



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112016016536-5 B1**



**(22) Data do Depósito: 16/01/2015**

**(45) Data de Concessão: 16/08/2022**

**(54) Título:** MÉTODOS PARA USAR POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS EM MODELAGEM DE DEPOSIÇÃO FUNDIDA E ARTIGOS DESTES

**(51) Int.Cl.:** C08L 75/06; B29C 67/00; C08L 75/08.

**(30) Prioridade Unionista:** 17/01/2014 US 61/928,429.

**(73) Titular(es):** LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC..

**(72) Inventor(es):** JONH M. COX; JOSEPH J. VONTORCIK JR.; EDWARD W. AULT.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2015011687 de 16/01/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/109141 de 23/07/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 15/07/2016

**(57) Resumo:** MÉTODOS PARA USAR POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS EM MODELAGEM DE DEPOSIÇÃO FUNDIDA E SISTEMAS E ARTIGOS DOS MESMOS. A presente invenção refere-se a sistemas e métodos para fabricação de forma livre sólida, especialmente modelagem por deposição e fusão, bem como vários artigos feitos usando o mesmo, em que os sistemas e métodos utilizam certos poliuretanos termoplásticos, que são particularmente adequados para tal processamento. Os poliuretanos termoplásticos úteis são derivados a partir de (a) um componente de poliisocianato, (b) um componente de poliol, e (c) um componente extensor de cadeia opcional em que o poliuretano termoplástico resultante tem uma temperatura de cristalização acima de 80°C e mantém mais do que 20% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100°C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20°C.

**MÉTODOS PARA USAR POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS EM MODELAGEM  
DE DEPOSIÇÃO FUNDIDA E ARTIGOS DESTES"**

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se a sistemas e métodos para fabricação de um sólido de forma livre, especialmente modelagem por deposição em fusão, bem como vários artigos feitos usando o mesmo, em que os sistemas e métodos utilizam certos poliuretanos termoplásticos, que são particularmente adequados para tal processamento. Os poliuretanos termoplásticos úteis são derivados a partir de (a) um componente de poliisocianato, (b) um componente de poliol, e (c) um componente extensor de cadeia opcional em que o poliuretano termoplástico resultante tem uma temperatura de cristalinização acima de 80 °C e mantém mais do que 20% de seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C.

FUNDAMENTOS

[0002] A presente invenção refere-se a fabricação de um sólido de forma livre e, mais particularmente, a deposição de fundida modelagem, utilizando certos poliuretanos termoplásticos.

[0003] Fabricação de um sólido de forma livre (SFF) é uma tecnologia que permite a fabricação de estruturas em forma arbitrariamente diretamente de dados de computador através de etapas de formação aditivas. A operação básica do sistema de qualquer SFF consiste em cortar um modelo de computador tridimensional em seções transversais finas, traduzindo o resultado em dados de posição em duas dimensões e que alimenta os dados para controlar equipamento que fabrica uma estrutura tridimensional de uma maneira de camada sensível.

[0004] Fabricação de um sólido de forma livre

implica em muitas abordagens diferentes para o processo de fabricação, incluindo a impressão tridimensional, fusão de feixe de elétron, estereolitografia, sinterização seletiva a laser, fabricação de objeto laminado, modelagem de deposição fundida e outros.

[0005] Nos processos de impressão tridimensional, por exemplo, um material de construção é dispensado a partir de uma cabeça de distribuição que tem um conjunto de bocais para depositar camadas sobre uma estrutura de suporte. Dependendo do material de construção, as camadas podem então ser curadas ou solidificadas utilizando um dispositivo adequado. O material de construção pode incluir material de modelagem, que constitui o objeto, e material de apoio, que suporta o objeto como ele está sendo construído.

[0006] Fabricação de um sólido de forma livre é tipicamente usada em campos relacionados ao desenho onde ele é usado para visualização, demonstração e prototipagem mecânica. Assim, SFF facilita a rápida fabricação de protótipos funcionando com o mínimo de investimento em ferramentas e mão de obra. Tal prototipagem rápida encurta o ciclo de desenvolvimento do produto e melhora o processo de projeto, fornecendo retorno rápido e eficaz para o projetista. SFF também pode ser usado para uma rápida fabricação de peças não-funcionais, por exemplo, com a finalidade de avaliar vários aspectos de um desenho, como a estética, o ajuste, a montagem e similares. Além disso, as técnicas de SFF tendo sido provadas como sendo úteis nos campos da medicina, onde os resultados esperados são modelados antes de realizar os procedimentos. Reconhece-se que muitas outras áreas podem se beneficiar da tecnologia de prototipagem rápida, incluindo, sem limitação, as áreas de arquitetura, odontologia e cirurgia plástica, onde a visualização de um projeto e/ou função particular é útil.

[0007] Há um interesse crescente por esta forma de fabricação. Muitos materiais têm sido considerados para uso em tais sistemas e métodos que utilizam a mesma, no entanto, os poliuretanos termoplásticos têm provado serem difíceis de utilizar nestes sistemas e métodos. Isto é devido, pelo menos em parte ao fato de que a flexibilidade dos materiais TPU pode tornar-se um desafio para forçar o material através da câmara de fusão de equipamento de processamento de FDM. A baixa taxa de cristalinização de TPU também pode torná-lo difícil de manter tolerâncias, ao estabelecer o fluxo de material fundido para as peças que estão sendo construídas. Além disso, a ampla faixa de fusão de materiais TPU pode tornar o controle de viscosidade um pouco desafiador.

[0008] Dada a combinação atraente de propriedades que poliuretanos termoplásticos podem oferecer, e a ampla variedade de artigos feitos utilizando meios mais convencionais de fabricação, há uma necessidade crescente de identificar e/ou desenvolver poliuretanos termoplásticos bem adequados para fabricação de um sólido de forma livre, e modelagem por deposição fundida em particular.

#### RESUMO

[0009] A tecnologia divulgada proporciona um sistema para a fabricação de um sólido de forma livre de um objeto tridimensional, que compreende: um aparelho de fabricação de um sólido de forma livre que deposita pequenas contas de materiais de construção de uma maneira controlada; em que o referido material de construção compreende um poliuretano termoplástico derivado de (a) um componente de poliisocianato, (b) um componente de poliol, e (c) um componente extensor de cadeia opcional; em que o poliuretano termoplástico resultante tem uma temperatura de cristalinização acima de 80 °C; e em que o poliuretano termoplástico resultante retém mais do que 20% do seu módulo

de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C.

[0010] A tecnologia divulgada proporciona também um método de fabricação de um objeto tridimensional, que compreende o passo de: (i) que opera um sistema de fabricação de um sólido de forma livre de um objeto; em que o referido sistema compreende um aparelho de fabricação de um sólido de forma livre que deposita pequenas contas de materiais de construção de uma maneira controlada; de modo a formar o objeto tridimensional; em que o referido material de construção compreende um poliuretano termoplástico derivado de (a) um componente de poliisocianato, (b) um componente de poliol, e (c) um componente extensor de cadeia opcional; em que o poliuretano termoplástico resultante tem uma temperatura de cristalinização acima de 80 °C; e em que o poliuretano termoplástico resultante retém mais do que 20% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C. Qualquer do poliuretano termoplástico aqui descrito pode ser utilizado nos métodos descritos.

[0011] A tecnologia divulgada também proporciona um artigo de fabricação, fabricado por um sistema de fabricação de um sólido de forma livre de um objeto, que compreende: um aparelho de fabricação de um sólido de forma livre que deposita pequenas contas de materiais de construção de uma maneira controlada; em que o referido material de construção compreende um poliuretano termoplástico derivado de (a) um componente de poliisocianato, (b) um componente de poliol, e (c) um componente extensor de cadeia opcional; em que o poliuretano termoplástico resultante tem uma temperatura de cristalinização acima de 80 °C; e em que o poliuretano termoplástico resultante retém mais do que 20% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em

relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C. Qualquer do poliuretano termoplástico aqui descrito pode ser utilizado para preparar os artigos descritos.

[0012] Em algumas modalidades dos sistemas ou métodos aqui descritos ou artigos, o poliuretano termoplástico tem uma temperatura de cristalinização superior a 100, 105, 110, ou mesmo maior do que 115 °C, ou mesmo de cerca de 117 °C. Em algumas modalidades, a temperatura de cristalinização não é superior a 200, 150, ou mesmo 120 °C.

[0013] Em algumas modalidades dos sistemas ou métodos aqui descritos ou artigos, o poliuretano termoplástico retém mais do que 50% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 50 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C; retém mais do que 42% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 50 °C; retém mais do que 20%) do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 150 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 120 °C; ou qualquer combinação dos mesmos.

[0014] Em algumas modalidades dos sistemas ou métodos aqui descritos ou artigos, o poliuretano termoplástico retém mais do que 60% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 50 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C; retém mais do que 30% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C; ou qualquer combinação dos mesmos.

