a temperatura de desbloqueamento de um curativo bloqueado como Caytur™. A concentração do catalisador pode variar, por exemplo, de 0,01 a 5,0% em massa, e.g., de 0,25 a 0,75% em massa ou de 0,45 a 0,55% em massa, com base na massa total da resina.

[0065] Para misturas de pré-polímero da invenção, por exemplo, misturas de pré-polímero de PCL, foi inesperadamente descoberto que é possível formar um artigo de elastómero de grandes dimensões com uma espessura tridimensional superior a 10,2 cm, por exemplo superior a 38,1 cm, superior a 63,5 cm, superior a 127 cm ou superior a 254 cm. Em termos de intervalos, o artigo de grandes dimensões pode ter uma espessura tridimensional 10,2 a 493 cm, por exemplo, de 10,2 a 279 cm ou de 10,2 a 178 cm. Esses artigos de grandes dimensões podem ser formados usando a mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL, com um teor de MDI livre num intervalo de 2,0 a 5,0% em massa, por exemplo, de 2,5 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base no peso da mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL. A presente invenção pode também ser utilizada para preparar artigos que têm uma espessura tridimensional inferior a 10 cm. Dependendo da forma do molde utilizado para formar o elastómero, poderá existir uma ou mais secções com uma grande espessura tridimensional, por exemplo, superior a 10,2 cm, e uma ou mais secções inferiores a 10,2 cm. Esse molde adequado para

misturas de pré-polímero da invenção é descrito no Pedido de patente co-pendente U.S. N.º 12/036.939, de 25 de Fevereiro de 2008, intitulado "Non-Pneumatic Tire", que é aqui incorporado por referência na totalidade.

[0066] Para além da espessura tridimensional, essas misturas de pré-polímero, por exemplo, misturas de pré-polímero de PCL podem ser utilizadas para formar artigos de elastómeros de grandes dimensões que pesam de 225 kg a 7000 kg, por exemplo, de 900 kg a 4600 kg ou 2700 kg a 3700 kg. De preferência, o artigo elastomérico de grandes dimensões é formado numa etapa única de moldagem (em vez de uma pluralidade de etapas de moldagem) a partir de uma mistura de pré-elastómero que é um único lote. Foi agora descoberto que tais artigos de elastómero de grandes dimensões podem ser formados a partir de misturas de pré-elastómeros altamente estáveis com níveis de MDI livre que oferecem uma validade longa, permitindo, assim, que o molde seja enchido com a quantidade apropriada de mistura de pré-elastómeros antes da cura. Deve ser compreendido, claro, que as modalidades da invenção podem também ser utilizadas para produzir objectos pequenos que pesem menos de 225 kg.

[0067] Numa modalidade, o artigo de grandes dimensões é um pneu não pneumático como os descritos no Pedido de patente U.S. N.º 12/036.939, de 25 de Fevereiro de 2008, referido acima. Tais pneus não pneumáticos são adequados para veículos TT, e são de uso comum em terreno acidentado para a exploração mineira, escavação, construção, aplicações militares e outras aplicações industriais pesadas. Os veículos TT incluem, por exemplo, tractores, camiões, carregadoras, tractores de terraplanagem, escavadoras, etc., e podem ter pesos operacionais tão elevados como 380 a 460 toneladas. Estes veículos TT podem ser utilizados em

exploração mineira a céu aberto e em operações de exploração mineira subterrâneas, por exemplo, minas de ouro, minas de platina, minas de cobre, minas de carvão, etc. Os pneus usados por esses veículos podem ter um diâmetro externo que pode variar de 25 a 190 polegadas (64 cm a 483 cm), por exemplo, de 60 a 159 polegadas (152 cm a 404 cm) ou de 63 a 100 polegadas (160 cm a 254 cm) e um diâmetro interno que pode variar de 20 a 140 polegadas (51 cm a 56 cm), por exemplo, de 30 a 110 polegadas (76 cm a 279 cm) ou de 40 a 80 polegadas (102 cm a 203 cm). Os pneus podem suportar 9000 kg a 91000 kg por pneu (cerca de 20000 lbs a 200000 lbs por pneu), por exemplo, 18000 kg a 68000 kg por pneu ou 27200 kg a 45400 kg por pneu. Estes pneus podem suportar, também, tais pesos quando o veículo está em deslocação a velocidades de 5 a 100 km/h (cerca de 2 a 60 mph), por exemplo, 10 a 65 km/h ou 30 a 50 km/h. Estes pneus podem ter, também, uma duração de vida operacional, e.g., as horas que o pneu consegue andar com carga completa a toda a velocidade, para condições de exploração mineira de pelo menos 500 horas, por exemplo, pelo menos 750 horas ou, pelo menos, 1000 horas. Em termos de variações, a duração de vida operacional é de 500 a 15000 horas, por exemplo, 750 a 8000 horas ou 1000 a 3000 horas. Pneus com tais durações de vida operacionais são particularmente benéficos para veículos TT de exploração mineira.

[0068] Como indicado acima, é essencial fornecer um perfil de temperatura desejável para a mistura de elastômero para formar artigos duráveis, particularmente artigos de grande dimensão. Embora o calor do forno possa, eventualmente, penetrar o artigo se o artigo e o molde forem deixados no forno por um período de tempo suficientemente longo, um aquecimento prolongado no forno não é desejável devido à baixa condutividade térmica do poliuretano que, geralmente,

não oferece um perfil de temperatura desejável para curar as regiões interiores do molde. Considera-se que a natureza exotérmica do processo de cura empregue nos processos exemplificados da invenção propaga uma onda de temperatura elevada a partir do rebordo aquecido da mistura de pré-polímero, por exemplo uma mistura de pré-polímero PCL, do molde em direcção às regiões centrais no interior do molde. Esta onda de temperatura permite um aquecimento uniforme e acelerado, prevenindo ou eliminando desse modo a formação de fissuras ou a cura incompleta na região central do molde e resultando num artigo durável de alta *performance*. Ou seja, o aquecimento e o prosseguimento da desagregação deve ocorrer relativamente depressa na mistura de pré-elastómero, para providenciar as características de cura desejáveis. Se a mistura de pré-polímero for aquecida inadequadamente, por exemplo, lentamente, verificar-se-á++ uma desagregação por aquecimento, resultando numa cura incompleta. Considera-se que a natureza exotérmica do processo de cura da invenção facilita o processo de cura em artigos com secções transversais que tenham uma espessura tridimensional superior a 10,2 cm, por exemplo, superior a 25,4cm, superior a 63,5cm, superior a 127cm ou superior a 254cm, e com misturas de pré-polímero que tenham níveis de MDI livre desejáveis, por exemplo, MDI livre numa quantidade que varia de 2,0 a 5,0% em massa, de 2,5 a 4,0% em massa ou de 2,75 a 3,5% em massa, com base no peso da mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL.

