



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

**(11) PI 0923983-9 B1**



**(22) Data do Depósito: 24/03/2009**

**(45) Data de Concessão: 11/02/2020**

---

**(54) Título:** POLIURETANO, ARTIGO E LAMINADO

**(51) Int.Cl.:** C08G 18/10; C08G 18/12; C08G 18/32; B32B 17/10; B32B 27/40; (...).

**(73) Titular(es):** PPG INDUSTRIES OHIO, INC..

**(72) Inventor(es):** THOMAS G. RUKAVINA; ROBERT M. HUNIA; CAROLINE S. HARRIS; YAN WANG; VERONICA L. FRAIN.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2009038076 de 24/03/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/110784 de 30/09/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 23/09/2011

**(57) Resumo:** POLIURETANO, ARTIGO E PRODUTO LAMINADO A presente invenção refere-se a poliuretanos incluindo um produto de reação de componentes incluindo: (a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato compreendendo um produto de reação de componentes incluindo: (i) aproximadamente 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e (ii) aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol; e (b) aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7 equivalentes de trimetilolpropano; e (c) até aproximadamente 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol, no qual os componentes do produto de reação são essencialmente livres de poliálcool de poliéster e poliálcool de poliéter. Composições, revestimentos e artigos feitos a partir de referidos poliuretanos e os métodos para a fabricação dos mesmos também são revelados.

## “POLIURETANO, ARTIGO E LAMINADO”

## Referência Cruzada aos Pedidos Relacionados

[001] O presente pedido de patente é uma continuação-em-parte do pedido de patente Norte-Americana No. 11/639,059 depositado em 14 de dezembro de 2006, o qual é uma continuação-em-parte do pedido de patente norte-americana no. 10/932,641 depositado em 1 de setembro de 2004 e dos pedidos de patente norte-americana nos. 11/303,670, 11/303,422, 11/303,892 e 11/303,671, cada um dos quais foi depositado em 16 de dezembro de 2005. Cada um dos pedidos de patentes acima mencionados é aqui incorporado a título de referência.

## Antecedentes da Invenção

## Campo da Invenção

[002] A presente invenção refere-se a poliuretanos e poli(ureiauretanos) preparados a partir de polióis ramificados, poliisocianatos ramificados e/ou trímeros de poliisocianatos, a artigos e revestimentos preparados com os mesmos e aos métodos para a fabricação dos mesmos.

## Considerações Técnicas

[003] Um número de materiais poliméricos orgânicos, por exemplo, plásticos tais como policarbonatos e acrílicos, foram desenvolvidos como alternativas e como substitutos para os vidros em aplicações tais como lentes óticas, fibras óticas, janelas e transparências automotivas, náuticas e para aviação. Por exemplo, no envidraçamento de aeronaves não só os policarbonatos, tais como LEXAN®, mas também os acrílicos obtiveram uma ampla aceitação de mercado. Estes materiais poliméricos podem proporcionar vantagens com relação ao vidro, incluindo resistência à quebra ou penetração, ser de peso mais leve para uma determinada aplicação, ter flexibilidade, ser fácil de moldar e facilidade na ação de tingir. Infelizmente, há algumas desvantagens sérias associadas com ambos os policarbonatos e os acrílicos. Os policarbonatos são facilmente arranhados e, se expostos diretamente a luz solar e a ambientes severos e inóspitos, rapidamente se torna difícil de ver através dos mesmos. Os acrílicos, embora

não tão fáceis de serem arranhados quanto os policarbonatos, não têm as propriedades físicas dos policarbonatos tais como temperatura de distorção a calor e resistência a impactos. Alguns policarbonatos com “alta resistência a impactos” podem ter uma resistência a impacto inconsistente que pode degradar com o tempo, uma resistência fraca no que diz respeito à propagação de rachaduras (fator k), uma fraca qualidade ótica, uma fraca resistência um solvente e uma fraca resistência climática. Embora os policarbonatos possam exibir uma boa resistência a impacto quando impactados a baixas velocidades, os impactos a altas velocidades, mais altas do que 335,3 m/s (1100 pés/segundo), tais como aquelas experimentadas em aplicações balísticas, uma bala de 9 mm (grão 125) disparada a partir de 6,1 m (20 pés) em uma velocidade de aproximadamente 411 m/s (1350 pés/segundo) pode passar facilmente através de um plástico de policarbonato com uma espessura de 2,5 cm (1 in).

[004] Ainda, os policarbonatos são tipicamente extrusados, algo que pode produzir distorções óticas no material extrusado na direção da extrusão. Para as aplicações óticas tais como na cobertura da cabine (cockpit) de aviões de caça, tipicamente, os policarbonatos devem sofrer uma etapa de processamento adicional para remover as distorções, algo que pode aumentar bastante o seu custo. Também, alguns policarbonatos são birrefringentes, algo que também pode causar distorções óticas. Por exemplo, o número de Abbe de LEXAN é 34. Os valores de Abbe mais altos indicam uma melhor acuidade visual e menos aberrações cromáticas.

[005] Assim sendo, há uma necessidade na técnica de desenvolver polímeros úteis para produzir artigos tendo uma boa qualidade ótica, alta resistência a impactos, alta força contra impactos, alto fator k, boa resistência balística, boa resistência a solventes e uma boa resistência a intempéries. A habilidade de fabricar artigos por meio de fundição ou moldagem da reação à injeção ao invés de extrusão também é algo desejável.

Sumário da Invenção

[006] Discussões sobre os vários aspectos e realizações de poliuretanos e de poli(ureiauretano) da presente invenção foram agrupadas abaixo. Embora os vários aspectos da invenção tenham sido agrupados com o propósito de discussão, os agrupamentos não são intencionados para limitar o escopo da invenção e os aspectos de um agrupamento podem ser relevantes aos assuntos de outros agrupamentos.

#### Grupo A

[007] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[008] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

#### Grupo B

[009] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[010] (a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[011] (i) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

e

[012] (ii) cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes de pelo menos um polioliol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[013] (b) cerca de 0,05 a cerca de 1,0 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

e

[014] (c) até cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol diferente a partir do polioliol ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[015] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster e polioliol poliéter.

[016] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos a partir de componentes da reação que compreendem:

[017] (a) reagir cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes de pelo menos um poliol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato; e

[018] (b) reagir o pré-polímero de uretano funcional de isocianato, cerca de 0,05 a cerca de 1,0 equivalentes de pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e até cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um poliol diferente a partir do poliol ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[019] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[020] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[021] um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[022] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e

[023] cerca de 0,3 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol; e

[024] cerca de 0,3 a cerca de 0,7 equivalentes de trimetilolpropano;  
e

[025] até cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol,

[026] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[027] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[028] um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[029] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e

[030] cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[031] cerca de 0,05 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um poliálcool ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[032] até cerca de 0,45 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[033] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliálcool poliéster e poliálcool poliéter.

[034] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de:

[035] um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[036] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e

[037] cerca de 0,3 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol; e

[038] cerca de 0,3 a cerca de 0,6 equivalentes de trimetilolpropano;

e

[039] cerca de 0,1 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol.

Grupo C

[040] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[041] pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trimeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e

[042] pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos dois grupos hidroxila,

[043] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[044] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de:

[045] cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato);

[046] cerca de 1,1 equivalentes de butanodiol; e

[047] cerca de 0,1 equivalentes de trímero de diisocianato de isoforona.

[048] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem:

[049] pelo menos um trímero de poliisocianato ou poliisocianato ramificado, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e

[050] pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos dois grupos hidroxila,

[051] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

Grupo D

[052] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[053] pelo menos um poliisocianato;

[054] pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[055] pelo menos um poliol tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos.

[056] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de:

[057] cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato);

[058] cerca de 0,3 a cerca de 0,5 equivalentes de trimetilolpropano;

[059] cerca de 0,2 a cerca de 0,5 equivalentes de bis(4-(2-hidroxietoxi)-3,5-dibromofenil) sulfona;

[060] cerca de 0,2 a cerca de 0,5 equivalentes de 1,4-ciclohexano dimetanol; e

[061] cerca de 0,2 a cerca de 0,5 equivalentes de 3,6-ditio-1,2-octanodiol.

[062] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[063] pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trimeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato;

[064] pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila; e

[065] pelo menos um polioliol tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos.

[066] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem:

[067] pelo menos um poliisocianato;

[068] pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[069] pelo menos um polioliol tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos.

[070] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem as etapas de:

[071] reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e

[072] reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um polioliol tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos para formar o poliuretano.

#### Grupo E

[073] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[074] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[075] cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[076] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol,

[077] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter e agente de cura amina e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[078] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de:

[079] cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato);

[080] cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano;

[081] cerca de 0,5 a cerca de 0,55 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol; e

[082] cerca de 0,15 a cerca de 0,2 equivalentes de polihexileno carbonato diol em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[083] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem:

[084] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[085] cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[086] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol,

[087] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter e agente de cura amina e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[088] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem as etapas de:

[089] reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e

[090] reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um policarbonato diol para formar o poliuretano.