[0015] Em algumas modalidades dos sistemas ou métodos aqui descritos ou artigos, o poliuretano termoplástico retém mais do que 45% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu

módulo de armazenamento de cisalhamento a 50 °C; retém mais do que 70% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 120 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C; retém mais do que 5% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 105 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C; ou qualquer combinação dos mesmos.

[0016] A tecnologia divulgada também fornece os sistemas descritos ou métodos aqui descritos ou artigos, em que o aparelho de fabricação de um sólido de forma livre compreende (a) uma pluralidade de cabeças de distribuição; (b) um aparelho de fornecimento de material de construção configurado para fornecer uma pluralidade de materiais de construção para o referido aparelho de fabricação; e (c) uma unidade de controle configurada para controlar o referido aparelho de fabricação e o referido aparelho de fornecimento de material de construção, com base em um modo de operação selecionado a partir de uma pluralidade de modos de funcionamento pré-determinados.

[0017] O aparelho de fabricação de um sólido de forma livre pode compreender e/ou ser descrito como a impressão tridimensional, fusão do feixe de elétrons, estereolitografia, sinterização seletiva por laser, fabricação de objeto laminado, modelagem por fusão e deposição, ou alguma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o aparelho de fabricação de um sólido de forma livre pode compreender e/ou ser descrito como a impressão tridimensional, fusão do feixe de elétrons, estereolitografia, fabricação objeto laminado, modelagem por fusão e deposição, ou alguma combinação dos mesmos. Em algumas dessas modalidades, o aparelho de fabricação de um sólido de forma livre pode excluir a sinterização seletiva por laser.

[0018] O aparelho de fabricação de um sólido de forma livre pode compreender um aparelho de modelagem por deposição em fusão (FDM), que também pode ser referido como um aparelho de fabricação de filamentos fundidos (FFF).

[0019] A tecnologia divulgada proporciona o sistema descrito ou método ou do artigo em que o poliuretano termoplástico é caracterizado pelo fato de a razão molar do extensor de cadeia com o poliol utilizada para preparar o poliuretano termoplástico (e/ou presentes no poliuretano termoplástico) é maior do que 1,5. Em outras modalidades, a proporção é superior a 2,0, ou mesmo maior do que 3,5, 3,6, 3,7, ou mesmo maior do que 3,8.

[0020] A tecnologia divulgada proporciona para o sistema ou método descrito ou do artigo em que o poliuretano termoplástico é caracterizado pelo fato de o poliol tem um peso molecular médio numérico de pelo menos 900. Em algumas modalidades, o poliol pode ter um peso molecular de pelo menos 900, pelo menos, 1, 000, pelo menos 1500, pelo menos 1750, ou mesmo cerca de 2,000. Em algumas modalidades, o poliol pode ter um peso molecular de não mais do que 5000, 4000, 3000, ou mesmo 2500 ou 2000.

[0021] A tecnologia divulgada proporciona para o sistema ou método descrito ou do artigo em que o poliuretano termoplástico é caracterizado pelo fato de o componente de poli-isocianato compreende um diisocianato aromático, por exemplo, 4,4'-metilenobis(fenilisocianato).

[0022] A tecnologia divulgada proporciona para o sistema ou método descrito ou do artigo em que o poliuretano termoplástico é caracterizado pelo fato do componente poliol compreender um poliol de poliéter, um poliéster-poliol, ou uma combinação dos mesmos. Os exemplos úteis incluem poli(éter de tetrametileno glicol), poli(adipato de butileno), ou uma combinação dos mesmos.

[0023] A tecnologia divulgada proporciona o sistema ou método descrito ou do artigo em que o poliuretano termoplástico é caracterizado pelo fato de o componente extensor de cadeia compreender um diol de alquíleno linear, por exemplo, 1,4-butanodiol.

[0024] A tecnologia divulgada proporciona para o sistema descrito ou método ou do artigo em que o poliuretano termoplástico é caracterizado por o poliuretano termoplástico compreender ainda um ou mais corantes, anti-oxidantes (incluindo compostos fenólicos, fosfitos, tioésteres, e/ou aminas), antiozonantes, estabilizadores, cargas inertes, lubrificantes, inibidores, estabilizadores de hidrólise, estabilizadores de luz, estabilizadores de luz de aminas impedidas, benzotriazol absorvedor de UV, estabilizadores de calor, estabilizadores para evitar a descoloração, corantes, pigmentos, cargas inorgânicas e orgânicas, agentes de reforço, ou quaisquer combinações dos mesmos.

[0025] A tecnologia divulgada prevê o artigo descrito em que o referido artigo compreende louças de cozinha e armazenamento, móveis, componentes automotivos, brinquedos, roupas de esporte, dispositivos médicos, artigos médicos especializados, implantes médicos replicados, artigos dentários, recipientes de esterilização, cortinas, vestidos, filtros, produtos de higiene, fraldas, filmes, folhas, tubos, canos, encamisamento de fio, encamisamento de cabo, filmes agrícolas, geomembranas, equipamentos desportivos, filme fundido, filme soprado, perfis, componentes de barco e de embarcações de água, caixotes, contentores, embalagem, material de laboratório, tapetes de chão do escritório, porta-amostras de instrumentação, recipientes de armazenamento de líquidos, materiais de embalagem, tubos médicos e válvulas, componente do calçado,

uma folha, uma fita, um tapete, um adesivo, uma bainha de arame, um cabo, um protetor de vestuário, uma parte automotiva, um revestimento, um laminado de espuma, um artigo moldável, uma pele de automóvel, um toldo, uma lona, um artigo de couro, um artigo de construção de telhados, um volante, um revestimento em pó, um molde de lama em pó, um bem consumo durável, uma pega, uma alça, uma mangueira, um forro de mangueira, um tubo, um revestimento de tubo, uma roda de rodízio, uma roda de skate, um componente de computador, um cinto, um aplique, um componente do calçado, uma correia transportadora ou temporizada, uma luva, uma fibra, um tecido, ou uma peça de vestuário.

#### DESCRICAÇÃO DETALHADA

[0026] As várias características e modalidades preferidas serão descritas a seguir a título de ilustração não limitativa.

[0027] A tecnologia divulgada proporciona sistemas para a fabricação de um sólido de forma livre de objetos e/ou artigos tridimensionais. São também proporcionados métodos de utilização de tais sistemas e artigos feitos usando tais sistemas e/ou métodos. A tecnologia divulgada proporciona esses sistemas, métodos, e artigos em que certos poliuretanos termoplásticos são utilizados, mais especificamente poliuretanos termoplásticos derivados a partir de (a) um componente poli-isocianato, (b) um componente de poliol, e (c) um componente extensor de cadeia opcional; em que o poliuretano termoplástico resultante tem uma temperatura de cristalinização acima de 80 °C; e em que o poliuretano termoplástico resultante retém mais do que 20% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C. Verificou-se que os poliuretanos termoplásticos descritos são particularmente bem adequados para utilização

em sistemas sólidos de forma livre e os métodos de fabricação, particularmente modelagem por deposição em fusão. Os poliuretanos termoplásticos descritos superar as barreiras vistas anteriormente, quando tais materiais têm sido utilizados na fabricação de um sólido de forma livre, modelagem por deposição fundida em particular, e permitir que o uso desses materiais versáteis nestes processos e sistemas de crescente importância da fabricação.

Os poliuretanos termoplásticos.

[0028] Os poliuretanos termoplásticos úteis na tecnologia descrita são derivados a partir de (a) um componente de poliisocianato, (b) um componente de poliol, e (c) um componente extensor de cadeia opcional; em que o termoplástico resultante de poliuretano tem uma temperatura de cristalinização acima de 80 °C; e em que o poliuretano termoplástico resultante retém mais do que 20% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C.

[0029] As composições de TPU aqui descritas são feitas usando (a) um componente poli-isocianato. O componente poli-isocianato e/ou poli-isocianato inclui um ou mais poli-isocianatos. Em algumas modalidades, o componente de poli-isocianato inclui um ou mais diisocianatos.

[0030] Em algumas modalidades, o poli-isocianato e/ou poli-isocianato inclui um componente de di-isocianato de alfa, omega-alquíleno possuindo de 5 a 20 átomos de carbono.

[0031] Os poliisocianatos adequados incluem diisocianatos aromáticos, os diisocianatos alifáticos, ou suas combinações. Em algumas modalidades, o componente de poli-isocianato inclui um ou mais diisocianatos aromáticos. Em algumas modalidades, o componente de poli-isocianato é essencialmente livre de, ou mesmo totalmente livre de di-

isocianatos alifáticos. Em outras modalidades, o componente de poli-isocianato inclui um ou mais diisocianatos alifáticos. Em algumas modalidades, o componente poli-isocianato é essencialmente livre de, ou mesmo completamente livre de diisocianatos aromáticos.