[0069] Para além do perfil de temperatura desejada conferido pelas misturas de pré-elastómero utilizadas nos processos da invenção, os artigos de elastómero mais espessos e de maior dimensão são atribuíveis ao tempo de vida útil prolongada dessas misturas de pré-elastómero.

Modalidades da invenção têm um tempo de vida útil prolongado, por exemplo, um tempo de vida útil que permite à mistura de pré-elastómero manter-se sem cura a temperaturas que, de outro modo, iniciariam a cura. Como aqui utilizado, o termo "tempo de vida útil" refere-se ao período desde que a mistura de pré-polímero, por exemplo, uma mistura de pré-polímero de PCL, e o extensor de cadeia são misturados para formar a mistura de pré-elastómero, até que tal mistura atinja uma viscosidade no viscosímetro Brookfield de, pelo menos, 6000 centipoise (cPs) (milipascal/segundo). Este período de tempo é também, geralmente, chamado de "prazo de validade". Numa modalidade, a mistura de pré-elastómero tem um tempo de vida útil de 1 a 35 dias, a uma temperatura de 70°C, por exemplo de 5 a 35 dias, a uma temperatura de 70°C ou de 10 a 35 dias, a uma temperatura de 70°C. Deve ser entendido que a mistura de pré-elastómero pode ter um tempo de vida útil maior a temperaturas inferiores a 70°C. A temperaturas inferiores a 35°C, as misturas de pré-elastómero da invenção podem ter um tempo de vida útil de pelo menos 90 dias a pelo menos um ano. A temperaturas de 35°C a 50°C, a mistura de pré-elastómero pode ter um tempo de vida útil de pelo menos 30 dias a pelo menos 90 dias. A temperaturas de 50°C a 70°C, a mistura de pré-elastómero pode ter um tempo de vida útil de pelo menos 7 dias a pelo menos 60 dias.

[0070] Uma vantagem adicional dos tempos de vida úteis prolongados das misturas de pré-elastómero da invenção é que as misturas de pré-elastómero podem ser injectadas num molde de grandes dimensões, utilizando um sistema de injeção standard, sem que a mistura de pré-elastómero cure prematuramente. Uma cura prematura pode resultar em defeitos no elastómero final, por exemplo, bolhas ou fissuras, resultando em taxas de desperdício maiores. O

sistema de injeção pode requerer tempo adicional para encher moldes de grandes dimensões com uma quantidade suficiente de mistura de pré-elastómero, como pelo menos 8 horas, por exemplo, pelo menos 10 horas ou pelo menos 20 horas. Assim, tempos de vida útil que sejam superiores a esses tempos devem ser suficientes para encher moldes de grandes dimensões e são, geralmente, suficientes para os propósitos da presente invenção. Em alguns aspectos, os tempos de vida útil devem ser superiores ao tempo de vazamento, opcionalmente pelo menos 5%, pelo menos 10% ou pelo menos 15% superiores ao tempo de vazamento, a fim de dar tempo aos gases arrastados de se libertarem da mistura de pré-elastómero antes da cura. Além disso, pode demorar mais tempo a aquecer um molde de grandes dimensões, o que também necessitará de um tempo de vida útil maior. Por exemplo, um molde de grande dimensão capaz de suportar 900 kg de mistura de pré-elastómero pode demorar cerca de 12 horas a atingir uma temperatura de desagregação. Então, um tempo de vida útil que seja superior a 12 horas deve ser suficiente para os propósitos da presente invenção.

Propriedades do Elastómero

[0071] Numa modalidade, os elastómeros de poliuretano, por exemplo, elastómeros de poliuretano de PCL, da presente invenção têm, de preferência, propriedades superiores de resistência ao desgaste, resistência à ruptura e resistência à fadiga, quando comparados a elastómeros de poliuretano formados a partir de misturas de pré-polímero com níveis de MDI livre inferiores a 2,0% em massa ou superiores a 5,0% em massa, com base no peso das misturas de pré-polímero, por exemplo, misturas de pré-polímeros de PCL, presentes nas misturas de pré-elastómero. Em particular, os artigos de elastómero de poliuretano

formados a partir dessas misturas de pré-elastômero, exibem propriedades substancialmente semelhantes em toda a espessura do artigo de elastômero. As propriedades substancialmente semelhantes adequam-se particularmente bem a aplicações de pneus utilizadas nos veículos TT.

[0072] Numa modalidade, as propriedades físicas do artigo de poliuretano resultante podem ser melhoradas por um aquecimento pós-cura de 135°C a 160°C, por exemplo, de 140°C a 155°C ou de 140°C a 150°C. Tal aquecimento pós-cura para outros artigos de uretano, como aqueles formados a partir de pré-polímero de TDI e MOCA, produzem, geralmente, artigos com propriedades menos desejáveis.

[0073] Os elastômeros de poliuretano da presente invenção, por exemplo, podem ter uma percentagem de compressão remanescente de 10% a 32%, por exemplo, de 20% a 27% ou de 22% a 26%. Os poliuretanos personalizados podem ter uma resistência à ruptura de 150 a 450 libras por polegada linear (pli) (26,3 a 78,8 N/mm), por exemplo, de 250 a 450 pli (43,8 a 78,8 N/mm) ou de 300 a 450 pli (52,5 a 78,8 N/mm), de acordo com o procedimento ASTM D-1938. Os elastômeros de poliuretano podem ter uma resistência à tensão que vai desde 3500 psi a 7500 psi (25,5 Mpa a 54,6 Mpa), por exemplo, desde 4000 a 6000 psi (29,1 Mpa a 43,7 Mpa) ou desde 5000 a 5600 psi (36,4 Mpa a 40,8 Mpa). Os elastômeros de poliuretano podem ter um valor de rasgamento superior a 115 pli (20,1 N/mm), por exemplo, superior a 140 pli (24,5 N/mm) ou superior a 150 pli (26,3 N/mm), de acordo com o procedimento ASTM D-470.