#### Grupo F

[091] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[092] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[093] cerca de 0,05 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

[094] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol; e

[095] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol diferente a partir do polioliol ramificado tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[096] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéter e os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[097] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos que compreendem reagir em um processo de um pote componentes da reação que compreendem:

[098] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[099] cerca de 0,05 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

[0100] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol; e

[0101] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol diferente a partir do polioliol ramificado tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[0102] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéter e os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0103] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0104] um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0105] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e

[0106] cerca de 0,3 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou ciclohexano dimetanol; e

[0107] cerca de 0,1 a cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano;

[0108] cerca de 0,4 a cerca de 0,5 equivalentes de butanodiol ou ciclohexano dimetanol; e

[0109] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol,

[0110] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéter.

[0111] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos para preparar poliuretanos a partir de componentes da reação que compreendem:

[0112] reagir cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato e cerca de 0,3 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou ciclohexano dimetanol para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato; e

[0113] reagir o pré-polímero de uretano funcional de isocianato, cerca de 0,1 a cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano, cerca de 0,4 a cerca de 0,5 equivalentes de butanodiol ou ciclohexano dimetano; e cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter.

[0114] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0115] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[0116] cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

[0117] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol; e

[0118] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[0119] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0120] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem:

[0121] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[0122] cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

[0123] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol; e

[0124] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[0125] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0126] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem as etapas de:

[0127] reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e

[0128] reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um policarbonato diol e pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para formar o poliuretano

[0129] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter.

#### Grupo G

[0130] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0131] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[0132] cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

[0133] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um polioli selecionado a partir do grupo que consiste de polioli poliéster, polioli policaprolactona e misturas dos mesmos; e

[0134] cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes de pelo menos um diol alifático,

[0135] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter e agente de cura amina e em que os componentes

da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0136] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de:

[0137] cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato);

[0138] cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano;

[0139] cerca de 0,5 equivalentes de decanodiol; e

[0140] cerca de 0,2 equivalentes de polioli policaprolactona,

[0141] em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0142] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem:

[0143] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[0144] cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0145] cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um polioli selecionado a partir do grupo que consiste de polioli poliéster, polioli policaprolactona e misturas dos mesmos; e

[0146] cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes de pelo menos um diol alifático,

[0147] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéster e agente de cura amina.

[0148] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem as etapas de:

[0149] reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e

[0150] reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um polioli selecionado a partir do grupo que consiste de polioli poliéster, polioli policaprolactona e misturas dos mesmos e cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes de pelo menos um diol alifático para formar o poliuretano.

#### Grupo H

[0151] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0152] um pré-polímero que é o produto da reação de componentes que compreendem:

[0153] pelo menos um poliisocianato;

[0154] pelo menos um polioli policaprolactona; e

[0155] pelo menos um polioli selecionado a partir do grupo que consiste de polioli polialquilenos, polioli poliéter e misturas dos mesmos; e

[0156] pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono.

[0157] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0158] um pré-polímero que é o produto da reação de componentes que compreendem:

[0159] diisocianato alifático ou cicloalifático;

[0160] policaprolactona diol;

[0161] polietileno glicol e

[0162] copolímero de polioxietileno e polioxipropileno; e

[0163] pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono.

[0164] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem as etapas de:

[0165] reagir os componentes que compreendem:

[0166] pelo menos um poliisocianato;

[0167] pelo menos um poliol policaprolactona; e

[0168] pelo menos um poliol selecionado a partir do grupo que consiste de poliol polialquileno, poliol poliéter e misturas dos mesmos,

[0169] para formar um pré-polímero de poliuretano ; e

[0170] reagir o pré-polímero com pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para formar o poliuretano.

Grupo I

[0171] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0172] pelo menos um pré-polímero de ureia funcional de isocianato que compreende um produto da reação de:

[0173] pelo menos um poliisocianato; e

[0174] água; e

[0175] pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila,

[0176] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina.

[0177] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano) que compreendem as etapas de:

[0178] reagir pelo menos um poliisocianato e água para formar um pré-polímero de ureia funcional de isocianato; e

[0179] reagir os componentes do produto da reação que compreendem o pré-polímero de ureia funcional de isocianato com pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila,

[0180] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina.

#### Grupo J

[0181] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0182] pelo menos um pré-polímero de ureia funcional de isocianato que compreende um produto da reação de:

[0183] pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e

[0184] água; e

[0185] pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila.

[0186] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano)s que compreendem as etapas de:

[0187] reagir pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados e água para formar um pré-polímero de ureia funcional de isocianato; e

[0188] reagir os componentes do produto da reação que compreendem o pré-polímero de ureia funcional de isocianato com pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila,

[0189] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina.

## Grupo K

[0190] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0191] pelo menos um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato que compreende o produto da reação de:

[0192] pelo menos um pré-polímero de uretano funcional de isocianato

[0193] que compreende o produto da reação de:

[0194] uma primeira quantidade de pelo menos um poliisocianato; e

[0195] uma primeira quantidade de pelo menos um poliol ramificado;

[0196] e

[0197] água,

[0198] para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato; e

[0199] uma segunda quantidade de pelo menos um poliisocianato e uma segunda quantidade de pelo menos um poliol ramificado.

[0200] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano)s que compreendem as etapas de:

[0201] reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato;

[0202] reagir o pré-polímero de uretano funcional de isocianato com água e poliisocianato para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato; e

[0203] reagir os componentes do produto da reação que compreendem o pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato com pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila,

[0204] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina.

Grupo L

[0205] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0206] pelo menos um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato que compreende o produto da reação de:

[0207] pelo menos um pré-polímero de uretano funcional de isocianato

[0208] que compreende o produto da reação de:

[0209] uma primeira quantidade de pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e

[0210] uma primeira quantidade de pelo menos um poliol alifático; e

[0211] água,

[0212] para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato; e

[0213] uma segunda quantidade de pelo menos um poliisocianato e uma segunda quantidade de pelo menos um poliol alifático.

[0214] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano)s que compreendem as etapas de:

[0215] reagir pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados e pelo

menos um poliálcool alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato;

[0216] reagir o pré-polímero de uretano funcional de isocianato com água e poliisocianato para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato;  
e

[0217] reagir os componentes do produto da reação que compreendem o pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato com pelo menos um poliálcool alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila,

[0218] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina.

#### Grupo M

[0219] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0220] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[0221] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um poliálcool ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

[0222] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diálcool alifático tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[0223] pelo menos um agente de cura amina,

[0224] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliálcool poliéster e poliálcool poliéter.

[0225] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano) que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem:

[0226] pelo menos um poliisocianato;

[0227] pelo menos um poliálcool ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

[0228] pelo menos um diol alifático tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[0229] agente de cura amina,

[0230] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéster e polioli poliéter.

#### Grupo N

[0231] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0232] pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato;

[0233] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioli tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila; e

[0234] pelo menos um agente de cura amina,

[0235] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéster e polioli poliéter.

[0236] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano) que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem:

[0237] pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados;

[0238] pelo menos um polioli alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila;

[0239] pelo menos um diol alifático tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[0240] agente de cura amina,

[0241] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliálcool poliéster e poliálcool poliéter.

#### Grupo O

[0242] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona materiais de poliuretano que compreendem uma primeira porção de partículas cristalinas tendo auto-orientação e ligadas juntas para fixar a orientação das mesmas ao longo de uma primeira direção cristalográfica e uma segunda porção de partículas cristalinas tendo auto-orientação e ligadas juntas para fixar a orientação das mesmas ao longo de uma segunda direção cristalográfica, a primeira direção cristalográfica sendo diferente a partir da segunda direção cristalográfica, em que as referidas partículas cristalinas compreendem pelo menos cerca de 30% do volume total do material de poliuretano.

#### Grupo P

[0243] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar uma composição de revestimento em pó de poliuretano que compreendem as etapas de: reagir pelo menos um poliisocianato com pelo menos um poliálcool alifático para formar um pré-polímero hidróxi funcional em geral sólido; fundir o pré-polímero hidróxi funcional; fundir pelo menos um poliisocianato em geral sólido para formar um poliisocianato fundido; misturar o pré-polímero hidróxi funcional e poliisocianato fundido para formar uma mistura; e solidificar a mistura para formar uma composição de revestimento em pó em geral sólida.