[0032] Os exemplos de poli-isocianatos úteis incluem diisocianatos aromáticos tais como 4,4'-metilenobis(fenil isocianato) (MDI), diisocianato de m-xileno (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, e o diisocianato de tolueno (TDI); bem como di-isocianatos alifáticos tais como diisocianato de isoforona (IPDI), 1,4-ciclo-hexil-diisocianato (CHDI), decano-1,10-di-isocianato, di-isocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno di-isocianato (TODI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI), e diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI). Podem ser utilizadas misturas de dois ou mais poliisocianatos. Em algumas modalidades, o poli-isocianato é MDI e/ou H12MDI. Em algumas modalidades, o poli-isocianato inclui MDI. Em algumas modalidades, o poli-isocianato inclui H12MDI.

[0033] Em algumas modalidades, o poliuretano termoplástico é preparado com um componente de poli-isocianato que inclui H12MDI. Em algumas modalidades, o poliuretano termoplástico é preparado com um componente de poliisocianato que consiste essencialmente de H12MDI. Em algumas modalidades, o poliuretano termoplástico é preparado com um componente de poliisocianato que consiste de H12MDI.

[0034] Em algumas modalidades, o poliuretano termoplástico é preparado com um componente de poli-isocianato que inclui (ou consiste essencialmente de, ou mesmo consiste de) H12MDI e, pelo menos, um de MDI, HDI, TDI, IPDI, IDL, BDI, PDI, CHDI, TODI e NDI.

[0035] Em algumas modalidades, o poli-isocianato usado para preparar o TPU e/ou composições TPU aqui descrito é, pelo menos, 50%, em uma base de peso, um di-isocianato cicloalifático. Em algumas modalidades, o poli-isocianato inclui um isocianato de alfa, omega-alquíleno possuindo de 5 a 20 átomos de carbono.

[0036] Em algumas modalidades, o poli-isocianato usado para preparar o TPU e/ou composições TPU aqui descrito inclui de hexametileno-1,6-di-isocianato, 1,12-dodecano diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametileno di-isocianato, 2, diisocianato de 4,4-trimetil-hexametileno, 2-metil-1,5-di-isocianato de pentametileno, ou combinações dos mesmos.

[0037] Em algumas modalidades, o componente de poli-isocianato compreende um diisocianato aromático. Em algumas modalidades, o componente de poli-isocianato compreende o 4,4'-metilenobis (fenil isocianato).

[0038] As composições TPU aqui descrito é feita usando (b) um componente de poliol. Os polióis incluem polióis de poliéster, poliéster poliol, polióis de policarbonato, polióis de polissiloxano, e suas combinações.

[0039] Os polióis adequados, que podem igualmente ser descritos como grupos terminais hidroxila intermediários, quando presente, podem incluir um ou mais poliésteres com grupos terminais hidroxila, um ou mais poliéteres com grupos terminais hidroxila, um ou mais grupos policarbonatos terminados em hidroxila, um ou mais polisiloxanos com grupos terminais hidroxila, ou suas misturas.

[0040] Intermediários de poliéster terminados em hidroxila adequados incluem poliésteres lineares com um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) de cerca de 500 a cerca de 10.000, entre cerca de 700 a cerca de 5000, ou de cerca de 700 a cerca de 4000, e geralmente têm um índice de acidez inferior de 1,3 ou inferior a 0,5. O peso molecular é

determinado por teste dos grupos funcionais terminais e está relacionado com o peso molecular médio numérico. Os intermediários de poliéster podem ser produzidos por (1) uma reação de esterificação de um ou mais glicóis com um ou mais ácidos dicarboxílicos ou anidridos ou (2) por reação de transesterificação, ou seja, a reação de um ou mais glicóis com ésteres de ácidos dicarboxílicos. As relações molares geralmente superiores a mais de uma mole de glicol para ácido são preferidas de modo a obter cadeias lineares com uma preponderância de grupos hidroxila terminais. Intermediários de poliéster adequados incluem várias lactonas, tais como policaprolactona, tipicamente feita a partir de  $\epsilon$ -caprolactona e um iniciador bifuncional tal como di-etileno glicol. Os ácidos dicarboxílicos do poliéster pretendidos podem ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, ou suas combinações. Os ácidos dicarboxílicos apropriados que podem ser utilizados isoladamente ou em misturas em geral, têm um total de desde 4 a 15 átomos de carbono e incluem: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérlico, azelaíco, sebácico, dodecanóico, isoftállico, tereftáltico, dicarboxílico ciclohexano, e semelhantes. Anidridos dos ácidos dicarboxílicos acima referidos, tais como anidrido ftálico, anidrido tetra-hidroftálico, ou semelhantes, pode também ser usados. O ácido adípico é um ácido preferido. Os glicóis que são feitos reagir para formar um poliéster desejável intermediário podem ser alifático, aromático, ou combinações dos mesmos, incluindo qualquer dos glicóis acima descritas na seção do extensor de cadeia, e ter um total de desde 2 a 20 ou de 2 a 12 átomos de carbono. Exemplos apropriados incluem etileno-glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, decametileno-glicol, dodecametileno glicol, e suas misturas.

[0041] O componente poliol pode também incluir um ou mais poliésteres polióis de policaprolactona. Os poliésteres polióis de policaprolactona úteis na tecnologia aqui descrita incluem dióis de poliéster a partir de monômeros derivados de caprolactona. Os poliésteres polióis de policaprolactona são terminados por grupos hidroxila primários. Poliéster poliol de Policaprolactona adequados podem ser feitos a partir de  $\epsilon$ -caprolactona e um iniciador bifuncional tal como di etileno glicol, 1,4-butanodiol, ou qualquer dos outros glicóis e/ou dióis aqui listados. Em algumas modalidades, os poliésteres polióis de policaprolactona são poliésteres dióis lineares derivados de monômeros caprolactona.

[0042] Exemplos úteis incluem CAPA<sup>TM</sup> 2202A, um poliéster diol linear de peso molecular médio numérico (Mn) 2000, e CAPA<sup>TM</sup> 2302A, um poliéster diol linear Mn 3000, ambos os quais estão comercialmente disponíveis a partir de Perstorp Polyols Inc. Estes materiais podem também ser descritas como polímeros de 2-oxepanona e 1,4-butanodiol.

[0043] A policaprolactona polióis poliéster pode ser preparado a partir de 2-oxepanona e um diol, em que o diol pode ser 1,4-butanodiol, dietileno glicol, monoetileno glicol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1, 3-propanodiol, ou qualquer combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o diol utilizado para preparar o poliéster poliol de policaprolactona é linear. Em algumas modalidades, o poliéster poliol de policaprolactona é preparado a partir de 1, 4-butanodiol. Em algumas modalidades, o poliol policaprolactona poliéster tem um peso molecular médio numérico de 500 a 10000, ou de 500 a 5000, ou a partir de 1, 000 ou mesmo 2000 a 4000 ou mesmo 3000.

[0044] Intermediários de poliéster terminados em hidroxila adequados incluem poliéster polióis de poliéster

derivado de um diol ou poliol tendo um total de desde 2 a 15 átomos de carbono, em algumas modalidades de um alquil diol ou glicol o qual é feito reagir com um éter que compreende um óxido de alquíleno tendo de 2 a 6 átomos de carbono, tipicamente de óxido de etileno ou óxido de propileno ou suas misturas. Por exemplo, poliéster com hidroxila funcional pode ser produzido fazendo primeiro reagir propilenoglicol com óxido de propileno seguido por reação subsequente com o óxido de etileno. Grupos hidroxila primários que resultam do óxido de etileno são mais reativos do que os grupos hidroxila secundários e, portanto, são os preferidos. Poliéster polióis úteis comerciais incluem poli(etileno glicol), que compreende óxido de etileno reagido com etileno glicol, óxido de propileno que compreende poli(propileno glicol) feito reagir com glicol de propileno, poli(tetrametileno-éter-glicol) que compreende água feito reagir com tetra-hidrofurano, que também pode ser descrito como tetra-hidrofurano polimerizado, e que é comumente referido como PTMEG. Em algumas modalidades, o poliéster intermediário inclui PTMEG. Os polióis de poliéster adequados também incluem adutos de poliamida de um óxido de alquíleno e podem incluir, por exemplo, aduto de etilenodiamina que compreende o produto da reação de etilenodiamina e óxido de propileno, aduto de dietilenotriamina compreendendo o produto de reação de dietilenotriamina com óxido de propileno, e poliéster-políois do tipo poliamida semelhantes. Copoliéteres também podem ser utilizados nas composições descritas. Copoliéteres típicos incluem o produto da reação de óxido de etileno ou THF e THF e óxido de propileno. Estes estão disponíveis a partir da BASF como PolyTHF® B, um copolímero em bloco, e poli THF® R, um copolímero aleatório. Os vários intermediários de poliéster têm geralmente um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ), tal como determinado pelo ensaio dos grupos funcionais

terminais, que tem um peso molecular médio maior do que cerca de 700, tal como desde cerca de 700 a cerca de 10.000, entre cerca de 1, 000 a cerca 5000, ou de cerca de 1, 000 até cerca de 2.500. Em algumas modalidades, o intermediário poliéter inclui uma mistura de dois ou mais diferentes poliéteres de peso molecular, tais como uma mistura de 2.000 Mn e 1.000 Mn PTMEG.