Os elastômeros de poliuretano de uma modalidade da invenção podem ter um valor do teste de flexibilidade TEXUS começando com um corte de 2 mm, a 30% de mais de 10.000 ciclos por exemplo, mais de 20.000 ciclos ou mais de 30.000

ciclos, de acordo com o procedimento ASTM D3629-99. Os elastómeros de poliuretano de uma modalidade da invenção podem ter um valor de flexibilidade Texus começando com um corte de 2 mm, a 45% de mais de 1.500 ciclos por exemplo, mais de 2.000 ciclos ou mais de 2.500 ciclos, de acordo com o procedimento ASTM D3629-99. Tais elastómeros de poliuretano podem ter um valor de ressalto Bayshore de 52 a 99,9 por exemplo, de 55 a 95 ou de 58 a 90 de acordo com o procedimento ASTM D-2632. Tais elastómeros de poliuretano podem ter um valor de dureza Shore de 85A a 96A, por exemplo, de 90A a 95A ou de 91A a 95A de acordo com o procedimento ASTM 2240-00. Tais elastómeros de poliuretano podem ter uma abrasão de DNI de 5 a 31 mm³, por exemplo, de 5 a 25 mm³ ou de 5 a 20 mm³, de acordo com o procedimento ASTM D-5963. O elastómero de poliuretano pode ter uma tangente δ mínima a 30-160°C de 0,005 a 0,035, por exemplo, de 0,005 a 0,025 ou 0,005 a 0,020 e uma tangente δ a 30°C de 0,02 a 0,06, por exemplo, de 0,02 a 0,05 ou 0,02 a 0,04, uma tangente δ a 150°C de 0,005 a 0,035, por exemplo, de 0,005 a 0,025 ou 0,005 a 0,020. Os elastómeros de poliuretano podem ter propriedades dinâmicas caracterizadas por ter uma razão de módulos de armazenamento de $G'_{-30^{\circ}\text{C}}$ a $G'_{30^{\circ}\text{C}}$ variando de 1,0 a 2,5, por exemplo, de 1,5 a 2,4 ou de 1,75 a 2,3; ou propriedades dinâmicas caracterizadas por ter uma razão de módulos de armazenamento de $G'_{130^{\circ}\text{C}}$ a $G'_{30^{\circ}\text{C}}$ que é de 1,05 a 3, por exemplo, de 1,06 a 2,5 ou de 1,07 a 2,0. Numa modalidade, o elastómero de poliuretano tem pelo menos duas propriedades das acima mencionadas. Opcionalmente, o elastómero de poliuretano tem pelo menos duas propriedades das acima mencionadas.

[0074] Noutra modalidade, a invenção é um artigo de elastómero de poliuretano que tem um valor de teste de flexibilidade Texus de 30% de 34.000 ciclos e uma tangente

δ mínima a 30-160°C de 0,018. Opcionalmente, tais artigos, em adição ao valor do teste de flexibilidade Texus de 30% e uma tangente δ mínima a 30-160°C, também têm uma propriedade de resistência à ruptura de 150 a 450 pli, de acordo com o procedimento ASTM D-1938 e uma abrasão DIN de 5 a 31 mm³ de acordo com o procedimento ASTM D-5963. Ainda noutras modalidades, tais artigos podem ter uma ou mais propriedades indicadas acima.

[0075] Noutra modalidade da invenção, o artigo de elastómero de poliuretano tem um valor de flexibilidade Texus de 30% superior a 10.000 ciclos, de acordo com o procedimento ASTM D-3629-99 e uma resistência à ruptura de 150 a 450 pli de acordo com o procedimento ASTM D-1938.

[0076] Noutra modalidade da invenção, o artigo de elastómero de poliuretano tem um valor de flexibilidade Texus de 30% superior a 10.000 ciclos, de acordo com o procedimento ASTM D-3629-99 e uma abrasão DIN de 150 a 31 mm³, de acordo com o procedimento ASTM D-5963.

[0077] Numa modalidade, a invenção refere-se a um artigo de elastómero de poliuretano que tem uma tangente δ mínima a 30-160°C de 0,005 a 0,035, por exemplo, de 0,005 a 0,025 ou de 0,005 a 0,020, e uma resistência à ruptura de 50 a 450 pli, de acordo com o procedimento ASTM D-1938. Opcionalmente, essas modalidades podem ter uma ou mais das outras propriedades indicadas acima.

[0078] Numa modalidade, a invenção refere-se a um artigo de elastómero de poliuretano que tem uma tangente δ mínima a 30-160°C de 0,005 a 0,035, por exemplo, de 0,005 a 0,025 ou de 0,005 a 0,020, e uma abrasão DNI de 5 a 31 mm³, de acordo com o procedimento ASTM D-5963. Opcionalmente, essas

modalidades podem ter uma ou mais das outras propriedades indicadas acima.

[0079] Numa modalidade, a invenção refere-se no geral a um artigo de elastômero de poliuretano com uma resistência à ruptura de 150 a 450 pli de acordo com o procedimento ASTM D-1938 e uma abrasão DIN de 5 a 31 mm³ de acordo com o procedimento ASTM D-5963. Opcionalmente, tais modalidades podem ter uma ou mais das outras propriedades apontadas acima.

[0080] As modalidades acima descritas com propriedades variadas são consideradas de alto desempenho e, em particular, têm propriedades, como a fadiga, a dinâmica, o desgaste e a abrasão, que são caracterizadas pelo teste de flexibilidade Texus, tangente δ mínima a 30-160°C, ruptura Trouser e abrasão DIN.

[0081] Será agora descrito o teste utilizado para medir ou determinar as propriedades de tais artigos, feitos a partir de misturas de pré-polímero, por exemplo misturas de pré-polímero de PCL e extensores de cadeia acima referidos. Uma lista exemplificativa de propriedades mecânicas que podem ser consideradas para artigos destinados a tais aplicações de alta *performance* incluem, mas não se limitam a: Dureza Shore A, Resistência à Tracção, Teste de Flexibilidade Texus, Ruptura Trouser, Ressalto, Abrasão DIN, Razão de Módulos Dinâmicos e Tangente Delta. A maioria destes testes envolve normas ASTM e normas ASTM modificadas.

1. "Ruptura Trouser" (ASTM D-1938)

[0082] A força necessária para propagar um rasgão num filme de plástico e em folhas finas através de um método de

rasgão único é, frequentemente, caracterizado por um Teste de Ruptura Trouser de acordo com o procedimento ASTM D-1938, intitulado de "Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method" totalidade do qual está aqui incorporado por referência. Este método regista a resistência da propagação do rasgão de várias amostras de espessura comparável.