[0244] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar uma composição de revestimento em pó de poliuretano que compreendem as etapas de: reagir pelo menos um poliisocianato com pelo menos um poliálcool alifático para formar um pré-polímero hidróxi funcional em geral sólido; dissolver o pré-polímero hidróxi funcional em um primeiro solvente para formar uma primeira solução; dissolver pelo menos um poliisocianato em geral sólido em um segundo solvente que é o mesmo que ou compatível com o primeiro solvente para formar uma segunda solução;

misturar as primeira e segunda soluções; e remover substancialmente todo o solvente para formar uma composição de revestimento em pó em geral sólida.

#### Grupo Q

[0245] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona composições de poliuretano que compreendem: pelo menos um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0246] (i) pelo menos um poliisocianato;

[0247] pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0248] pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[0249] pelo menos um material de reforço selecionado a partir do grupo que consiste de materiais inorgânicos poliméricos, materiais inorgânicos não poliméricos, materiais poliméricos orgânicos, materiais orgânicos não poliméricos, compósitos dos mesmos, e combinações dos mesmos.

[0250] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona composições de poliuretano que compreendem:

[0251] pelo menos um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0252] pelo menos um poliisocianato;

[0253] pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0254] pelo menos um polioliol tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos; e

[0255] pelo menos um material de reforço selecionado a partir do grupo que consiste de materiais inorgânicos poliméricos, materiais inorgânicos não poliméricos, materiais poliméricos orgânicos, materiais orgânicos não poliméricos, compósitos dos mesmos, e misturas dos mesmos.

[0256] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona composições de poliuretano que compreendem:

[0257] um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0258] um pré-polímero que é o produto da reação de componentes que compreendem:

[0259] pelo menos um poliisocianato;

[0260] pelo menos um poliálcool policaprolactona; e

[0261] pelo menos um poliálcool selecionado a partir do grupo que consiste de poliálcool polialquilenos, poliálcool poliéter e misturas dos mesmos; e

[0262] pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[0263] pelo menos um material de reforço selecionado a partir do grupo que consiste de materiais inorgânicos poliméricos, materiais inorgânicos não poliméricos, materiais poliméricos orgânicos, materiais orgânicos não poliméricos, compósitos dos mesmos, e misturas dos mesmos.

[0264] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona composições de poliuretano que compreendem:

[0265] pelo menos um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0266] pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato ou poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e

[0267] pelo menos um poliálcool alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos dois grupos hidroxila; e

[0268] pelo menos um material de reforço selecionado a partir do grupo que consiste de materiais inorgânicos poliméricos, materiais inorgânicos não poliméricos, materiais poliméricos orgânicos, materiais orgânicos não poliméricos, compósitos dos mesmos, e misturas dos mesmos.

[0269] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s composições que compreendem:

[0270] pelo menos um poli(ureiauretano) que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0271] pelo menos um pré-polímero de isocianato funcional que compreendem um produto da reação de:

[0272] pelo menos um poliisocianato; e

[0273] água; e

[0274] pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila,

[0275] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina; e

[0276] pelo menos um material de reforço selecionado a partir do grupo que consiste de materiais inorgânicos poliméricos, materiais inorgânicos não poliméricos, materiais poliméricos orgânicos, materiais orgânicos não poliméricos, compósitos dos mesmos, e misturas dos mesmos.

[0277] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s composições que compreendem:

[0278] pelo menos um poli(ureiauretano) que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0279] pelo menos um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de:

[0280] uma primeira quantidade de pelo menos um poliisocianato; e

[0281] uma primeira quantidade de pelo menos um poliol ramificado;

e

[0282] água,

[0283] para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato; e

[0284] uma segunda quantidade de pelo menos um poliisocianato e uma segunda quantidade de pelo menos um poliol ramificado; e

[0285] pelo menos um material de reforço selecionado a partir do grupo que consiste de materiais inorgânicos poliméricos, materiais inorgânicos não poliméricos, materiais poliméricos orgânicos, materiais orgânicos não poliméricos, compósitos dos mesmos, e misturas dos mesmos.

[0286] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos para formar uma composição de poliuretano reforçada, que compreende as etapas de: misturar uma solução precursora dos componentes do produto da reação do poliuretano ou poli(ureiauretano) acima com um precursor para as nanoestruturas; formar as nanoestruturas a partir do precursor das nanoestruturas na matriz de poliuretano ; e polimerizar o precursor dos componentes do produto da reação para formar o poliuretano.

#### Grupo R

[0287] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona um laminado que compreende:

[0288] pelo menos uma camada de pelo menos um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0289] pelo menos um poliisocianato;

[0290] pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0291] pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[0292] pelo menos uma camada de um substrato selecionado a partir do grupo que consiste de papel, vidro, cerâmica, madeira, alvenaria, têxtil, metal ou material polimérico orgânico e combinações dos mesmos.

[0293] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona um laminado que compreende:

[0294] pelo menos uma camada de pelo menos um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0295] pelo menos um poliisocianato;

[0296] pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e

[0297] pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0298] pelo menos um poliol tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos; e

[0299] pelo menos uma camada de um substrato selecionado a partir do grupo que consiste de papel, vidro, cerâmica, madeira, alvenaria, têxtil, metal ou material polimérico orgânico e combinações dos mesmos.

[0300] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona um laminado que compreende:

[0301] pelo menos uma camada de pelo menos um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0302] um pré-polímero que é o produto da reação de componentes que compreendem:

[0303] pelo menos um poliisocianato;

[0304] pelo menos um poliol policaprolactona; e

[0305] pelo menos um poliol selecionado a partir do grupo que consiste de poliol polialquileno, poliol poliéter e misturas dos mesmos; e

[0306] pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e

[0307] pelo menos uma camada de um substrato selecionado a partir do grupo que consiste de papel, vidro, cerâmica, madeira, alvenaria, têxtil, metal ou material polimérico orgânico e combinações dos mesmos.

[0308] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona um laminado que compreende:

[0309] pelo menos uma camada de pelo menos um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0310] pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato ou poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e

[0311] pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e

[0312] pelo menos dois grupos hidroxila; e

[0313] pelo menos uma camada de um substrato selecionado a partir do grupo que consiste de papel, vidro, cerâmica, madeira, alvenaria, têxtil, metal ou material polimérico orgânico e combinações dos mesmos.

[0314] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona um laminado que compreende:

[0315] pelo menos uma camada de pelo menos um poli(ureiauretano) que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0316] pelo menos um pré-polímero de isocianato funcional que compreendem um produto da reação de:

[0317] pelo menos um poliisocianato; e

[0318] água; e

[0319] pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila,

[0320] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina; e

[0321] pelo menos uma camada de um substrato selecionado a partir do grupo que consiste de papel, vidro, cerâmica, madeira, alvenaria, têxtil, metal ou material polimérico orgânico e combinações dos mesmos.

[0322] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona um laminado que compreende:

[0323] pelo menos uma camada de pelo menos um poli(ureiauretano) que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0324] pelo menos um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato

[0325] que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem

[0326] pelo menos um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de:

[0327] uma primeira quantidade de pelo menos um poliisocianato; e

[0328] uma primeira quantidade de pelo menos um polioliol ramificado;

e

[0329] água,

[0330] para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato; e

[0331] uma segunda quantidade de pelo menos um poliisocianato e uma segunda quantidade de pelo menos um polioliol ramificado; e

[0332] (B) pelo menos uma camada de um substrato selecionado a partir do grupo que consiste de papel, vidro, cerâmica, madeira, alvenaria, têxtil, metal ou material polimérico orgânico e combinações dos mesmos.

[0333] Composições curadas, artigos, laminados e métodos de produzir e usar as mesmas que compreendem os poliuretanos e poli(ureiauretano)s acima são também proporcionados pela presente invenção.

[0334] cerca de 0,05 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 12 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0335] cerca de 0,1 a cerca de 0,95 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[0336] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéster e polioli poliéter e os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0337] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de:

[0338] cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato);

[0339] cerca de 0,3 a cerca de 0,5 equivalentes de trimetilolpropano;  
e

[0340] cerca de 0,3 a cerca de 0,7 equivalentes de 1,10-dodecanodiol, butanodiol ou pentanodiol, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0341] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona um artigo que compreende um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

[0342] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[0343] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0344] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 12 átomos de carbono,

[0345] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéster e polioli poliéter, e o artigo tem uma resistência de Impacto de Gardner de pelo menos cerca de 200 polegada-libra (23 Joules) de acordo com ASTM-D 5420-04.