[0045] Policarbonatos terminados em hidroxila adequados incluem aqueles preparados pela reação de um glicol com um carbonato. Patente EUA N ° 4, 131, 731 é por meio deste incorporada como referência pela sua revelação de policarbonatos com grupos terminais hidroxila e a sua preparação. Tais policarbonatos são lineares e têm grupos hidroxila terminais com exclusão essencial de outros grupos terminais. Os reagentes essenciais são glicóis e carbonatos. Glicóis adequados são selecionados de entre dióis alifáticos e cicloalifáticos contendo de 4 a 40, e, ou mesmo de 4 a 12 átomos de carbono, e a partir de polioxialquíleno-glicóis contendo de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula com cada grupo alcoxi contendo de 2 a 4 átomos de carbono. Os dióis adequados incluem dióis alifáticos contendo 4 a 12 átomos de carbono, tais como 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, neopentil-glicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado, 3-metil-1,5-pantanodiol; e dióis cicloalifáticos tais como 1,3-ciclo-hexanodiol, 1,4-dimetilalciclo-hexano, 1,4-ciclohexanodiol-, 1,3-dimetilalciclohexano-, glicóis 1,4-endometileno-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclo-hexano, e de polialquíleno. Os dióis utilizados na reação podem ser um único diol ou uma mistura de dióis, dependendo das propriedades desejadas no produto acabado. Policarbonatos intermediários que são grupos terminais hidroxila são geralmente os que são conhecidos na

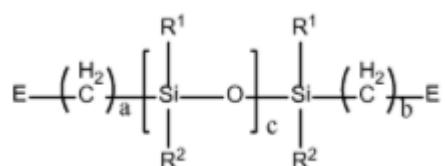
arte e na literatura. Carbonatos adequados são selecionados dentre carbonatos de alquíleno, composto de um anel de 5 a 7 membros. Carbonatos adequados para utilização nesta invenção incluem carbonato de etíleno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, 1, 2-carbonato de propileno, 1, carbonato de 2-butíleno, carbonato de 2,3-butíleno, carbonato de 1,2-etíleno, carbonato de 1,3-pentíleno, carbonato de 1,4-pentíleno, carbonato de 2,3-pentíleno, e carbonato de 2,4-pentíleno. Além disso, são aqui adequados dialquilcarbonatos, carbonatos cicloalifáticos, e diarilcarbonatos. Os dialquilcarbonatos podem conter de 2 a 5 átomos de carbono em cada grupo alquila e seus exemplos específicos são carbonato de dietila e dipropilcarbonato. Carbonatos cicloalifáticos, especialmente os carbonatos dicicloalifáticos, podem conter de 4 a 7 átomos de carbono em cada estrutura cíclica, e pode haver um ou dois de tais estruturas. Quando um grupo é cicloalifático, o outro pode ser alquila ou arila. Por outro lado, se um grupo é arilo, o outro pode ser alquila ou cicloalifático. Exemplos de diarilcarbonatos adequados, que podem conter de 6 a 20 átomos de carbono em cada grupo arila, são difenilcarbonato, ditolilcarbonato, e dinaftilcarbonato.

[0046] Os polióis de polissiloxano apropriados incluem alfa-omega-hidroxila ou amina ou ácido carboxílico ou tiol ou epoxi terminado polissiloxanos. Os exemplos incluem poli(dimetilsiloxano) terminados com um grupo hidroxila ou amina ou ácido carboxílico ou tiol ou grupo epoxi. Em algumas modalidades, os polióis de polissiloxano terminado por grupos hidroxila são polissiloxanos. Em algumas modalidades, os polióis de polissiloxano tem um peso molecular médio numérico na faixa de 300 a 5000, ou de 400 a 3000.

[0047] Os polióis de polissiloxano pode ser obtido

pela reação de desidrogenação entre um hidreto de polissiloxano e um álcool poli-hídrico alifático ou álcool de polioxialquíleno para introduzir os grupos hidroxila alcoólicos na estrutura principal de polissiloxano.

[0048] Em algumas modalidades, os polissiloxanos podem ser representados por um ou mais compostos com a seguinte fórmula:



em que: cada  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  são, independentemente, um grupo de 1 a 4 átomos de carbono alquila, um grupo benzila, ou um grupo fenila; cada E é OH ou  $\text{NHR}^3$ , em que  $\text{R}^3$  é hidrogênio, um grupo alquila de 1 a 6 átomos de carbono, ou um grupo de átomos de ciclo-alquila de 5 a 8 de carbono; a e b são cada um, independentemente, um número inteiro de 2 a 8; c é um número inteiro de 3 a 50. Em polissiloxanos que contêm grupos amino, pelo menos um dos grupos E é  $\text{NHR}^3$ . Nos polissiloxanos que contêm grupos hidroxila, pelo menos um dos grupos E é OH. Em algumas modalidades, ambos os  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  são grupos metila.

[0049] Os exemplos adequados incluem poli(dimetisiloxano) terminado em alfa-omega-hidroxipropil e poli(dimetilsiloxano) terminado em alfa-omega-aminopropila, ambos os quais são materiais comercialmente disponíveis. Outros exemplos incluem copolímeros de materiais de poli(dimetisiloxano) com um poli(óxido de alquíleno).

[0050] O componente poliol, quando presente, pode incluir poli(etileno-glicol), poli(tetrametileno-éter-glicol), poli(óxido de trimetileno), no poli(propileno glicol) tampado com óxido de etileno, poli(butileno

adipato), poli(adipato de etileno), poli(hexametileno adipato), poli(tetrametileno-co-hexametileno adipato), poli(3-metil-1,5-pentametilene adipato), policaprolactona diol, poli(carbonato de hexametileno) glicol, poli(carbonato de pentametileno) glicol, poli(carbonato de trimetileno) glicol, polióis à base de poliéster de ácido graxo dímero, polióis à base de óleo vegetal, ou qualquer combinação dos mesmos.

[0051] Os exemplos de ácidos graxos dímeros que podem ser utilizados para preparar os poliésteres polióis adequados incluem os glicóis de poliéster PRIPLAST™/polióis comercialmente disponíveis a partir de Croda Radia® e glicóis de poliéster comercialmente disponíveis a partir de Oleon.

[0052] Em algumas modalidades, o componente poliol inclui um poliéter poliol, um poliol de policarbonato, um poliol policaprolactona, ou qualquer combinação dos mesmos.

[0053] Em algumas modalidades, o componente poliol inclui um poliol de poliéter. Em algumas modalidades, o componente de poliol é essencialmente livre ou mesmo completamente livre de poliéster poliol. Em algumas modalidades, o componente de poliol usada para preparar o TPU é substancialmente livre de, ou mesmo totalmente livres de polissiloxanos.

[0054] Em algumas modalidades, o componente poliol inclui óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, poli(tetrametileno-éter-glicol), poli(propileno glicol), poli(etileno-glicol), copolímeros de poli(etileno-glicol) e poli(propileno glicol), epicloro-hidrina, e semelhantes, ou suas combinações. Em algumas modalidades, o componente poliol inclui poli(éter de tetrametileno glicol).

[0055] Em algumas modalidades, o poliol tem um peso molecular médio numérico de pelo menos 900. Em outras

modalidades, o poliol tem um peso molecular médio numérico de pelo menos 900, 1.000, 1.500, 1.750, e/ou um peso molecular médio numérico até 5000, 4000, 3000, 2500, ou mesmo 2000.

[0056] Em algumas modalidades, o componente poliol compreende um poliéter poliol, um poliéster poliol, ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o componente poliol compreende poli(éter de tetrametileno glicol), poli(adipato de butileno), ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o componente poliol compreende poli(éter de tetrametileno glicol). Em algumas modalidades, o componente poliol compreende poli(adipato de butileno).

[0057] As composições TPU aqui descritas são feitas usando c) um componente extensor de cadeia. Os extensores de cadeia incluem dióis, diaminas, e suas combinações.

[0058] Extensores de cadeia adequados incluem compostos de poli-hidroxila relativamente pequenos, por exemplo, glicóis alifáticos de cadeia curta ou inferior tendo de 2 a 20, ou 2 a 12 ou 2 a 10 átomos de carbono. Exemplos apropriados incluem etileno-glicol, di-etileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pantanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis [4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), hexametilenediol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, 3-metil-1,5-pantanodiol, etilenodiamina, butanodiamina, hexametilenodiamina, e hidroxietil resorcinol (HER), e semelhantes, bem como as suas misturas. Em algumas modalidades, o extensor de cadeia inclui BDO, HDO, 3-metil-1,5-pantanodiol, ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o extensor de cadeia inclui BDO. Outros glicóis, tais como glicóis aromáticos poderiam ser utilizados, mas, em algumas modalidades os TPUs aqui descritos são

essencialmente livres ou mesmo totalmente livres de tais materiais.