[0083] No procedimento do Teste de Trouser, são cortadas amostras em rectângulos de 25 mm por 75 mm. É feito um corte de 50 mm em direcção ao centro de cada amostra ficando uma amostra em forma de calças com duas pernas de igual tamanho. A amostra de teste pode ser condicionada pela temperatura e/ou pela humidade. Como exemplo, a amostra de teste pode ser mantida a uma humidade relativa de até 100%, *e.g.*, até uma humidade relativa de 75%, até uma humidade relativa de 50% ou até uma humidade relativa de 25%. Noutro exemplo, a amostra de teste pode ser mantida até 100°C, *e.g.*, pelo menos 75°C, pelo menos 50°C, pelo menos 25°C ou até pelo menos 0°C. A amostra de teste pode ser mantida à temperatura e/ou humidade ambiente, *e.g.*, de 23°C e 50% de humidade relativa.

[0084] Uma carga é então aplicada às pernas da amostra de teste. Numa modalidade exemplificativa, é utilizada uma máquina de teste universal Instron™ (5560 series) para aplicar a carga à amostra de teste. É anexada uma pinça da máquina de teste universal a uma perna e a outra pinça da máquina é anexada à outra perna. A máquina de teste universal puxa cada uma das pernas da amostra de teste em direcções opostas. A máquina mede a força, *F*, utilizada na amostra. Enquanto as pernas são afastadas uma da outra propaga-se um rasgão. O teste pode ser continuado até que o

rasgão se propague na polegada restante (25 mm) do comprimento da amostra. A máquina de teste universal mede a força utilizada na amostra, a taxa de separação das pinças e o tempo decorrido até o rasgão se propagar pela amostra, por exemplo, a amostra é partida em vários pedaços.

[0085] Os artigos de uma modalidade da invenção têm, de preferência, uma resistência à ruptura que vai de 150 a 450 pli (26,3 a 78,8 N/mm), e.g., de 250 a 450 pli (43,8 a 78,8 N/mm) ou de 300 a 450 pli (52,5 a 78,8 N/mm).

2. Resistência à Tracção (ASTM D412)

[0086] A resistência à tracção, o módulo de tracção e a percentagem de alongamento são geralmente caracterizadas através de um teste de quebra de tracção. O teste ASTM correspondente é designado de ASTM D412, intitulado de "Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-tension", sendo incorporado por referência neste documento na sua totalidade.

[0087] O teste envolve uma amostra que é cortada em forma de haltere usando as dimensões da matriz C (Die C) fornecidas pelo modelo ASTM D412, que são: A-25 mm, B-40 mm, C-115 mm, D-32 mm, D-E-13 mm, F-19 mm, G-14 mm, H-25 mm, L-33 mm, W-6 mm e Z-13 mm. A amostra de teste é basculada em lados opostos e uma carga é aplicada à mesma. Numa modalidade exemplar, é utilizada uma máquina de teste universal Instron para aplicar a carga à amostra de teste. A máquina puxa a amostra de teste em lados opostos, levando a amostra para direcções opostas. A máquina consegue medir a força F utilizada ao puxar a amostra, num procedimento de teste exemplar, a amostra é puxada até romper. A força necessária para a ruptura da amostra é a força de tracção

máxima da amostra. A medida de extensão, ΔL , sofrida pela amostra de teste pode ser, também, medida. A máquina universal de teste mede e grava os módulos de elasticidade e/ou a resistência à tracção.

[0088] Os artigos de uma modalidade da invenção têm, preferencialmente, uma resistência à tracção que vai de 3500 psi a 7500 psi (23,5 Mpa a 54,6 Mpa), por exemplo, de 4000 a 6000 psi (29,1 Mpa a 43,7 Mpa) ou de 5000 a 5600 psi (36,4 Mpa a 40,8 Mpa).

3. Flexibilidade Texus (ASTM D-3629)

[0089] A resistência à fadiga de um determinado material é caracterizada por um teste de flexibilidade TEXUS. Este teste mede o efeito do crescimento do corte em diferentes tensões, por exemplo, 30% ou 45%. O teste ASTM correspondente é designado ASTM D3629-99, intitulado "Standard Test Method for Rubber Property-Cut Growth Resistance", que é incorporado neste documento por referência. Nos testes de flexibilidade Texus, é formada uma concavidade, por exemplo, por molde ou corte, numa amostra de teste de, por exemplo, 0,08 polegadas (0,20 cm). Num procedimento de teste exemplar existem concavidades espessas, por exemplo de 0,188 polegadas (0,48 cm) e também existem concavidades finas, por exemplo, de 0,127 polegadas (0,35 cm). A concavidade é formada ou cortada numa posição em que se sabe que esta sofrerá uma dobra. A amostra ou amostras são, então, colocadas num aparelho de fixação de rodas. A amostra(s) de teste é condicionada a uma temperatura que pode chegar aos 100°C, por exemplo, pelo menos 70°C, pelo menos 50°C, pelo menos 25°C ou pelo menos 0°C. Num caso em particular, as amostras são condicionadas a uma temperatura de 70°C. O aparelho de fixação de rodas é

posicionado em relação a um fixador de cilindros para evitar a deflexão, de modo a que este provoque uma interferência com as amostras à medida que estas são seguradas pelo aparelho de rodas. Esta interferência causa uma deflexão de dobra à medida que o aparelho de rodas gira. Num procedimento de teste exemplar, a interferência causa uma tensão de 45% nas amostras espessas. Noutro procedimento de teste exemplar, a interferência causa uma tensão de 30% nas amostras espessas. O aparelho de rodas gira a cerca de 500 r.p.m. até ocorrer um número predeterminado de ciclos. Esta rotação provoca o crescimento dos cortes. No final do período de tempo predeterminado, o crescimento dos cortes é medido e registado. A rotação continua até o crescimento do corte atingir as 0,5 polegadas (1,27 cm). É registado o número de ciclos necessário para atingir 0,5 polegadas de crescimento do corte.

[0090] Os artigos de uma modalidade da invenção têm, de preferência, um valor de flexibilidade Texus a 30% de tensão superior a 10.000 ciclos, por exemplo, superior a 20.000 ciclos ou superior a 30.000 ciclos. Os artigos de uma modalidade da invenção têm, preferencialmente, um valor de flexibilidade de Texus de 45% de tensão maior que 1,500 ciclos, por exemplo, maior que 2,000 ciclos ou maior que 2,500 ciclos.

4. Ressalto ou Resiliência de Bayshore (ASTM D-2632)

[0091] A resiliência percentual de uma dada amostra é, frequentemente, caracterizada pelo ressalto ou resiliência de Bayshore, de acordo com o procedimento ASTM D-2632, intitulado "Standard Test Method for Rubber Property - Resilience by Vertical Rebound" que é incorporado por

referência neste documento na sua totalidade. Esta propriedade é uma função tanto da rigidez dinâmica, como do factor de perda (uma medida de desempenho do amortecimento) de um material.