[0346] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem:

[0347] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[0348] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0349] cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 12 átomos de carbono,

[0350] em que os componentes são essencialmente livres de polioliol poliéster e polioliol poliéter e os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0351] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretano que compreendem as etapas de:

[0352] reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e

[0353] reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um diol tendo de 2 a 12 átomos de carbono para formar o poliuretano

[0354] em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

#### Breve Descrição Dos Desenhos

[0355] O sumário anterior, assim como a descrição detalhada a seguir, será melhor entendida quando lida em conjunto com os desenhos em anexo. Nos desenhos:

[0356] A Figura 1 é um gráfico de G' e G'' como uma função da temperatura medida usando Análise Mecânica Dinâmica (DMA) mostrando módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan para a fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 1 da presente invenção;

[0357] A Figura 2 é um gráfico de  $G'$  e  $G''$  como uma função da temperatura medida usando Análise Mecânica Dinâmica (DMA) mostrando módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan para a fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 da presente invenção;

[0358] A Figura 3 é um gráfico de  $G'$  e  $G''$  como uma função da temperatura medida usando Análise Mecânica Dinâmica (DMA) mostrando módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan para a fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 40 da presente invenção;

[0359] A Figura 4 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 analisada duas semanas após a formação de acordo com a presente invenção;

[0360] A Figura 5 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 analisada cerca de três semanas após a formação de acordo com a presente invenção;

[0361] A Figura 6 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma primeira porção de uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 analisada cerca de sete meses após a formação de acordo com a presente invenção;

[0362] A Figura 7 é um padrão de difração de elétrons de uma fundição do poliuretano do Exemplo A, Formulação 2 da Figura 6;

[0363] A Figura 8 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma segunda porção da fundição do poliuretano da Figura 6 de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 preparada após envelhecimento em condições ambientais por cerca de sete meses de acordo com a presente invenção;

[0364] A Figura 9 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma primeira porção de uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 preparada após envelhecimento a temperatura ambiente por cerca de duas a quatro semanas;

[0365] A Figura 10 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma segunda porção da fundição do poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 mostrada na Figura 9;

[0366] A Figura 11 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2;

[0367] A Figura 12 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma primeira porção de uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 preparada após envelhecimento a temperatura ambiente por cerca de sete meses;

[0368] A Figura 13 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma segunda porção de uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 mostrada na Figura 12;

[0369] A Figura 14 é um gráfico de fluxo de calor como uma função da temperatura medida usando Calorimetria de Leitura Diferencial (DSC) para fundições de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 medida após envelhecimento em condições ambientais por duas semanas, três meses e sete meses, respectivamente, de acordo com a presente invenção;

[0370] A Figura 15 é um gráfico de Impacto de Gardner como uma função do Módulo de Young para fundições de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulações 1 e 2 medidas após envelhecimento em condições ambientais por sete meses e um ano, respectivamente, de acordo com a presente invenção;

[0371] A Figura 16 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo A, Formulação 114, de acordo com a presente invenção;

[0372] A Figura 17 é uma fotografia de uma vista em perspectiva de uma amostra de teste da Formulação 2, Exemplo A após impactar a amostra com balas

de calibre 0,40 a partir de 30 pés (9,2 m) a uma velocidade de 987 pés/segundos (300,8 metros/segundos);

[0373] A Figura 18 é uma fotografia de uma vista elevada dianteira de uma amostra de teste da Formulação 2, Exemplo A após impactar a amostra com um revólver de calibre 12 que disparou a partir de 6,1 m (20 pés) a uma velocidade de 1290 pés/segundos (393,2 metros/segundos) usando projéteis de chumbo para caça pesada;

[0374] A Figura 19 é uma fotografia de uma vista elevada dianteira de uma amostra de teste da Formulação 93, Exemplo A é uma fotografia de uma vista elevada dianteira de uma amostra de teste de balas de 9 mm que foram disparadas a partir de 6,1 m (20 pés) a uma velocidade de 1350 pés/segundos (411,5 metros/segundos);

[0375] A Figura 20 é uma fotografia de uma vista em perspectiva de uma amostra de teste da Formulação 94, Exemplo A após impactar a amostra com uma bala de 9 mm que disparou a partir de 6,1 m (20 pés) a uma velocidade inicial de 1350 pés/segundos (411,5 metros/segundos);

[0376] A Figura 21 é uma vista elevada lateral da amostra mostrada na Figura 20;

[0377] A Figura 22 é uma vista elevada dianteira de uma porção de um compósito de acordo com a presente invenção após impactar a amostra com quatro balas de 7,62 x 39 mm tendo um núcleo de aço que disparou a partir de um rifle AK-47 a partir de uma distância de 27,4 m (30 jardas) a uma velocidade inicial de 823 metros/segundos (2700 pés/segundos);

[0378] A Figura 23 é uma vista em perspectiva traseira da amostra da Figura 22.

[0379] A Figura 24 é um gráfico de fluxo de calor como uma função da temperatura medida usando Calorimetria de Leitura Diferencial (DSC) para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 da presente invenção;

[0380] A Figura 25 é um gráfico de fluxo de calor como uma função da temperatura medida usando (DSC) para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo A, Formulação 136 da presente invenção;

[0381] A Figura 26 é um gráfico de perda de peso como uma função da temperatura medida usando Análise Termogravimétrica (TGA) para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo A, Formulação 136 da presente invenção;

[0382] A Figura 27 é um gráfico de resistência de Impacto de Gardner como uma função do tempo de estadia na cabeça de mistura para amostras selecionadas de acordo com a presente invenção;

[0383] A Figura 28 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo L3, Teste #2, amostra 19, de acordo com a presente invenção;

[0384] A Figura 29 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo L3, Teste #2, amostra 21, de acordo com a presente invenção;

[0385] A Figura 30 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo L3, Teste #2, amostra 31, de acordo com a presente invenção;

[0386] A Figura 31 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo L3, Teste #2, amostra 46, de acordo com a presente invenção;

[0387] A Figura 32 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para

a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo L3, Teste #2, amostra 48, de acordo com a presente invenção;

[0388] A Figura 33 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo L3, Teste #2, amostra 49, de acordo com a presente invenção;

[0389] A Figura 34 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo L3, Teste #2, amostra 52, de acordo com a presente invenção;

[0390] A Figura 35 é um gráfico do Módulo de Young (psi) como uma função do tempo de estadia na cabeça de mistura (segundos) para amostras de poliuretano selecionadas preparadas de acordo com o Exemplo L3, Teste #2, de acordo com a presente invenção;

[0391] A Figura 36 é um gráfico de resistência de Impacto de Gardner como uma função do tempo de estadia na cabeça de mistura para amostras selecionadas de acordo com a presente invenção;

[0392] A Figura 37 é um gráfico de resistência de Impacto de Gardner como uma função do tempo de estadia na cabeça de mistura para amostras selecionadas de acordo com a presente invenção;

[0393] A Figura 38 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com o Exemplo L3, Teste #4, amostra 11, de acordo com a presente invenção;

[0394] A Figura 39 é um gráfico de tensão nominal em mm como uma função do tempo de teste para amostras de acrílico estirado convencional e a amostra # 1 (Formulação 3) Teste A de acordo com a presente invenção; e

[0395] A Figura 40 é um gráfico de barras do fator K médio em lbf/in<sup>3/2</sup> e deflexão em mm para amostras selecionadas de acordo com a presente invenção.

#### Descrição Detalhada

[0396] Como usado aqui, termos espaciais ou de direção, tais como "interior", "esquerdo", "direito", "para cima", "baixo", "horizontal", "vertical" e semelhantes, se referem a presente invenção tal como é descrita aqui. No entanto, deve ser entendido que a presente invenção pode assumir várias orientações alternativas e, conseqüentemente, os referidos termos não devem ser considerados como limitativos. Para os propósitos da presente especificação, salvo indicação em contrário, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, condições da reação, dimensões, características físicas e assim por diante usados na especificação e reivindicações devem ser entendidos como sendo modificados em todas as instâncias pelo termo "cerca de". Desse modo, a menos que indicado de outro modo, os parâmetros numéricos apresentados na especificação a seguir e nas reivindicações anexas são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas que se pretende obter com a presente invenção. No mínimo, e não como uma tentativa de limitar a aplicação da doutrina dos equivalentes ao âmbito das reivindicações, cada parâmetro numérico deve, pelo menos, ser interpretado à luz do número de dígitos significativos relatados e pela aplicação de técnicas comuns de arredondamento.

[0397] Não obstante as faixas e os parâmetros numéricos que definem o amplo escopo da presente invenção sejam aproximações, os valores numéricos estabelecidos nas amostras específicas são relatados com a maior precisão possível. Qualquer valor numérico, no entanto, contém inerentemente certos erros resultantes necessariamente do desvio padrão encontrado em suas respectivas medições de teste.

[0398] Além disso, deve ser entendido que qualquer intervalo numérico aqui recitado pretende incluir todos os subintervalos nele incluídos. Por exemplo, um intervalo de "1 a 10" destina-se a incluir todo e qualquer subintervalo entre e incluindo

o valor mínimo recitado de 1 e o valor máximo recitado de 10, ou seja, todas as subfaixas começando com um valor mínimo igual a ou maior que 1 e terminando com um valor máximo igual ou menor que 10, e todas os subintervalos entre, por exemplo, 1 a 6,3 ou 5,5 a 10 ou 2,7 a 6,1.