[0059] Em algumas modalidades, o extensor de cadeia utilizado para preparar o TPU é substancialmente livre de, ou mesmo completamente livre, 1,6-hexanodiol. Em algumas modalidades, o extensor de cadeia utilizado para preparar o TPU inclui um extensor de cadeia cílica. Os exemplos adequados incluem CHDM, HEPP, ela, e suas combinações. Em algumas modalidades, o extensor de cadeia utilizado para preparar o TPU inclui um extensor de cadeia cílica aromática, por exemplo, HEPP, HER, ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o extensor de cadeia utilizado para preparar o TPU inclui um extensor de cadeia alifática cílica, por exemplo, CHDM. Em algumas modalidades, o extensor de cadeia utilizado para preparar o TPU é substancialmente livre de, ou mesmo completamente livre de prolongamento de cadeia aromática, por exemplo, extensores de cadeias aromáticas cílicas. Em algumas modalidades, o extensor de cadeia utilizado para preparar o TPU é substancialmente livre de, ou mesmo totalmente livre de polissiloxanos.

[0060] Em algumas modalidades, o componente extensor de cadeia inclui 1,4-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, 1,4 dimetilal-ciclo-hexano, 1,3 -propanodiol, 3-metil-1,5-pantanodiol ou suas combinações. Em algumas modalidades, o componente extensor de cadeia inclui 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pantanodiol ou combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, o componente extensor de cadeia inclui 1,4-butanodiol.

[0061] Em algumas modalidades, o componente extensor de cadeia compreende um diol de alquileno linear. Em algumas modalidades, o componente extensor de cadeia

compreende 1,4-butanodiol.

[0062] Em algumas modalidades, a razão molar entre o extensor de cadeia de poliol é superior a 1,5. Em outras modalidades, a razão molar entre o extensor de cadeia para o poliol é, pelo menos, (ou superior a) 1,5, 2,0, 3,5, 3,7, ou mesmo de 3,8 e/ou a razão molar entre o extensor de cadeia com o poliol pode ir até aos 5,0, ou mesmo 4,0.

[0063] Os poliuretanos termoplásticos aqui descritas podem também ser considerados como poliuretano (TPU) composições termoplásticas. Em tais modalidades, as composições podem conter um ou mais de TPU. Estes TPU são preparados por reação de: a) O componente de poliisocianato acima descrito; b) o componente de poliol descrito acima; e c) o componente extensor de cadeia descrito acima, onde a reação pode ser levada a cabo na presença de um catalisador. Pelo menos um dos TPU na composição deve satisfazer os parâmetros descritos anteriormente tornando-o adequado para a fabricação de um sólido de forma livre, e, em particular, a modelagem por deposição fundida.

[0064] O meio pelo qual a reação é realizada não é excessivamente limitado, e inclui tanto processamento em batelada e contínuo. Em algumas modalidades, a tecnologia lida com o processamento em batelada de TPU alifático. Em algumas modalidades, a tecnologia lida com o processamento contínuo de TPU alifático.

[0065] As composições descritas incluem os materiais de TPU descritos acima e também composições TPU que incluem tais materiais TPU e um ou mais componentes adicionais. Estes componentes adicionais incluem outros materiais poliméricos que podem ser misturados com TPU aqui descrito. Estes componentes adicionais incluem um ou mais aditivos que podem ser adicionados ao TPU, ou mistura que contenha o TPU, para impactar as propriedades da composição.

[0066] O TPU aqui descrito pode também ser misturado com um ou mais de outros polímeros. Os polímeros com que o TPU aqui descrito podem ser misturados não são excessivamente limitados. Em algumas modalidades, as composições descritas incluem dois ou mais dos materiais TPU descritos. Em algumas modalidades, as composições incluem pelo menos um dos materiais de TPU descritos e pelo menos um outro polímero, que não é um dos materiais de TPU descritos.

[0067] Os polímeros que podem ser utilizados em combinação com os materiais de TPU aqui descritos também incluem materiais de TPU mais convencionais, tais como TPU não-caprolactona à base de poliéster, de TPU à base de poliéter, ou TPU contendo ambos os grupos poliéster e poliéter não-caprolactona. Outros materiais adequados que podem ser misturados com os materiais de TPU aqui descritos incluem policarbonatos, poliolefinas, polímeros de estireno, polímeros acrílicos, polímeros de polioximetileno, poliamidas, sulfuretos de polifenileno, óxido de polifenileno, polivinilcloreto, cloretos de polivinila clorados, ácidos polilácticos, ou suas combinações.

[0068] Os polímeros para utilização nas misturas aqui descritas incluem homopolímeros e copolímeros. Os exemplos adequados incluem: (i) uma poliolefina (PO), tal como o polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, borracha de etileno propileno (EPR), polioxietileno (POE), copolímero de ciclo-olefina (COC), ou suas combinações; (ii) um de estireno, como poliestireno (PS), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), estireno-acrilonitrila (SAN), borracha de estireno butadieno (SBR ou HIPS), poliafametilstireno, estireno anidrido maleico (SMA), copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBC) (tal como um copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) e copolímero de estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS)),

estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), látex de estireno butadieno (SBL), SAN modificado com etileno monômero de propileno dieno (EPDM) e/ou elastômeros acrílicos (por exemplo, copolímeros de PS-SBR), ou suas combinações; (iii) um poliuretano termoplástico (TPU), exceto os descritos acima; (iv) uma poliamida, tal como Nylon<sup>TM</sup>, incluindo poliamida 6,6 (PA 66), poliamida 1, 1 (PA11), poliamida 1, 2 (PA12), uma copoliamida (COP A), ou suas combinações; (V) um polímero acrílico, tal como o acrilato de polimetila, polimetilmetacrilato, um copolímero de estireno metacrilato de metila (MS) copolímero, ou suas combinações; (Vi) um cloreto de polivinila (PVC), um cloreto de polivinila clorado (CPVC), ou suas combinações; (vii) um polioxiemetileno, tais como poliacetal; (viii) um poliéster, tal como o polietileno tereftalato (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), copoliésteres e/ou elastômeros de poliéster (COPE), incluindo copolímeros em bloco de poliéster-éster, tais como glicol modificado tereftalato de polietileno (PETG), ácido poliláctico (PLA) , o ácido poliglicólico (PGA), copolímeros de PLA e PGA, ou suas combinações; (ix) um policarbonato (PC), um sulfureto de polifenileno (PPS), um óxido de polifenileno (PPO), ou suas combinações; ou suas combinações.

[0069] Em algumas modalidades, estas misturas incluem um ou mais materiais poliméricos adicionais selecionados a partir de grupos (i), (iii), (vii), (viii), ou alguma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, estas misturas incluem um ou mais materiais poliméricos adicionais, selecionados do grupo (i). Em algumas modalidades, estas misturas incluem um ou mais materiais poliméricos adicionais, selecionados do grupo (iii). Em algumas modalidades, estas misturas incluem um ou mais materiais poliméricos adicionais, selecionados do grupo

(VII). Em algumas modalidades, estas misturas incluem um ou mais materiais poliméricos adicionais, selecionados do grupo (VIII).

[0070] Os aditivos adicionais adequados para utilização nas composições aqui descritas TPU não são excessivamente limitados. Os aditivos adequados incluem pigmentos, estabilizadores UV, absorventes de UV, antioxidantes, agentes de lubrificação, estabilizadores de calor, estabilizadores de hidrólise, ativadores de reticulação, retardantes de chama, silicatos em camadas, agentes de cargas, corantes, agentes de reforço, mediadores de adesão, modificadores da resistência ao impacto, antimicrobianos, e qualquer combinação dos mesmos.

[0071] Em algumas modalidades, o componente adicional é um retardante de chama.

[0072] Retardantes de chama adequados não são excessivamente limitados e pode incluir um retardante de chama de fosfato de boro, um óxido de magnésio, um dipentaeritritol, um polímero de politetrafluoroetileno (PTFE), ou qualquer combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, este retardante de chama pode incluir um retardante de chama de fosfato de boro, um óxido de magnésio, um dipentaeritritol, ou qualquer combinação dos mesmos. Um exemplo adequado de um retardante de chama de fosfato de boro é BUDIT 326, comercialmente disponível a partir de Budenheim EUA, Inc. Quando presente, o componente retardante de chama podem estar presentes em uma quantidade de 0 a 10 por cento em peso da composição total de TPU, em outras modalidades de 0,5 a 10, ou de 1 a 10, ou de 0,5 ou 1 a 5, ou de 0,5 a 3, ou mesmo de 1 a 3 por cento em peso da composição total de TPU.

[0073] As composições de TPU aqui descritas também podem incluir aditivos adicionais, que podem ser referidos

como um estabilizador. Os estabilizadores podem incluir antioxidantes tais como fenólicos, fosfitos, tioésteres, aminas e, estabilizadores de luz, tais como estabilizadores de luz amina impeditos e absorventes de UV, benzotiazol e outros estabilizadores de processo e as suas combinações. Em uma modalidade, o estabilizador preferido é o Irganox 1010 da BASF e Naugard 445 de Chemtura. O estabilizador é usado na quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso, em uma outra modalidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 3 por cento em peso, e em outra modalidade de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 1,5 por cento em peso da composição de TPU.