[0092] O teste envolve uma peça lançadeira de metal que é largada sobre uma amostra. É medido o ponto de ressalto ou retrocesso mais alto da peça lançadeira. O valor registado é a percentagem da altura de queda que a peça lançadeira ricocheteia. Como exemplo específico, se a peça é largada de uma altura de 25 cm e ressalta para cima 5 cm, o ressalto seria de $5 \text{ cm} / 25 \text{ cm} = 20\%$.

[0093] Os artigos de uma modalidade da invenção têm valores de ressalto preferíveis superiores a 52 a 99,9, por exemplo, de 55 a 95 ou de 58 a 90.

5. Dureza Shore A (ASTM 2240-00)

[0094] A dureza dos artigos de poliuretano é uma característica importante para os artigos de poliuretano de alta *performance* de uma modalidade da presente invenção, de acordo com o procedimento ASTM D2240-00, intitulado, "Standard Test Method for Rubber Property Durometer Hardness", que é incorporado por referência neste documento na sua totalidade. De acordo com aspectos preferidos, a dureza é expressa em termos de dureza Shore, definida como a resistência à indentação permanente de um material, determinada por um durómetro como um durómetro HPSA fabricado por Albuquerque, Inc. ou um durómetro Shore, fabricado por Instron. Um durómetro determina um valor de dureza (usando a escala A) para uma dada amostra pressionando-a com um pé indentador. Se o pé indentador penetrar completamente a amostra, a leitura obtida é 0 e se

não ocorrer qualquer penetração é obtida uma leitura de 100. A leitura não tem dimensão. Para a presente invenção, o durómetro é calibrado de modo a dar um valor de dureza de 100 quando o indentador se desloca exactamente 0,1 polegadas (2,54 mm).

[0095] Os artigos de uma modalidade da invenção têm, de preferência, um valor de dureza Shore A superior a 85A, superior a 90A, superior a 95A ou superior a 97A. Em termos de intervalos, estes artigos têm, opcionalmente, um valor de dureza Shore A que varia de 85A a 96A, por exemplo, de 90A a 95A ou de 91A a 95A.

6. Abrasão DIN (ASTM D-5963)

[0096] O método da abrasão DIN é normalmente utilizado na Europa. A abrasão, resistência de uma amostra que é sujeita ao desgaste abrasivo/friccional em utilização, é geralmente caracterizada por um Teste de Abrasão DIN. O teste ASTM correspondente é designado ASTM D-5963 (DIN 53516), intitulado "Test Method for Rubber Property-Abrasion Resistance Rotary Drum Abrader" que é incorporado por referência neste documento na sua totalidade. Este método de teste mede a perda de volume ou de peso de uma amostra pela acção da abrasão, esfregando com um tipo específico de tecido.

[0097] As amostras têm uma forma cilíndrica, com um diâmetro de pelo menos 0,63 polegadas (1,6 cm) e uma espessura de pelo menos 0,25 polegadas (0,64 cm). O peso inicial da amostra é medido. O teste de abrasão pode ser conduzido num aparelho que tenha algo que segure a amostra e um cilindro rotativo onde é fixado um tecido abrasivo. A amostra é pressionada contra o cilindro rotativo com uma

força de pelo menos 10 N. O cilindro gira enquanto o tecido abrasivo está em contacto com a amostra, por um período de tempo predeterminado. Ao proceder-se desta forma, o tecido abrasivo desgasta uma parte da amostra. Após o período de tempo predeterminado de rotação do cilindro, a amostra é retirada e pesada. A diferença de peso é registada. A resistência à abrasão é calculada pela medida da perda de peso após o teste e comparando-a à amostra original. Os resultados são registados como perda de volume, geralmente em milímetros cúbicos (mm^3).

[0098] Os artigos de uma modalidade da invenção têm, preferencialmente, um valor de abrasão DIN inferior a 30 mm^3 , por exemplo, inferior a 25 mm^3 e inferior a 20 mm^3 . Em termos de intervalos, estes artigos têm, opcionalmente, um valor de Abrasão DIN de 5 a 31 mm^3 , e.g., de 5 a 25 mm^3 ou de 5 a 20 mm^3 .

7. Tangente Delta ($\tan \delta$)

[0099] Para obter valores de tangente δ , é utilizado um aparelho de medição reométrico, por exemplo, ARES-RDA™ fabricado pela TA Instructions. É preparada uma amostra com determinado tamanho e forma, por exemplo, um rectângulo. A amostra é, por exemplo, cortada em forma de rectângulo com as dimensões de 3,75 cm por 1,25 cm por 0,68 cm. A amostra é sujeita a uma pressão conhecida pelo aparelho reométrico. O módulo de armazenamento, G' , e o módulo de perda, G'' , são, então, calculados pelo aparelho para a amostra particular. O módulo de armazenamento G' , refere-se à porção de armazenamento da amostra. À medida que a amostra é deflectida e comprimida é-lhe aplicada energia. Enquanto é libertada, toda a energia armazenada é devolvida. O módulo de perda, G'' , refere-se à com a porção absorvida

pela amostra. À medida que a amostra é pressionada, a energia é absorvida por esta. A razão do módulo de perda, G'' , e do módulo de armazenamento, G' , é igual à da tangente δ .

[0100] Os valores da tangente δ podem ser representados em gráfico *versus* a temperatura. A temperatura a que ocorre a tangente delta mínima, por exemplo, onde a tangente δ extravasa, será a temperatura crítica, T_c . Num exemplo, a T_c vai de 30 a 160°C.

[0101] Os artigos de uma modalidade da invenção têm, preferivelmente, valores da tangente δ conforme apresentado na **Tabela 1**:

Tabela 1 - valores da tangente δ		
Temperatura	Intervalo amplo	Intervalo preferido
-30°C	0,02 a 0,06	0,02 a 0,05
0°C	--	--
30°C	0,005 a 0,045	0,01 a 0,04
50°C	0,005 a 0,035	0,01 a 0,03
70°C	0,005 a 0,035	0,01 a 0,03
130°C	0,005 a 0,035	0,01 a 0,03
150°C	0,005 a 0,035	0,005 a 0,025

[0102] Como apresentado na Tabela 1, os valores mínimos da tangente δ de 30°C a 160°C são de 0,005 a 0,035, por exemplo, de 0,005 a 0,025 ou 0,005 a 0,020. É amplamente aceite que uma tangente δ mínima pode indicar a temperatura crítica para um artigo.