[0399] “Alquila” quer dizer um grupo hidrocarboneto alifático que pode ser retilíneo ou ramificado e que compreende cerca de 1 a cerca de 20 átomos de carbono na cadeia. Exemplos não limitantes dos Grupos alquila adequados contêm cerca de 1 a cerca de 18 átomos de carbono na cadeia, ou cerca de 1 a cerca de 6 átomos de carbono na cadeia. Ramificado quer dizer que um ou mais grupos alquila inferior tais como metila, etila ou propila, são fixados a uma cadeia alquila inferior. “Alquila inferior” ou “alquila de cadeia curta” quer dizer um grupo tendo cerca de 1 a cerca de 6 átomos de carbono na cadeia que pode ser retilíneo ou ramificado. “Alquila” pode ser não substituído ou opcionalmente substituído por um ou mais substituintes que podem ser os mesmos ou diferentes, cada substituinte sendo independentemente selecionado a partir do grupo que consiste de halo, alquila, arila, cicloalquila, ciano, hidroxí, alcoxi, alquiltio, amino, -NH(alquila), -NH(cicloalquil), -N(alquila)<sub>2</sub>, carboxi e -C(O)O-alquila. Exemplos não limitantes dos Grupos alquila adequados incluem metila, etila, n-propila, isopropila e t-butila.

[0400] “Alquilenos” quer dizer um grupo difuncional obtido por remoção de um átomo de hidrogênio a partir de um grupo alquila que é definido acima. Exemplos não limitantes de alquilenos incluem metileno, etileno e propileno.

[0401] “Arila” quer dizer um sistema de anel aromático monocíclico ou multicíclico que compreende cerca de 6 a cerca de 14 átomos de carbono, ou cerca de 6 a cerca de 10 átomos de carbono. O grupo arila pode ser opcionalmente substituído com um ou mais “substituintes no sistema de anel” que podem ser os mesmos ou diferentes, e são como definidos aqui. Exemplos não limitantes dos Grupos arila adequados incluem fenila e naftila.

[0402] “Heteroarila” quer dizer um sistema de anel aromático monocíclico ou multicíclico que compreende cerca de 5 a cerca de 14 átomos no anel, ou cerca de 5 a cerca de 10 átomos no anel, em que um ou mais dos átomos no anel é um elemento diferente de carbono, por exemplo, nitrogênio, oxigênio ou enxofre, isoladamente ou em combinação. Em algumas modalidades não limitantes, as heteroarilas contêm cerca de 5 a cerca de 6 átomos no anel. A “heteroarila” pode ser opcionalmente substituída por um ou mais “substituintes no sistema de anel” que podem ser os mesmos ou diferentes, e são como definidos aqui. O prefixo aza, oxa ou tia antes do nome raiz heteroarila quer dizer que pelo menos um de um átomo de nitrogênio, oxigênio ou enxofre respectivamente, está presente como um átomo no anel. Um átomo de nitrogênio de uma heteroarila pode ser opcionalmente oxidado ao N-óxido correspondente. Exemplos não limitantes de heteroarilas adequadas incluem piridila, pirazinila, furanila, tienila, pirimidinila, piridona (incluindo piridonas N-substituídas), isoxazolila, isotiazolila, oxazolila, tiazolila, pirazolila, furazanila, pirrolila, pirazolila, triazolila, 1,2,4-tiadiazolila, pirazinila, piridazinila, quinoxalinila, ftalazinila, oxindolila, imidazo[1,2-a]piridinila, imidazo[2,1-b]tiazolila, benzofurazanila, indolila, azaindolila, benzimidazolila, benzotienila, quinolinila, imidazolila, tienopiridila, quinazolinila, tienopirimidila, pirrolopiridila, imidazopiridila, isoquinolinila, benzoazaindolila, 1,2,4-triazinila, benzotiazolila e semelhante. O termo “heteroarila” também se refere a frações heteroarila parcialmente saturadas tais como, por exemplo, tetrahidroisoquinolila, tetrahydroquinolil e semelhante.

[0403] “Aralquila” ou “arilalquila” quer dizer um grupo aril-alquila em que a arila e a alquila são como anteriormente descrito. Em algumas modalidades não limitantes, as aralquias compreendem um grupo alquila inferior. Exemplos não limitantes dos Grupos aralquila adequados incluem benzila, 2-fenetila e naftalenilmetila. A ligação à fração parente é através da alquila.

[0404] “Alquilarila” quer dizer um grupo alquil-arila em que a alquila e a arila são como anteriormente descrito. Em algumas modalidades não limitantes, as

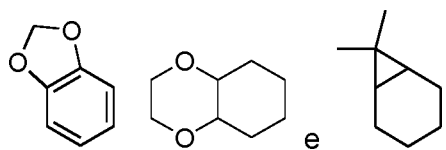
alquilarilas compreendem um grupo alquila inferior. Um exemplo não limitante de um grupo alquilarila adequado é tolila. A ligação à fração parente é através da arila.

[0405] “Cicloalquila” quer dizer um sistema de anel não aromático mono- ou multicíclico que compreende cerca de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, ou cerca de 5 a cerca de 10 átomos de carbono. Em algumas modalidades não limitantes, o anel cicloalquila contém cerca de 5 a cerca de 7 átomos no anel. A cicloalquila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais “substituintes no sistema de anel” que podem ser os mesmos ou diferentes, e são como definidos acima. Exemplos não limitantes de cicloalquilas monocíclicas adequadas incluem ciclopropila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila e semelhante. Exemplos não limitantes de cicloalquilas multicíclicas adequadas incluem 1-decalinila, norbornila, adamantila e semelhante.

[0406] “Halogênio” ou “halo” quer dizer flúor, cloro, bromo, ou iodo. Em algumas modalidades não limitantes, os grupos halogênio são flúor, cloro ou bromo.

[0407] “Substituinte de sistema de anel” quer dizer um substituinte fixado a um sistema de anel aromático ou não aromático que, por exemplo, substitui um hidrogênio disponível no sistema de anel. Substituintes no sistema de anel pode ser o mesmo ou diferente, cada um sendo independentemente selecionado a partir do grupo que consiste de alquila, alquenila, alquinila, arila, heteroarila, aralquila, alquilarila, heteroaralquila, heteroarilalquenila, heteroarilalquinila, alquilheteroarila, hidroxil, hidroxialquila, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, acila, aroila, halo, nitro, ciano, carboxi, alcoxicarbonila, ariloxicarbonila, aralcoxicarbonila, alquilsulfonila, arilsulfonila, heteroarilsulfonila, alquiltio, ariltio, heteroariltio, aralquiltio, heteroaralquiltio, cicloalquila, heterociclila,  $-C(=N-CN)-NH_2$ ,  $-C(=NH)-NH_2$ ,  $-C(=NH)-NH(\text{alquila})$ ,  $Y_1Y_2N-$ ,  $Y_1Y_2N-\text{alquila}-$ ,  $Y_1Y_2NC(O)-$ ,  $Y_1Y_2NSO_2-$  e  $-SO_2NY_1Y_2$ , em que  $Y_1$  e  $Y_2$  pode ser o mesmo ou diferente e são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste de hidrogênio, alquila, arila, cicloalquila, e aralquila. “Substituinte de sistema de anel” pode também significar uma única fração que simultaneamente substitui dois hidrogênios disponíveis em dois átomos de carbono adjacentes (um H em cada carbono) em um

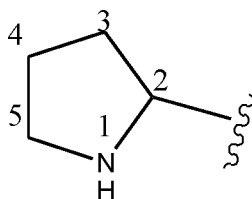
sistema de anel. Exemplos das referidas frações são metileno dioxi, etilenodioxi,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  e semelhante que forma frações tais como, por exemplo:



[0408] “Heterociclila” quer dizer um sistema de anel não aromático

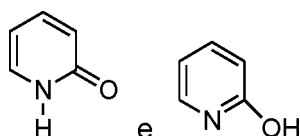
saturado monocíclico ou multicíclico que compreendem cerca de 3 a cerca de 10 átomos no anel, ou cerca de 5 a cerca de 10 átomos no anel, em que um ou mais dos átomos no sistema de anel é um elemento diferente de carbono, por exemplo, nitrogênio, oxigênio ou enxofre, isoladamente ou em combinação. Não há átomos de oxigênio e/ou enxofre adjacentes presente no sistema de anel. Em algumas modalidades não limitantes, a heterociclila contém cerca de 5 a cerca de 6 átomos no anel. O prefixo aza, oxa ou tia antes do nome raiz heterociclila quer dizer que pelo menos um átomo de nitrogênio, oxigênio ou enxofre respectivamente está presente como um átomo no anel. Qualquer –NH em um anel heterociclila pode existir protegido tal como, por exemplo, como um grupo  $-\text{N}(\text{Boc})$ ,  $-\text{N}(\text{CBz})$ ,  $-\text{N}(\text{Tos})$  e semelhante; as referidas proteções são também consideradas parte da presente invenção. A heterociclila pode ser opcionalmente substituída por um ou mais “substituintes no sistema de anel” que podem ser os mesmos ou diferentes, e são como definidos aqui. O átomo de nitrogênio ou enxofre da heterociclila pode ser opcionalmente oxidado ao N-óxido, S-óxido ou S,S-dióxido correspondente. Exemplos não limitantes de adequada anéis heterociclila monocíclicos incluem piperidila, pirrolidinila, piperazinila, morfolinila, tiomorfolinila, tiazolidinila, 1,4-dioxanila, tetrahidrofurânila, tetrahidrotiofenila, lactam, lactona, e semelhante.