[0074] Além disso, vários componentes retardantes de chama inorgânicos convencionais podem ser empregues na composição de TPU. Retardantes de chama inorgânicos adequados incluem qualquer um dos conhecidos para um perito na arte, tais como óxidos, hidratos de óxidos de metal, carbonatos de metal, fosfato de amónio, polifosfato de amónio, carbonato de cálcio, óxido de antimónio, argila, argilas minerais, incluindo talco, caulino, wollastonita, argila nanoargila, montmorilonita, que é muitas vezes referida como nano-argila, e suas misturas. Em uma concretização, o pacote de retardante de chama inclui talco. O talco no pacote de retardante de chama promove propriedades de alto índice de oxigênio limitante (LOI). Os retardantes de chama inorgânicos podem ser utilizados na quantidade de 0 a cerca de 30 por cento em peso, de por cento cerca de 0,1 em peso a cerca de 20 por cento em peso, em outra modalidade cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso do peso total da composição de TPU.

[0075] Ainda mais aditivos opcionais podem ser utilizados nas composições aqui descritas TPU. Os aditivos incluem corantes, anti-oxidantes (incluindo compostos

fenólicos, fosfitos, tioésteres e/ou aminas), antiozonantes, estabilizantes, cargas inertes, lubrificantes, inibidores, estabilizadores de hidrólise, estabilizadores de luz, aminas impedidas estabilizadores de luz, absorvedor de UV de benzotriazol, estabilizadores de calor, estabilizadores para evitar a descoloração, corantes, pigmentos, cargas inorgânicas e orgânicas, agentes de reforço e combinações dos mesmos. Todos os aditivos acima descritos podem ser usados em uma quantidade eficaz habitual para estas substâncias. Os aditivos retardantes de não-chama podem ser utilizados em quantidades de cerca de 0 a cerca de 30 por cento em peso, em uma modalidade de cerca de 0,1 a cerca de 25 por cento em peso, e em outra modalidade cerca de 0,1 a cerca de 20 por cento em peso do peso total da composição TPU.

[0076] Estes aditivos adicionais podem ser incorporados nos componentes da, ou para a mistura reacional para a preparação da resina de TPU, ou depois de fazer a resina de TPU. Em um outro processo, todos os materiais podem ser misturados com a resina de TPU e depois fundidos ou eles podem ser incorporados diretamente na massa fundida da resina de TPU.

[0077] Os materiais de TPU descritos acima podem ser preparados por um processo que inclui o passo (I) fazer reagir: a) o componente de poli-isocianato descrito acima; b) o componente de poliol descritos acima; e c) o componente extensor de cadeia descrito acima, onde a reação pode ser levada a cabo na presença de um catalisador, que resulta em uma composição de poliuretano termoplástico.

[0078] O processo pode ainda incluir o passo de: (II) mistura da composição de TPU do passo (I) com um ou mais componentes da mistura, incluindo um ou mais materiais adicionais e/ou polímeros de TPU, incluindo qualquer um dos

descritos acima.

[0079] O processo pode ainda incluir o passo de: (II) mistura da composição de TPU do passo (I) com um ou mais dos aditivos adicionais descritos acima.

[0080] O processo pode ainda incluir o passo de: (II) mistura da composição de TPU do passo (I) com um ou mais componentes da mistura, incluindo um ou mais materiais de TPU e/ou polímeros, incluindo qualquer um dos descritos acima, e/ou o passo de: (III) mistura da composição de TPU do passo (I) com um ou mais dos aditivos adicionais descritos acima.

[0081] Embora não se pretenda estar limitado pela teoria, acredita-se que qualquer TPU que satisfaz os requisitos aqui descritos será melhor adequado para fabricação da forma livre, em particular a modelagem por deposição fundida, que qualquer TPU que não. Acredita-se que os parâmetros necessários sejam uma temperatura de cristalinização relativamente elevada e uma retenção relativamente elevada do módulo sobre os aumentos de temperatura. Embora não desejando estar limitado pela teoria, acredita que tem uma temperatura relativamente alta cristalinização fornece uma melhor janela de operação para a fabricação de forma livre, em especial de modelagem por fusão e deposição, e de um módulo de retenção relativamente elevado permite que o poliuretano termoplástico mantenha mais da sua integridade estrutural durante o processamento, o que é um atributo necessário para a fabricação de forma livre, em especial de modelagem por fusão e deposição. Acredita-se que a combinação destes parâmetros fornece TPU bem adequado para a fabricação de forma livre, em particular de modelagem por deposição fundida.

[0082] Em algumas modalidades, TPU úteis na tecnologia divulgada têm uma temperatura de cristalinização

acima de 80 °C e mantém mais de 20% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C.

[0083] Em algumas modalidades, o TPU tem uma temperatura de cristalinização superior a 100, 105, 1 10, ou mesmo superior a 1 15 °C, ou mesmo de cerca de ° 117. Em algumas modalidades, a temperatura de cristalinização não é superior a 200, 150, ou mesmo 120 °C.

[0084] Em algumas modalidades, o TPU retém mais do que 50% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 50 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C; retém mais do que 42% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 50 °C; retém mais do que 20% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 150 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 120 °C; ou qualquer combinação dos mesmos.

[0085] Em algumas modalidades, o TPU retém mais do que 60% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 50 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C; retém mais do que 30% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C; ou qualquer combinação dos mesmos.

[0086] Em algumas modalidades, o TPU retém mais do que 45% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 50 °C; retém mais do que 70% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 120 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100 °C; retém mais do que 5% do seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 105 °C em relação ao seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20 °C; ou qualquer combinação dos mesmos.

[0087] Em ainda outras modalidades, o TPU exibe um módulo de armazenamento de cisalhamento para a temperatura de *crossover* do módulo de perda de cisalhamento (ou seja, a temperatura em que a razão do módulo de armazenamento de cisalhamento,  $G'$ , para o módulo de perda de cisalhamento,  $G''$ , é 1) ou superior a 170 °C, ou ainda maior que 180 °C. Em algumas modalidades, este módulo de armazenamento de cisalhamento para a temperatura de *crossover* do módulo de perda de cisalhamento é adicional à temperatura de cristalização e aos parâmetros de retenção do módulo de armazenamento de cisalhamento descritos acima. Em outras modalidades, o módulo de armazenamento de cisalhamento para a temperatura de *crossover* do módulo de perda de cisalhamento pode substituir os parâmetros de retenção do módulo de armazenamento de cisalhamento descritos acima.

#### Os Sistemas e Métodos.

[0088] Os sistemas de fabricação de um sólido de forma livres, em particular os sistemas de modelagem por deposição fundida, e os métodos de utilização do mesmo úteis na tecnologia descrita não são excessivamente limitados. Note-se que a tecnologia descrita proporciona certos poliuretanos termoplásticos, que são mais adequadas para sistemas de fabricação de um sólido de forma livres, em especial os sistemas de modelagem por fusão e deposição, do que outros poliuretanos termoplásticos, e a chave para a tecnologia descrita é que o benefício relativo. Note-se que alguns sistemas de fabricação de um sólido de forma livres, incluindo alguns sistemas de modelagem por fusão e deposição pode ser mais adequado para o processamento de certos materiais, incluindo poliuretanos termoplásticos, devido às configurações de equipamento, parâmetros de processamento, etc. No entanto, a tecnologia descrita não é focada nos detalhes de sistemas de fabricação de sólidos de forma livre,

incluindo alguns sistemas de modelagem de deposição fundida, em vez da tecnologia descrita é focada no fornecimento de certos poliuretanos termoplásticos que são mais adequados para sistemas de fabricação de forma livre sólida geralmente, em particular sistemas de modelagem por deposição fundida em geral.

[0089] Os sistemas de modelagem por deposição fundida (FDM) úteis na tecnologia descrita incluem sistemas que se baseiam as partes de camada-por-camada por aquecimento do material de construção para um estado semi-líquido e extrudindo de acordo com caminhos controlados por computador. O material pode ser distribuído como um fluxo semi-contínuo e/ou filamentos de material a partir do distribuidor, ou pode, alternativamente, ser dispensado como gotas individuais. Usos de FDM costumam usar dois materiais para concluir uma compilação. Um material de modelagem é usado para constituir a peça acabada. Um material de suporte também pode ser usado para atuar como suporte para o material de modelagem. Filamentos materiais são alimentados a partir dos armazenamentos de material do sistema para a cabeça de impressão, o que normalmente se move em um plano bidimensional, material do depósito para completar cada camada antes que a base se move ao longo de um terceiro eixo para um novo nível e/ou plano e a camada seguinte começa. Uma vez que o sistema de construção é feito, o usuário pode remover o material de suporte à distância ou mesmo dissolvê-lo, deixando uma parte que está pronto para usar.

[0090] A tecnologia divulgada proporciona ainda a utilização dos poliuretanos termoplásticos descritos nos sistemas e métodos descritos, e os artigos feitos a partir do mesmo.

Os artigos.