[0103] Os módulos de armazenamento, G' , podem ser obtidos a várias temperaturas utilizando TA Ares RDA. Um intervalo

de temperaturas exemplar é -50°C a 200°C , por exemplo, 30°C a 180°C . Os valores de módulos de armazenamento a várias temperaturas podem ser comparados em razões, como $G'_{130^{\circ}\text{C}}/G'_{30^{\circ}\text{C}}$ ou $G'_{-30^{\circ}\text{C}}/G'_{30^{\circ}\text{C}}$. Os artigos de uma modalidade da invenção têm, preferivelmente, razões de $G'_{130^{\circ}\text{C}}/G'_{30^{\circ}\text{C}}$, variando de 1,05 a 3, por exemplo, de 1,06 a 2,5 ou de 1,07 a 2,0. Os artigos de uma modalidade da invenção têm, preferivelmente, razões $G'_{-30^{\circ}\text{C}}/G'_{30^{\circ}\text{C}}$ que variam de 1,0 a 2,5, por exemplo, de 1,5 a 2,4 ou de 1,75 a 2,3.

[0104] Os elastómeros de poliuretano da invenção podem ser utilizados em qualquer uma de uma variedade de aplicações finais. Por exemplo, os elastómeros podem ser utilizados em pneus não pneumáticos, rodas, peneiras de mineração, hidrociclones, lâminas de raspagem, sondas de inspecção de condutas e rolamentos. Em particular, os elastómeros de poliuretano da invenção são adequados de preferência à formação de pneus não pneumáticos e, em particular, pneus não pneumáticos para veículos TT. Os veículos todo-o-terreno, também conhecidos como veículos "fora de estrada", são usados, normalmente, na exploração mineira, escavação, construção, em aplicações militares, e noutras aplicações industriais pesadas, como acima discutido. Os veículos TT incluem, por exemplo, tractores, camiões, carregadoras, tractores de terraplanagem, escavadoras, etc. e podem ter pesos operacionais tão elevados como 380 a 460 toneladas.

[0105] As vantagens e características importantes da invenção serão mais claras nos exemplos que se seguem.

Exemplos

Exemplo 1

[0106] É formada uma mistura de pré-polímero que contém 50% de Adiprene LFM 2450 com 6% de MDI livre e 50% de Adiprene LFM 2400 com menos de 0,05% de MDI livre, como uma mistura homogênea. A mistura de pré-polímero tem um nível de 3% de MDI livre. A temperatura da mistura de pré-polímero é mantida de 70°C a 90°C. A mistura de pré-polímero é curada com Caytur 31, tendo uma estequiometria de 95% a uma temperatura de 115°C a 127°C. As propriedades deste elastômero de poliuretano estão demonstradas na Tabela 2.

Exemplo 2

[0107] Uma mistura de pré-polímero que contém 75% de Adiprene LFM 2400 com menos de 0,05% de MDI livre e 25% de Vibrathane 8030 com 12% de MDI livre, é formada como uma mistura homogênea. A mistura de pré-polímero tem um nível de MDI livre de 3%. A mistura de pré-polímero é curada com Caytur 31, tendo uma estequiometria de 95%. As propriedades deste elastômero de poliuretano são demonstradas na Tabela 2.

Exemplo comparativo A

[0108] Para comparar as propriedades do Exemplo 1 e 2, é formada uma mistura de pré-polímero comparativa que contém 30% de Adiprene LFM 2450 com 6% de MDI livre e 70% de Adiprene LFM 2400 com menos de 0,05% de MDI livre, como uma mistura homogênea. A mistura de pré-polímero tem um nível de MDI livre de 1,8%. A mistura de pré-polímero é curada com Caytur 31, tendo uma estequiometria de 95%. As propriedades deste elastômero de poliuretano comparativo são apresentadas na Tabela 2.

Exemplo Comparativo B

[0109] Outra mistura de pré-polímero comparativa que contém Adiprene LFM 2400 com menos de 0,05% de MDI livre é curada com Caytur 31, tendo uma estequiometria de 95%. As propriedades deste elastômero de poliuretano comparativo são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2				
Exemplo	1	2	A	B
% de MDI	3	3-4%	1,8	Inferior a 0,05%
Compressão remanescente (%)	24	26	26	32
Ruptura Trouser (pli)	289	337	235	140
Rasgamento (pli)	165	159	167	113
Flexibilidade Texus*				
30% (ciclos)	11.000	34.000	7.000	700
45% (ciclos)	2.500	10.000	1.400	200
Queda e ressalto de bola	57	59	57	58
Dureza Shore A	95	94	94	93
T _c - Temperatura crítica	140°C	150°C	150°C	150°C
Tangente Δ (T _c)	0,0175	0,018	0,0178	0,0177
Tangente Δ (30°C)	0,0365	0,042	0,039	0,039
*Começou com um corte de 2 mm de largura.				

[0110] Como apresentado na Tabela 2, os Exemplos 1-2, mostram uma flexibilidade Texus significativamente melhorada, mantendo valores de dureza, ressalto e Tangente Δ semelhantes, quando comparados com os Exemplos Comparativos A e B.

Exemplo 3

[0111] O pré-polímero Adiprene™ LFM 2450 (com um teor de MDI livre de cerca de 3-4%) é misturado com Caytur™ 31, com um teor de MDA livre de 0-0,5% utilizando uma mistura de máquina. As condições de processamento estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3	
Condição	Valor
Temperatura	
Pré-polímero (Adiprene 2450)	90°C
Curativo (Caytur 31)	25°
Estequiometria (% Teoria)	95%
phh Caytur (NCO=4,5, E.W.=230)	23,4
Temperatura do molde	115°C-125°C
Validade*, minutos	<10 min
Tempo de retirada do molde	10-20 min @ 115°C-125°C
Pós-cura	16 horas @ 115°C
*Tempo até 100 poise, cavidade de 350 g	

[0112] As propriedades do artigo de poliuretano produzido no Exemplo 3 são comparadas com as propriedades de Vulkollan™ 27, fabricado por Vulkoprin NV, Bélgica, na Tabela 4. Os valores da tangente δ são comparados na FIGURA.