[0409] Deve ser observado que em sistemas de anel contendo heteroátomo da presente invenção, não há grupos hidroxila em átomos de carbono adjacentes a N, O ou S, assim como não há grupos N ou S no carbono adjacente a outro heteroátomo. Assim, por exemplo, no anel:



[0410] não há -OH fixado diretamente a carbonos marcado 2 e 5.

[0411] Deve também ser notado que formas tautoméricas tais como, por exemplo, as frações:



[0412] são consideradas equivalentes em determinadas modalidades da presente invenção.

[0413] “Heteroarquila” quer dizer um grupo heteroaril-alquila em que a heteroarila e a alquila são como anteriormente descrito. Em algumas modalidades não limitantes, a heteroarquila contém um grupo alquila inferior. Exemplos não limitantes dos Grupos heteroarquila adequados incluem piridilmetila, e quinolin-3-ilmetila. A ligação à fração parente é através da alquila.

[0414] “Hidroxiálquila” quer dizer um grupo HO-alquila- em que a alquila é como anteriormente definido. Em algumas modalidades não limitantes, a hidroxiálquila contém um grupo alquila inferior. Exemplos não limitantes dos Grupos hidroxiálquila adequados incluem hidroximetila e 2-hidroxietila.

[0415] “Alcoxi” quer dizer um grupo alquila-O- em que o grupo alquila é como anteriormente descrito. Exemplos não limitantes dos Grupos alcoxi adequados incluem metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi e n-butoxi. A ligação à fração parente é através do oxigênio éter.

[0416] “Arioxi” quer dizer um grupo arila-O- em que o grupo arila é como anteriormente descrito. Exemplos não limitantes dos Grupos arioxi adequados incluem fenoxi e naftoxi. A ligação à fração parente é através do oxigênio éter.

[0417] “Alquiltio” quer dizer um grupo alquila-S- em que o grupo alquila é como anteriormente descrito. Exemplos não limitantes dos Grupos alquiltio adequados incluem metiltio e etiltio. A ligação à fração parente é através do enxofre.

[0418] “Arltio” quer dizer um grupo arila-S- em que o grupo arila é como anteriormente descrito. Exemplos não limitantes dos Grupos arltio adequados incluem feniltio e naftilatio. A ligação à fração parente é através do enxofre.

[0419] “Aralquiltio” quer dizer um grupo aralquila-S- em que o grupo aralquila é como anteriormente descrito. Um exemplo não limitante de um grupo aralquiltio adequado é benziltio. A ligação à fração parente é através do enxofre.

[0420] “Alcoxicarbonila” quer dizer um grupo alquila-O-CO-. Exemplos não limitantes dos Grupos alcoxicarbonila adequados incluem metoxicarbonila e etoxicarbonila. A ligação à fração parente é através da carbonila.

[0421] “Arioxicarbonila” quer dizer um grupo arila-O-C(O)-. Exemplos não limitantes dos Grupos arioxicarbonila adequados incluem fenoxicarbonila e naftoxicarbonila. A ligação à fração parente é através da carbonila.

[0422] “Aralcoxicarbonila” quer dizer um grupo aralquila-O-C(O)-. Um exemplo não limitante de um grupo aralcoxicarbonila adequado é benziloxicarbonila. A ligação à fração parente é através da carbonila.

[0423] “Alquilsulfonila” quer dizer um grupo alquila-S(O<sub>2</sub>)-. Em algumas modalidades não limitantes, o grupo alquilsulfonila inclui um grupo alquila inferior. A ligação à fração parente é através da sulfonila.

[0424] “Arlsulfonila” quer dizer um grupo arila-S(O<sub>2</sub>)-. A ligação à fração parente é através da sulfonila.

[0425] O termo “substituído” quer dizer que um ou mais hidrogênios no átomo designado é substituído com uma seleção a partir do grupo indicado, desde que a valência normal dos átomos designados sob as circunstâncias existentes não seja excedida, e que a substituição resulte em um composto estável. Combinações de

substituintes e/ou variáveis são permissíveis apenas se as referidas combinações resultem em compostos estáveis.

[0426] O termo “opcionalmente substituído” quer dizer substituição opcional com os grupos, radicais ou frações especificadas.

[0427] Deve também ser notado que qualquer carbono assim como heteroátomo com valências não satisfeitas no texto, esquemas, exemplos e Tabelas aqui é assumido ter o número suficiente de átomo(s) de hidrogênio para satisfazer as valências.

[0428] Quando um grupo funcional em um composto é denominado “protegido”, isso quer dizer que o grupo está em forma modificada para impedir reações colaterais indesejadas no campo protegido quando o composto é submetido à reação. Grupos de proteção adequados serão reconhecidos por aqueles versados na técnica assim como por referência a livros didáticos padrão tais como, por exemplo, T. W. Greene et al., *Protective Groups in Organic Synthesis* (1991), Wiley, New York.

[0429] Quando qualquer variável (por exemplo, arila, heterociclo, R<sub>2</sub>, etc.) ocorre mais do que uma vez em qualquer constituinte, a sua definição em cada ocorrência é independente da sua definição a cada outra ocorrência.

[0430] Como usado aqui, o termo “composição” é pretendido englobar um produto que compreendem os ingredientes especificados nas quantidades especificadas, assim como qualquer produto que resulta, diretamente ou indiretamente, a partir da combinação dos ingredientes especificados nas quantidades especificadas.

[0431] Como usado aqui, “formado a partir de” ou “preparado a partir de” denota linguagem de reivindicação aberta, por exemplo, “que compreendem”. Como tal, é pretendido que a composição “formada a partir de” ou “preparada a partir de” uma lista de componentes recitados seja uma composição que compreende pelo menos os referidos componentes recitados ou o produto da reação de pelo menos os referidos componentes recitados, e pode adicionalmente compreender outros, componentes não recitados, durante a formação ou preparação da composição. Como usado aqui, a frase “produto da reação de” quer dizer produto(s) químico da reação dos componentes

recitados, e podem incluir produtos da reação parcial assim como produtos completamente reagidos.

[0432] Como usado aqui, o termo “polímero” é destinado a englobar oligômeros, e inclui sem limitação não só homopolímeros, mas também copolímeros. O termo “pré-polímero” quer dizer um composto, monômero ou oligômero usado para preparar um polímero, e inclui sem limitação não só oligômeros de homopolímero, mas também de copolímero.

[0433] A frase “polímero termoplástico” quer dizer um polímero que sofre fluxo de líquido com aquecimento e pode ser solúvel em solventes.

[0434] A frase “polímero de consolidação a calor” quer dizer um polímero que se solidifica ou “se consolida” de modo irreversível com a cura ou reticulação. Uma vez curado, um polímero reticulado de consolidação a calor não irá fundir com a aplicação de calor e é em geral insolúvel em solventes.

[0435] Como usado aqui, o termo “cura” ou “curado” como usado em conexão com a composição, por exemplo, “composição quando curada” ou uma “composição curada”, deve significar que quaisquer componentes curáveis ou reticuláveis da composição são pelo menos parcialmente curados ou reticulados. Em algumas modalidades não limitantes da presente invenção, a densidade de reticulação dos componentes reticuláveis, isto é, o grau de reticulação, varia a partir de cerca de 5% a cerca de 100% da reticulação completa. Em outras modalidades não limitantes, a densidade de reticulação varia a partir de cerca de 35% a cerca de 85% da reticulação total. Em outras modalidades não limitantes, a densidade de reticulação varia a partir de cerca de 50% a cerca de 85% da reticulação total. Aquele versado na técnica entenderá que a presença e o grau de reticulação, isto é, a densidade de reticulação, pode ser determinada por uma variedade de métodos, tais como análise térmica mecânica dinâmica (DMA) usando um analisador TA Instruments DMA 2980 DMA por uma faixa de temperatura de -18 °C (-65°F) a 177 °C (350°F) conduzida sob nitrogênio de acordo com ASTM D 4065-01. O referido método determina a temperatura de transição de vidro e a

densidade de reticulação de filmes livres de revestimentos ou polímeros. As referidas propriedades físicas de um material curado são relacionadas à estrutura da rede reticulada. Em uma modalidade da presente invenção, a suficiência de cura é avaliada com relação à resistência do solvente de um filme curado do polímero. Por exemplo, a resistência do solvente pode ser medida por determinar o número de duplas fricções de acetona. Para fins da presente invenção, um revestimento é considerado ser “curado” quando o filme pode resistir um mínimo de 100 duplas fricções de acetona sem amolecimento substancial do filme e nenhuma remoção do filme.