[0091] Os sistemas e métodos aqui descritos podem

utilizar os poliuretanos termoplásticos aqui descritos e produzir diferentes objetos e/ou artigos. Objetos e/ou artigos feitos com a tecnologia revelada não são excessivamente limitados.

[0092] Em algumas modalidades, o objeto e/ou artigo compreende louças de cozinha e armazenamento, móveis, componentes automotivos, brinquedos, roupas de esporte, dispositivos médicos, artigos médicos especializados, implantes médicos replicados, artigos dentários, recipientes de esterilização, cortinas, vestidos, filtros, produtos de higiene, fraldas, filmes, folhas, tubos, canos, encamisamento de fio, encamisamento de cabo, filmes agrícolas, geomembranas, equipamentos desportivos, filme fundido, filme soprado, perfis, componentes de barco e de embarcações de água, caixotes, contentores, embalagem, material de laboratório, tapetes de chão do escritório, porta-amostras de instrumentação, recipientes de armazenamento de líquidos, materiais de embalagem, tubos médicos e válvulas, componente do calçado, uma folha, uma fita, um tapete, um adesivo, uma bainha de arame, um cabo, um protetor de vestuário, uma parte automotiva, um revestimento, um laminado de espuma, um artigo moldável, uma pele de automóvel, um toldo, uma lona, um artigo de couro, um artigo de construção de telhados, um volante, um revestimento em pó, um molde de lama em pó, um bem consumo durável, uma pega, uma alça, uma mangueira, um forro de mangueira, um tubo, um revestimento de tubo, uma roda de rodízio, uma roda de skate, um componente de computador, um cinto, um aplicativo, um componente do calçado, uma correia transportadora ou temporizada, uma luva, uma fibra, um tecido, ou uma peça de vestuário.

[0093] Artigos adicionais que podem ser utilizados na presente invenção incluem, joias, peças personalizadas

e/ou colecionáveis, tais como, mas não limitados a moedas medalhões, quadros e molduras, quadros de óculos, chaves, copos, canecas, miniaturas e modelos, pulseiras, figuras de ação personalizadas, e semelhantes.

[0094] Tal como com toda fabricação aditiva há um valor particular para tal tecnologia em fazer artigos como parte de prototipagem rápida e desenvolvimento de novos produtos, como parte de fazer peças personalizadas e/ou uma única, ou em aplicações similares, onde a produção em massa de um artigo em grande número, não é justificada e/ou prática.

[0095] De modo mais geral, as composições da invenção, incluindo quaisquer misturas dos mesmos, podem ser úteis em uma grande variedade de aplicações, incluindo artigos transparentes, tais como louças de cozinha e armazenamento, e em outros artigos, tais como componentes para automóveis, os dispositivos médicos esterilizáveis, fibras, tecidos, tecidos não urdidos, películas orientadas, e de outros tais artigos. As composições são adequadas para componentes automotivos, tais como para-choques, grades, peças de acabamento, painéis e painéis de instrumentos, porta exterior e componentes capuz, spoiler, pára-brisas, os tampões, habitação espelho, painel de corpo, moldagem de lado protetor, e outros componentes internos e externos associados com automóveis, caminhões, barcos e outros veículos.

[0096] Outros artigos úteis e produtos podem ser formados a partir das composições da invenção, incluindo: o material de laboratório, tais como garrafas de rolo para o crescimento da cultura e frascos de media, janelas de amostra instrumentação; recipientes de armazenamento de líquidos, tais como sacos, bolsas e frascos para armazenamento e infusão IV de sangue ou soluções; material de embalagem,

incluindo os de qualquer dispositivo médico ou fármacos, incluindo de dose unitária ou outro blister ou embalagem de bolhas, bem como para a embalagem ou contendo alimentos preservados por irradiação. Outros itens úteis incluem tubagem médica e válvulas para qualquer dispositivo médico, incluindo kits de perfusão, cateteres, e de terapia respiratória, assim como materiais de embalagem para dispositivos médicos ou alimentos que sejam irradiados incluindo tabuleiros, bem como o líquido armazenado, particularmente água, leite, ou sumo, contentores incluindo doses unitárias e recipientes de armazenagem a granel, bem como meios de transferência, tais como tubos, mangueiras, tubos, e tais, incluindo os forros e/ou os revestimentos destes. Em algumas modalidades, os artigos da invenção são as mangueiras de incêndio, que incluem um revestimento feito a partir das composições aqui descritas TPU. Em algumas modalidades, o revestimento é uma camada aplicada ao revestimento interior da mangueira de incêndio.

[0097] Ainda mais útil aplicações e artigos incluem: artigo automotiva incluindo capas de air bag, superfícies interiores de automóveis; dispositivos biomédicos, incluindo dispositivos implantáveis, marcapasso, corações artificiais, válvulas cardíacas, revestimentos de stent, tendões artificiais, artérias e veias, implantes contendo agentes farmaceuticamente ativos, sacos de médicos, tubos médicos, dispositivos de administração de medicamentos, tais como anéis intravaginais, e implantes bioabsorvíveis; artigos relacionados a sapato, incluindo uma parte superior e uma sola, em que a sola pode incluir uma sola interior, uma sola intermédia e uma sola exterior, sistemas adesivos para ligar qualquer uma das partes descritas, outras peças de calçado, incluindo adesivos e revestimentos de tecido, grampos, membranas, bexigas de gás

, bexigas de gel ou bexigas de fluido, inserções infladas ou infláveis, inserções laminados, dispositivos de amortecimento, solas feitas com microesferas, saltos, rodas embutidas na sola de sapato, línguas infláveis, tecidos e tecidos não tecidos, odor e absorventes de umidade, coleiras tornozelo pressurizados, ilhós e laços, aparelho ortopédico ou inserção, almofadas de gel, pastilhas elásticas, membranas de barreira e tecidos e couro artificial; bola de golfe artigos, incluindo bolas de golfe de 2 peças e 3 peças, incluindo a tampa e o núcleo.

[0098] De particular relevância são artigos médicos, tais como ortopedia, implantes, ossos, itens odontológicos, veias, etc., que são personalizadas para o paciente personalizado. Por exemplo, seções de osso e/ou implantes podem ser preparados utilizando os sistemas e métodos descritos acima, para um paciente específico, onde os implantes são concebidos especificamente para o paciente.

[0099] A quantidade de cada componente químico descrito é apresentada exclusiva de qualquer óleo de solvente ou diluente, que pode ser habitualmente presente no material comercial, isto é, em uma base de composto químico ativo, a menos que indicado de outra forma. No entanto, a menos que indicado de outra forma, cada produto químico ou composição aqui referida deve ser interpretado como sendo um material de grau comercial que pode conter os isômeros, subprodutos, derivados, e outros tais materiais que são normalmente entendidos como estando presente no grau comercial.

[0100] Sabe-se que alguns dos materiais descritos acima podem interagir na formulação final, de modo que os componentes da formulação final podem ser diferentes daqueles que são inicialmente adicionados. Por exemplo, os íons de metal (de, por exemplo, um retardante de chama) pode migrar para outros sítios ácidos aniônicos ou de outras

moléculas. Os produtos assim formados, incluindo os produtos formados em cima empregando a composição da tecnologia aqui descrita, na sua utilização pretendida, pode não ser susceptível de fácil descrição. No entanto, todas essas modificações e os produtos de reação estão incluídos dentro do âmbito da tecnologia aqui descrita; a tecnologia aqui descrita inclui a composição preparada por mistura dos componentes acima descritos.

#### EXEMPLOS

[0101] A tecnologia aqui descrita possa ser melhor compreendida com referência aos seguintes exemplos.

[0102] Materiais. Vários poliuretanos termoplásticos (TPU) são preparadas e avaliadas quanto à sua aptidão para utilização em modelagem por fusão e deposição. TPU-A é TPU de poliéster com uma razão molar de extensor de cadeia de poliol de cerca de 1,4 e um teor em segmento rígido de cerca de 50%. TPU-B é TPU poliéter com uma razão molar de extensor de cadeia de poliol de cerca de 2,0 e um teor em segmento rígido de cerca de 48%. TPU-C é TPU de poliéster com uma razão molar de extensor de cadeia de poliol de cerca de 3,9 e um teor em segmento rígido de cerca de 52%. TPU-D é TPU poliéter com uma razão molar de extensor de cadeia de poliol de cerca de 3,7 e um teor em segmento rígido de cerca de 43%.

[0103] Cada material TPU é testado para determinar a sua adequação para uso em processos de modelagem deposição fundida. Os resultados deste ensaio encontram-se resumidos abaixo. Todos os dados do módulo são recolhidos por ASTM D5279.

Tabela 1: Resumo das propriedades de TPU relacionadas com o processamento FDM

	<b>TPU-A</b>	<b>TPU-B</b>	<b>TPU-C</b>	<b>TPU-D</b>
T <sub>c</sub> (°C)	73	99	102	117
T <sub>m</sub> (°C)	130	140	170	192
G' a 20 °C (MPa)	37,9	12,4	36,5	17,1
G' a 50 °C (MPa)	18,2	10,1	18,8	14,8
G' a 100 °C (MPa)	7,4	4,4	9	7,9
G' a 120 °C (MPa)		2,8	6,7	5,5
G' a 150 °C (MPa)	0,83	0,5	3,6	1,5
Crossover G'/G'' (°C)	165	178	188	178

[0104] Utilizando os dados anteriores, percentagem de retenção do módulo de armazenamento de cisalhamento é calculado e resumido na tabela abaixo.