Tabela 4			
Propriedade	ASTM	Exemplo 3	Vulkollan 27
Resistência à ruptura	D-1938	340 pli (59,5 N/mm)	190 pli (33,3 N/mm)
Resistência à tracção	D-412	1400 psi (9,6 MPa)	1320 psi (9,1 MPa)
Valor de flexibilidade Texus @ 30%	D-3629-99	11.300	--
Valor de flexibilidade Texus @ 45%	D-3629-99	3.000	--
Ressalto	D-2632	59	51
Dureza Shore A	2240-00	93A-95A	93A-96A
Abrasão DIN	D-5963	14 mm ³	36 mm ³
Tangente δ			
30°C		0,037	0,046
Mínima a 30-160°C		0,018	0,043
150°C		0,018	0,045
Propriedades dinâmicas			
Razão G'-30 a G'30		3	4
Razão G'30 a G'130		1	5

Exemplo 4

[0113] O pré-polímero Adiprene™ LFM 2450 (com um teor de MDI livre de cerca de 3-4%) é misturado com Caytur™ 31, com um teor de MDA livre de 0-0,5%, de acordo com a relação estequiométrica apresentada na Tabela 5, utilizando uma mistura de máquina. As condições de processamento são semelhantes às do Exemplo 3. Na Tabela 5 são comparadas várias séries de repetições.

Tabela 5							
Ensaio	a	b	c	d	E	f	g
Estequiometria	90%	95%	100%	105%	110%	115%	120%
<u>Esforço/tensão</u>							
Mod. 10% (psi)	550	555	543	542	544	539	518
Mod. 25% (psi)	809	822	810	806	813	815	777
Mod. 50% (psi)	1105	1122	1117	1111	1116	1136	1082
Mod. 100% (psi)	1382	1400	1397	1366	1353	1373	1295
Mod. 200% (psi)	1608	1638	1615	1524	1485	1442	1297
Mod. 300% (psi)	2006	2055	2005	1768	1662	1530	1262
Mod. 400% (psi)	2997	3109	2988	2260	1954	1673	N/A
Mod. 500% (psi)				3307	2448	1875	N/A
Tensão (psi)	5829	5688	5614	4662	3582	2093	1307
Alongamento (%)	484	482	489	551	605	593	299
<u>Ruptura</u>							
Rasgamento (lbf/in)	158	123	118	157	152		

Ruptura Trouser (lbf/in)	242	164	154	244	242		
Compressão remanescente	23	24	25	32	38	40	Desinte grado
Método B							
<u>Dinâmica</u>							
Tangente Delta 30°C	0.04 0	0.04 0	0.04 9	0.05 1	0.04 6	0.05 2	
Tangente Delta T _c	0.02 7	0.02 8	0.03 2	0.03 3	0.03 2	0.03 8	
Temp. crítica (T _c)	130	130	130	120	110	110	
<u>Flexibilidade Texus (ciclos p/falha 1/2 pol.)</u>							
18% Tensão		17.3 00	265. 000	148. 000	18.0 00		
30% Tensão		11.3 00	96.0 00	16.0 00	2.00 0		
45% Tensão		3.00 0	20.0 00	2.00 0	2.00 0		

Exemplo 5

[0114] O pré-polímero Adiprene™ LFM 2450 (com um teor de MDI livre de cerca de 3-4%) é misturado com Caytur™ 31, com um teor de MDA livre de 0-0,5% e as propriedades são avaliadas através da espessura do artigo. Na Tabela 6 são comparadas várias séries de repetições.

[0115] No controlo, foram avaliados um molde e uma folha de teste ASTM standard. Nas repetições m e n foi utilizado a mesma peça fundida em forma de balde de 19 litros. O ensaio m avaliou as propriedades físicas na superfície superior (livre) do artigo e o ensaio n avaliou as propriedades físicas no centro do artigo. O artigo para as repetições m e n pesava 15 Kg. O balde de 19 litros tem 28 cm de diâmetro e 28 cm de altura. A secção central mede, aproximadamente, 14 cm a partir do lado e do cimo.

[0116] A repetição o é um vazamento de 4 barris que formou um artigo de 907 Kg. O Adiprene™ LFM 2450 e o Caytur™ 31-DA são vertidos para dentro de um molde de metal com inserções tubulares metálicas. A mistura de pré-polímero foi fundida a 70°C e descarregada num tanque de mistura, arrefecida a 50°C e desgaseificada. O Caytur™ 31-DA foi adicionado ao tanque de mistura à temperatura ambiente, misturado e desgaseificado. A mistura estava aproximadamente a 45°C durante o vazamento. O molde estava aquecido a 50°C, embora tenha arrefecido durante o longo vazamento de 1 hora. O molde foi colocado num forno a 120°C. O molde e a mistura de pré-elastómero foram lentamente aquecidos até atingir a temperatura de desagregação. A mistura foi deixada curar durante 6-8 horas e foi retirada do molde no dia seguinte. A pós-cura foi obtida deixando a peça no molde durante a noite a 120°C. O molde foi removido usando dois pequenos papéis com adesivo que foram inseridos no molde antes da cura. O artigo de 907 Kg revelou uma adesão notável a esses papéis quando removido do molde.

[0117] A repetição p é da secção central de uma peça fundida em forma de balde de 19 litros com as dimensões acima descritas. O artigo para o ensaio p pesava 15 kg.

Tabela 6					
Ensaio	Control o	m	n	o	p
Tamanho	Placa ASTM 0,05 Kg	19 litro s 15 kg	19 litros 15 kg	4 barris 907 kg	19 litros 15 kg
<u>Esforço/tensão</u> <u>o</u>					
Mod. 10% (psi)	555	490	504	535	549
Mod. 25% (psi)	822	795	775	820	835
Mod. 50% (psi)	1122	1109	1076	1130	1143
Mod. 100% (psi)	1400	1421	1383	1437	1407
Mod. 200% (psi)	1638	1699	154	1751	1600
Mod. 300% (psi)	2055	2090	2043	2227	1870
Mod. 400% (psi)	3109	3005	2948	3497	2448
Mod. 500% (psi)	N/A	N/A	N/A	N/A	4600
Tensão (psi)	5688	5301	5701	4959	5193
Alongamento (%)	482	478	481	445	519
<u>Ruptura</u>					
Rasgamento (lbf/in)	158.4	123	118	156. 9	152
Ruptura	241.6	164	154	244	242

Trouser (lbf/in)					
<u>Ressalto</u>	57	52	52	51	52
Compressão remanescente	23.6	23.2	20.9	24.6	22.5
<u>Método B</u>					
<u>Abrasão DIN</u>	30.1	30.6	26.5	28.8	29.2
<u>Dinâmica</u>					
Tangente Delta -50°C	0.230	0.230	0.24 0	0.21 0	0.250
Tangente Delta 30°C	0.045	0.042	0.04 2	0.04 7	0.046
Tangente Delta T _c	0.026	0.024	0.02 2	0.02 8	0.029
Temp. crítica (T _c)	120	140	150	130	140

[0118] Como apresentado na Tabela 6, parece ser pouca a diferença do centro à margem da peça fundida ao comparar as repetições m e n. Isto indica que o artigo foi curado em toda a sua espessura e tem propriedades físicas substancialmente uniformes.