[0436] A cura de uma composição polimerizável pode ser obtida por submeter a composição a condições de cura, tais como, mas não limitado a cura térmica, irradiação, etc., o que conduz à reação dos Grupos reativos da composição e que resulta em polimerização e formação de um sólido polimerizado. Quando a composição polimerizável é submetida a condições de cura, em seguida da polimerização e após a reação da maior parte dos grupos reativos ocorrer, o coeficiente da reação dos grupos reativos não reagidos restantes se torna progressivamente mais lento. Em algumas modalidades não limitantes, a composição polimerizável pode ser submetida a condições de cura até que a mesma seja pelo menos parcialmente curada. O termo “pelo menos parcialmente curada” quer dizer submeter a composição polimerizável a condições de cura, em que a reação de pelo menos uma porção dos grupos reativos da composição ocorre, para formar um sólido polimerizado. O polimerizado pelo menos parcialmente curado pode ser desmoldado e, por exemplo, usado para preparar artigos tais como janelas, cortadas em peças de teste ou submetidas a operações de usinagem, tais como processamento de lentes óticas. Em algumas modalidades não limitantes, a composição polimerizável pode ser submetida a condições de cura de modo que uma cura substancialmente completa é alcançada e em que a exposição adicional a condições de cura resulta em um aprimoramento adicional não significativo nas propriedades do polímero, tal como resistência ou dureza.

[0437] O termo “poliuretano ” é pretendido para incluir não só poliuretanos que são formados a partir de uma reação de poliisocianatos e polióis, mas também poli(ureiauretano)(s) que são preparados a partir da reação de poliisocianatos com polióis e água e/ou poliaminas.

[0438] Os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ser úteis em aplicações em que uma ou mais das propriedades a seguir são desejadas: transparência, elevada qualidade ótica, elevado número Abbe, pouca cor, absorção de energia, rigidez, estabilidade em umidade, estabilidade em luz ultravioleta, resistência a intempéries, baixa absorção de água, estabilidade hidrolítica e resistência a bala ou explosivo.

[0439] Em algumas modalidades, artigos curados preparados a partir dos poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção são em geral claros, podem ter uma transmitância luminosa de pelo menos cerca de 80 por cento, menos do que cerca de 2 percentual de turbidez e não mostraram mudança visual após 1,000 horas de exposição à luz e água de acordo com ASTM D-1499-64.

[0440] Os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ser formados em artigos tendo uma variedade de formatos e dimensões, tais como folhas planas ou formatos curvos. Exemplos não limitantes de métodos úteis para formar artigos incluem tratamento a calor, fundição por pressão, ou verter poliuretano líquido ou poli(ureiauretano) dentro de um molde e curar o produto para formar um artigo moldado.

[0441] Em geral, os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção compreendem um produto da reação de componentes que compreendem pelo menos um poliisocianato e pelo menos um poliálcool alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 ou pelo menos 3 grupos hidroxila, em que pelo menos um do poliisocianato(s) e/ou o poliálcool(s) alifático(s) é ramificado.

[0442] Na presente invenção, pelo menos um de isocianato e/ou pelo menos um dos polióis é ramificado. Como usado aqui, “ramificado” quer dizer uma cadeia de átomos com uma ou mais cadeias laterais fixadas à mesma. Ramificação ocorre

pela substituição de um substituinte, por exemplo, um átomo de hidrogênio, com um substituinte ou fração covalentemente ligado, por exemplo, um grupo alquila. Embora sem intenção de estar ligado a qualquer teoria, acredita-se que a ramificação do poliisocianato e/ou polioliol pode aumentar o volume livre dentro da matriz de polímero, desse modo proporcionando espaço para as moléculas se moverem. As moléculas podem orientar e girar em configurações e alinhamentos tendo estados de energia favoráveis que podem proporcionar boas propriedades de impacto e/ou alto módulo de elasticidade para a matriz de polímero curada. Como mostrado nas Figuras 1, 2 e 3, Análise Mecânica Dinâmica (DMA) das fundições de poliuretano preparadas de acordo com os Exemplos 1, 2 e 40, respectivamente, para módulo de perda como uma função da temperatura mostram uma baixa temperatura de transição a cerca de  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A análise DMA foi conduzida por uma faixa de temperatura de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $-65^{\circ}\text{F}$ ) a  $177\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $350^{\circ}\text{F}$ ) sob nitrogênio de acordo com ASTM D 4065-01. Embora sem intenção de estar ligado a qualquer teoria, acredita-se que a referida baixa temperatura de transição é em virtude de mobilidade torsional molecular naquela temperatura e acredita-se contribuir para a alta resistência a impacto dos referidos polímeros.

[0443] Quando um material viscoelástico é submetido a uma vibração oscilatória, alguma energia é armazenada no polímero, que é proporcional ao componente elástico do módulo  $G'$ , ou módulo de armazenamento, e parte da energia é convertida em calor por fricção interna, ou dissipação viscosa da energia, denominada módulo de perda  $G''$ . O máximo no módulo de perda é denominado Delta tan, que é o máximo em fricção interna, amortecimento ou dissipação de energia viscosa.

[0444] Os polímeros vítreos com alta transmitância de luz raramente exibem alta resistência ao impacto. Os plásticos de policarbonato, como LEXAN, podem exibir uma transição de baixa temperatura semelhante, mas podem ter menor resistência ao impacto e menor módulo de Young.

[0445] As propriedades físicas dos poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção são derivadas de sua estrutura molecular e são

determinadas pela seleção de blocos de construção, por exemplo, a seleção dos reagentes, a proporção dos segmentos amorfos cristalinos e moles amorfos e as estruturas supra-moleculares causadas por interações atômicas entre cadeias.

[0446] Segmentos duros, isto é, a região cristalina ou semicristalina do polímero de uretano, resultam da reação do isocianato e de um extensor de cadeia, tal como um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono ou um poliol de baixo peso molecular com peso molecular de menos de cerca de 200 discutidos aqui. Em geral, o segmento mole, isto é, a região amorfa e emborrachada do polímero de uretano, resulta da reação do isocianato e de um componente da estrutura principal do polímero, por exemplo, um poliol poliéster (como um poliol policarbonato) ou um poliol poliéter ou cadeia curta dióis que não formaram regiões cristalinas.

[0447] A contribuição qualitativa de um poliol orgânico específico para o segmento duro ou mole quando misturada e reagida com outros componentes formadores de poliuretano pode ser facilmente determinada pela medição da microdureza Fischer do poliuretano curado resultante, de acordo com a ISO 14577-1: 2002.

[0448] Em algumas modalidades não limitantes, o conteúdo do segmento duro do poliuretano varia de cerca de 10 a cerca de 100 por cento em peso, ou cerca de 50 a cerca de 100 por cento em peso, ou cerca de 70 a cerca de 100 por cento em peso. O conteúdo do segmento rígido é a porcentagem em peso das ligações do segmento rígido presentes no polímero e pode ser calculado determinando o número total de equivalentes e, a partir daí, o peso total de todos os reagentes e dividindo o peso total das ligações do segmento rígido obtidos a partir dos referidos reagentes pelo peso total dos próprios reagentes. O exemplo a seguir explica melhor o cálculo. No Exemplo I, Formulação 1 a seguir, um artigo de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado por reação de 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano e um equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W). O peso equivalente do 1,4-butanodiol é 45 g/eq., O peso equivalente do trimetilolpropano é 44,7 g/eq. (corrigido para impurezas) e o peso equivalente do

DESMODUR W é 131,2 g/eq. Portanto, o peso real dos ingredientes utilizados é 31,54 partes em peso de 1,4-butanodiol, 13,2 partes em peso de trimetilolpropano e 131,2 partes em peso de DESMODUR W ou um peso total de reagente de 175,7 partes em peso. Um equivalente de 1,4-butanodiol produzirá um equivalente de ligação de segmento rígido, onde a ligação de segmento duro é 1,4-butanodiol/dímero DESMODUR W. O peso equivalente de uma ligação de dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W é 176 g/eq. de modo que o peso total das ligações do segmento rígido determinado pela multiplicação do peso equivalente do dímero do segmento duro pelo número de equivalentes de 1,4-butanodiol seja 123,2 g/eq. Assim, o peso total da ligação do dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W, 123,2, dividido pelo peso total dos reagentes, 175,7, multiplicado por 100 para converter em porcentagens daria uma porcentagem em peso da ligação do segmento rígido de 70 por cento em peso.