Tabela 2: Resumo da Retenção do Módulo de Armazenamento de Cisalhamento

	<b>TPU-A</b>	<b>TPU-B</b>	<b>TPU-C</b>	<b>TPU-D</b>
Retenção de 20 °C a 50 °C	48%	81%	52%	87%
Retenção de 20 °C a 100 °C	20%	35%	25%	46%
Retenção de 20 °C a 120 °C		23%	18%	32%
Retenção de 20 °C a 150 °C	2%	4%	10%	9%
Retenção de 50 °C a 100 °C	41%	44%	48%	53%
Retenção de 50 °C a 120 °C		64%	74%	70%
Retenção de 50 °C a 150 °C		18%	54%	27%

[0105] Os resultados acima indicam que TPU-A é o menos adequado para a modelagem por fusão e deposição, enquanto TPU-B, TPU-C, e de TPU-D são mais adequados para a modelagem por fusão e deposição. Estes resultados correspondem com os resultados observados até à data no teste

de cada material TPU em sistemas de modelagem deposição fundida.

[0106] Distribuições de pesos moleculares podem ser medidos no cromatógrafo de permeação em gel Waters (GPC), equipado com bomba Waters Modelo 515, Waters Modelo 717 e auto-amostrador Waters Modelo 2414 detector de índice de refracção mantido a 40 °C. As condições de GPC pode ser uma temperatura de 40 °C, um conjunto de Phenogel Guarda coluna + 2x misturado D (5u), 300 x 7,5 mm, uma fase móvel de tetra-hidrofuran (THF), estabilizado com 250 ppm de hidroxitolueno butilado, uma taxa de fluxo de 1,0 ml/min, um volume de injeção de 50 µl, concentração da amostra -0,12%, e de aquisição de dados usando Waters capacitar Pro Software. Tipicamente, uma pequena quantidade, tipicamente cerca de 0,05 grama de polímero, é dissolvido em 20 ml de grau HPLC estabilizado THF, filtradas através de um filtro descartável de 0,45 micron politetrafluoroetileno (Whatman), e injetado na GPC. A curva de calibração de peso molecular pode ser estabelecida com padrões de poliestireno EasiCal® de Polymer Laboratories.

[0107] Cada um dos documentos acima referidos é aqui incorporado por referência, incluindo quaisquer candidaturas anteriores, quer sejam ou não listados acima, cuja prioridade é reivindicada. A menção de qualquer documento não é uma admissão de que tal documento qualifica como arte anterior ou constitui o conhecimento geral do perito na arte, em qualquer jurisdição. Exceto nos exemplos, ou onde de outro modo explicitamente indicado, todas as quantidades numéricas nesta descrição especificando quantidades de materiais, as condições de reação, peso molecular, número de átomos de carbono, e semelhantes, devem ser entendidos como modificados pela palavra "cerca de". É para ser compreendido que a quantidade, a faixa e os limites

superiores e inferiores relação estabelecidos neste documento podem ser combinados de forma independente. Do mesmo modo, as faixas e quantidades para cada elemento da tecnologia aqui descrita pode ser utilizada em conjunto com faixas de quantidades ou de qualquer dos outros elementos.

[0108] Tal como aqui utilizado, o termo de transição "compreendendo", que é sinônimo de "incluindo", "contendo", ou "caracterizado por", é inclusivo ou aberto e não exclui, etapas do método ou elementos não-recitados adicionais. No entanto, em cada recitação do "compreendendo" aqui, pretende-se que o termo também abrange, como modalidades alternativas, as frases "consistem essencialmente de" e "constituídos por", onde "consistindo de" exclui qualquer elemento ou etapa não especificados e "consistindo essencialmente permite a inclusão de elementos não-recitados adicionais ou etapas que não afetam materialmente as características básicas e novas da composição ou método em consideração. Isso é "consistindo essencialmente em" permite a inclusão de substâncias que não afetam materialmente a base e novas características da composição em consideração.

[0109] Enquanto certas modalidades representativas e detalhes tenham sido mostrados com o propósito de ilustrar a tecnologia assunto aqui descrito, será evidente para os especialistas nesta técnica que várias mudanças e modificações podem ser feitas sem se afastarem do âmbito do assunto invenção. Nesse respeito, o âmbito da tecnologia aqui descrita é apenas para ser limitado pelas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de fabricação de um objeto tridimensional **caracterizado** pelo fato de compreender a etapa de: (I) operar um sistema para fabricação de um objeto sólido de forma livre;

em que o dito sistema compreende um aparelho de fabricação de um sólido de forma livre que deposita contas de materiais de construção de uma maneira controlada;

de modo a formar o objeto tridimensional;

em que os ditos materiais de construção compreendem um poliuretano termoplástico derivado de (a) um componente de poliisocianato, (b) um componente de poliol, e (c) um componente extensor de cadeia opcional;

em que o poliuretano termoplástico resultante tem uma temperatura de cristalinização acima de 80°C; e

em que o poliuretano termoplástico resultante retém mais que 20% de seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 100°C em relação a seu módulo de armazenamento de cisalhamento a 20°C, o módulo sendo medido de acordo com a ASTM D5279.

2. Artigo de fabricação **caracterizado** por ser fabricado por um sistema para fabricação de um objeto sólido de forma livre.

3. Método, de acordo a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o dito aparelho de fabricação de um sólido de forma livre compreende (a) uma pluralidade de cabeças de dispensação; (b) um aparelho de fornecimento de material de construção configurado para fornecer uma pluralidade de materiais de construção ao dito aparelho de fabricação; e (c) uma unidade de controle configurada para controlar o dito aparelho de fabricação e o dito aparelho de fornecimento de material, com base em um modo de operação selecionado de uma pluralidade de modos de

operação predeterminados.

4. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o aparelho de fabricação de um sólido de forma livre compreende um aparelho de modelagem de deposição fundida.

5. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que a razão molar do extensor de cadeia para o poliol é maior que 1,5.

6. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o poliol tem um peso molecular médio numérico de pelo menos 900.

7. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o componente de poliisocianato compreende um diisocianato aromático.

8. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o componente de poliisocianato compreende 4,4'-metilenobis(fenil isocianato).

9. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o componente de poliol compreende poli(tetrametileno éter glicol), poli(adipato de butileno), ou uma combinação destes.

10. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o componente extensor de cadeia compreende um alquíleno diol linear.

11. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo fato de que o componente extensor de cadeia compreende 1,4-butanodiol.

12. Método ou artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que o poliuretano termoplástico ainda compreende um ou mais corantes, antioxidantes (incluindo fenólicos, fosfitos, tioésteres, e/ou aminas), antiozonantes, estabilizantes, cargas inertes, lubrificantes, inibidores, estabilizantes de hidrólise, estabilizantes de luz, estabilizantes de luz de aminas impedidas, absorvedores de UV de benzotriazol, estabilizantes de calor, estabilizantes para evitar descoloração, corantes, pigmentos, cargas inorgânicas e orgânicas, agentes de reforço, ou quaisquer combinações destes.

13. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 12, **caracterizado** pelo fato de que dito artigo compreende louças de cozinha e armazenamento, móveis, componentes automotivos, brinquedos, roupas de esporte, dispositivos médicos, artigos médicos personalizados, implantes médicos replicados, artigos dentários, recipientes de esterilização, cortinas, vestidos, filtros, produtos de higiene, fraldas, filmes, folhas, tubos, canos, encamisamento de fio, encamisamento de cabo, filmes agrícolas, geomembranas, equipamentos desportivos, filme fundido, filme soprado, perfis, componentes de barco e de embarcações de água, caixotes, containers, embalagem, material de laboratório, tapetes de chão de escritório, porta-amostras de instrumentação, recipientes de armazenamento de líquidos, materiais de embalagem, tubos e válvulas médicos, componente do calçado, uma folha, uma fita, um tapete, um adesivo, uma bainha de arame, um cabo, um protetor de vestuário, uma parte automotiva, um revestimento, um laminado de espuma, um artigo moldável, uma pele de automóvel, um toldo, uma lona, um artigo de couro, um artigo de construção de telhados, um

volante, um revestimento em pó, um molde de lama em pó, um bem consumo durável, uma pega, uma alça, uma mangueira, um forro de mangueira, um tubo, um revestimento de tubo, uma roda de rodízio, uma roda de skate, um componente de computador, um cinto, um aplique, um componente do calçado, uma correia transportadora ou temporizada, uma luva, uma fibra, um tecido, ou uma peça de vestuário.

14. Dispositivo médico **caracterizado** por ser fabricado a partir de um sistema para fabricação de sólido de forma livre.