[0119] Tendo em vista as muitas alterações e modificações que podem ser efectuadas sem afastamento dos princípios subjacentes à invenção, deve ser feita referência às reivindicações em anexo para uma compreensão do âmbito da protecção a ser conferida à invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Um artigo de elastómero de poliuretano com pelo menos duas das seguintes propriedades:

um valor de flexibilidade Texus a 30% superior a 10.000 ciclos de acordo com o procedimento ASTM D-3629-99;

uma tangente δ mínima a 30-160°C de 0,010 a 0,025;

uma propriedade de resistência à ruptura de 26,5 a 78,8 N/mm, de acordo com o procedimento ASTM D-1938;

e

uma abrasão DIN de 5 a 31 mm³, de acordo com o procedimento ASTM D-5963.

2. O artigo de elastómero de poliuretano da reivindicação 1, em que o artigo de elastómero de poliuretano é formado a partir de uma mistura de pré-elastómero que compreende uma mistura de pré-polímero e um extensor de cadeia e em que, de preferência, a mistura de pré-polímero é a mistura de reacção de um poliol e diisocianato de difenilmetano, em que o poliol é seleccionado do grupo constituído por um poliéster, um poliéter e uma policaprolactona e o extensor de cadeia é, de preferência, seleccionado do grupo constituído por 1,4-butanodiol; 1,3-propanodiol; etilenoglicol; 1,6-hexanodiol; éter de hidroquinona-bis-hidroxietil; éter di(beta-hidroxietil) do resorcinol; éter di(betahidroxipropil) do resorcinol; 1,4-ciclohexano dimetanol; um triol alifático; um tetrol alifático; 4,4'-metileno-bis(2-cloroanilina); 4,4'-metileno-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina); dietiltoluenodiamina; t-butiltoluenodiamina; dimetiltio-toluenodiamina; trimetilenoglicol-di-p-aminobenzoato; metileno-bis-ortocloroanilina, metileno-bis-dietilanilina; metilenodianilina; e o complexo sal-metilenodianilina, mais

preferivelmente o extensor de cadeia inclui um complexo metilenodianilina-cloreto de sódio.

3. O artigo de elastômero de poliuretano da reivindicação 2, em que a mistura pré-elastômero tem um tempo de vida útil de 1 a 35 dias a uma temperatura de 70°C.

4. O artigo de elastômero de poliuretano da reivindicação 2, em que a mistura de pré-polímero inclui 2,0% em massa a 5,0% em massa de diisocianato de difenilmetano livre.

5. O artigo de elastômero de poliuretano da reivindicação 1, em que o artigo pesa de 225 kg a 7.000 kg e tem uma espessura tridimensional de 10,2 cm a 493 cm.

6. O artigo de elastômero de poliuretano da reivindicação 1, em que o artigo é um pneu não pneumático que é de preferência capaz de suportar 9.000 kg a 91.000 kg.

7. O artigo de elastômero da reivindicação 1, em que o artigo de elastômero de poliuretano tem uma percentagem de compressão remanescente de 10% a 32%.

8. O artigo de elastômero da reivindicação 1, em que o artigo de elastômero de poliuretano tem um valor de rasgamento superior a 20,1 N/mm de acordo com o procedimento ASTM D-470.

9. O artigo de elastômero da reivindicação 1, em que o artigo de elastômero de poliuretano tem um valor de flexibilidade Texus a 45% superior a 1.500 ciclos, de acordo com o procedimento ASTM D-339-99.

10. O artigo de elastômero da reivindicação 1, em que o artigo de elastômero de poliuretano tem um valor de ressalto de 52 a 99,9, de acordo com o procedimento ASTM D-2632.

11. O artigo de elastômero da reivindicação 1, em que o artigo de elastômero de poliuretano tem um valor de dureza Shore de 85A a 96A, de acordo com o procedimento ASTM 2240-00.

12. O artigo de elastômero da reivindicação 1, com propriedades dinâmicas que se **caracterizam por** ter uma razão $G'_{30^{\circ}\text{C}}$ a $G'_{-30^{\circ}\text{C}}$ de 1,0 a 2,5.

13. Um processo para produzir um elastômero de poliuretano de acordo com as reivindicações 1-12, incluindo:

fornecer uma mistura de pré-polímero que compreende um pré-polímero de policaprolactona e um diisocianato de difenilmetano, em que a mistura de pré-polímero inclui diisocianato de difenilmetano numa quantidade de 2,0% em massa a 5,0% em massa;

misturar a mistura de pré-polímero com um extensor de cadeia para formar uma mistura de pré-elastômero; e curar a mistura de pré-elastômero para formar o elastômero de poliuretano;

opcionalmente, sujeitar a mistura de pré-elastômero curado a um aquecimento pós-cura de 135°C a 16°C.

14. O processo da reivindicação 13, compreendendo ainda remover pelo menos algum do diisocianato de difenilmetano livre da mistura de pré-polímero que forma a mistura de pré-elastômero.

15. Um processo para produzir um elastómero de poliuretano que compreende:

misturar uma primeira mistura de pré-polímero de massa A e uma segunda mistura de pré-polímero de massa B, a referida primeira mistura de pré-polímero incluindo uma primeira policaprolactona tendo de preferência um peso molecular de 200 a 6000, e X% em massa de diisocianato de difenilmetano livre, e a referida segunda mistura de pré-polímero incluindo uma segunda policaprolactona tendo de preferência um peso molecular de 200 a 6000, e Y% em massa de diisocianato de difenilmetano livre, e em que A, B, X e Y são seleccionados de forma a que $(AX+BY)/(A+B)$ seja de 2,0 a 5,0;

e curar a primeira e a segunda misturas de pré-polímero com um extensor de cadeia para formar o referido elastómero de poliuretano.

RESUMO

Artigos de elastômero de poliuretano formados a partir de misturas de pré-polímero

Artigos de elastômero de poliuretano formados a partir de misturas de pré-polímero com teor de difenilmetano diisocianato (MDI) livre de 2,0 a 5,0% em massa, com base no peso da mistura de pré-polímero. As misturas de pré-polímero compreendem um pré-polímero de poliéster, poliéter ou policaprolactona (PCL) e MDI. Os artigos de elastômero de poliuretano são formados através da cura da mistura de pré-polímeros com um extensor de cadeia, como um curativo que compreende um complexo de metilenodianilina-cloreto de sódio. Os artigos têm boas propriedades físicas, podendo pesar mais de 225 kg, e têm uma espessura tridimensional superior a 10,2 cm.

FIGURE

Hysteresis Comparison (Tan delta)