[0449] Tanto o plexiglas quanto o acrílico estirado absorvem bastante água da atmosfera. Em testes acelerados, como QUV-B ou imersão em água à temperatura ambiente, surpreendentemente, os poliuretanos de acordo com a presente invenção, incluindo dióis de cadeia curta, como butanodiol e pentanodiol, absorveram essencialmente nenhuma água nos estudos de taxa de transmissão de vapor de água e após imersão em água por cerca de 24 horas. Embora não pretenda ficar atrelado a nenhuma teoria, acredita-se que, embora os referidos plásticos sejam muito polares, a ligação de hidrogênio nos domínios do segmento rígido é forte o suficiente para bloquear a transmissão de vapor de água e a captação de água. Em comparação, o acrílico estirado absorverá água suficiente para causar um inchaço severo do plástico, a ponto de rachar no plano, tal como camadas de casca de cebola que se separam até desmoronar. A baixa absorção de água também pode mitigar qualquer degradação por hidrólise dos grupos uretano no polímero.

[0450] A discussão dos vários aspectos e modalidades de poliuretanos e poli(ureiauretanos) da presente invenção foi agrupada geralmente nos grupos A - Q abaixo. Como afirmado acima, esses agrupamentos não se destinam a limitar

o escopo da invenção e os aspectos de um agrupamento podem ser relevantes para o objeto de outros agrupamentos. Além disso, as limitações quanto às quantidades de reagentes em um grupo não se destinam necessariamente a limitar quantidades do mesmo componente em outros grupos, embora as quantidades apropriadas possam ser as mesmas para um grupo diferente, a menos que indicado de outro modo.

[0451] Grupo A

[0452] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem:

[0453] cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato;

[0454] cerca de 0,05 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e

[0455] cerca de 0,1 a cerca de 0,95 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono,

[0456] em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster e polioliol poliéter e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0457] Como usado aqui, o termo “equivalente” quer dizer a massa em gramas de uma substância que irá reagir com um mole ( $6,022 \times 10^{23}$  elétrons) de outra substância. Como usado aqui, “peso equivalente” é efetivamente igual à quantidade de uma substância em moles, dividida pela valência ou número dos Grupos funcionais reativos da substância.

[0458] Como usado aqui, o termo “isocianato” inclui compostos, monômeros, oligômeros e polímeros que compreendem pelo menos um ou pelo menos dois grupos funcionais  $-N=C=O$  e/ou pelo menos um ou pelo menos dois grupos  $-N=C=S$  (isotiocianato). Isocianatos monofuncionais podem ser usados como terminadores de cadeia ou para proporcionar grupos terminais durante a polimerização. Como usado aqui,

“poliisocianato” quer dizer um isocianato que compreende pelo menos dois grupos funcionais  $-N=C=O$  e/ou pelo menos dois grupos  $-N=C=S$  (isotiocianato), tais como diisocianatos ou triisocianatos, assim como dímeros e trímeros ou biuretos dos isocianatos discutidos aqui. Isocianatos adequados são capazes de formar uma ligação covalente com um grupo reativo tal como hidroxila, tiol ou grupo amina funcional. Isocianatos úteis na presente invenção podem ser ramificados ou não ramificados. Como discutido acima, o uso de isocianatos ramificados pode ser desejável se aumentar o volume livre dentro da matriz de polímero para proporcionar espaço para as moléculas se moverem.

[0459] Isocianatos úteis na presente invenção incluem os isocianatos “modificados”, “não modificados” e misturas de isocianatos “modificados” e “não modificados”. Os isocianatos podem ter grupos isocianato “livres”, “bloqueados” ou parcialmente bloqueados. O termo “modificado” quer dizer que os isocianatos acima mencionados são mudados em uma modo conhecido para introduzir biureto, ureia, carbodiimida, uretano ou grupos isocianurato ou grupos de bloqueio. Em algumas modalidades não limitantes, o isocianato “modificado” é obtido por processos de cicloadição para produzir dímeros e trímeros do isocianato, isto é, poliisocianatos. Grupos isocianatos livres são extremamente reativos. A fim de controlar a reatividade dos componentes contendo o grupo isocianato, os grupos NCO podem ser bloqueados com certos compostos orgânicos selecionados que tornam o grupo isocianato inerte aos compostos reativos de hidrogênio à temperatura ambiente. Quando aquecidos a temperaturas elevadas, por exemplo, variando de cerca de 90 °C a cerca de 200 °C, os isocianatos bloqueados liberam o agente bloqueador e reagem da mesma maneira que o isocianato livre ou bloqueado original.

[0460] Em geral, compostos usados para bloquear os isocianatos são compostos orgânicos que têm átomos de hidrogênio ativos, por exemplo, álcoois voláteis, epsilon-caprolactama ou compostos de cetoxima. Exemplos não limitantes de compostos de bloqueio adequados incluem fenol, cresol, nonilfenol, epsilon-caprolactama e metil etil cetoxima.

[0461] Como usado aqui, o NCO na proporção NCO:OH representa o isocianato livre de materiais contendo isocianato livre e de materiais contendo isocianato bloqueados ou parcialmente bloqueados após a liberação do agente de bloqueio. Em alguns casos, não é possível remover todo o agente de bloqueio. Nessas situações, mais material bloqueado contendo isocianato seria usado para atingir o nível desejado de NCO livre.

[0462] O peso molecular do isocianato e isotiocianato pode variar amplamente. Em modalidades alternativas não limitantes, o número de peso molecular médio (Mn) de cada um pode ser de pelo menos cerca de 100 gramas/mole, ou pelo menos cerca de 150 gramas/mole, ou menos de cerca de 15,000 gramas/mole ou menos de cerca de 5,000 gramas/mole. O número de peso molecular médio pode ser determinado usando métodos conhecidos, como por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando padrões de poliestireno.

[0463] Exemplos não limitantes de isocianatos adequados incluem isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e heterocíclicos, dímeros e trímeros dos mesmos e misturas dos mesmos. Isocianatos cicloalifáticos úteis incluem os em que um ou mais dos grupos isocianatos são fixados diretamente ao anel cicloalifático e isocianatos cicloalifáticos em que os um ou mais dos grupos isocianatos não são fixados diretamente ao anel cicloalifático. Isocianatos aromáticos úteis incluem os em que um ou mais dos grupos isocianatos são fixados diretamente ao anel aromático, e isocianatos aromáticos em que um ou mais dos grupos isocianatos não são fixados diretamente ao anel aromático. Isocianatos heterocíclicos úteis incluem os em que um ou mais dos grupos isocianatos são fixados diretamente ao anel heterocíclico e isocianatos heterocíclicos em que um ou mais dos grupos isocianatos não são fixados diretamente ao anel heterocíclico.

[0464] Os diisocianatos cicloalifáticos são desejáveis para uso na presente invenção porque não são afetados adversamente pela luz ultravioleta e podem produzir poliuretanos com altos níveis de absorção de energia de impacto, o que os torna desejáveis para substituições de vidro e aplicações de vidro de segurança de duas

camadas. Além disso, os poliuretanos preparados com diisocianatos cicloalifáticos não são afetados adversamente pelas temperaturas de processamento convencionais. Quando um poliisocianato aromático é usado, geralmente deve-se tomar cuidado para selecionar um material que não faça com que o poliuretano seja colorido (por exemplo, amarelo).

[0465] Em algumas modalidades não limitantes, os diisocianatos alifáticos e cicloalifáticos podem compreender cerca de 6 a cerca de 100 átomos de carbono ligado em uma cadeia retilínea ou ciclizado e tendo dois grupos terminais de isocianato reativo.

[0466] Exemplos não limitantes de isocianatos alifáticos adequados incluem isocianatos de cadeia retilínea tais como tais como diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (IDH), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, 1,6,11-undecanotriisocianato, 1,3,6-hexametileno triisocianato, bis (isocianatoetil)-carbonato, bis(isocianatoetil)éter.

[0467] Outros exemplos não limitantes de isocianatos alifáticos adequados incluem isocianatos ramificados tais como diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4,-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil) octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster metílico de lisinadiisocianato e éster metílico de lisinatriisocianato.

[0468] Exemplos não limitantes de isocianatos cicloalifáticos adequados incluem compostos dinucleares em ponte por um grupo isopropilideno ou um grupo alquilenos de 1 a 3 átomos de carbono. Exemplos não limitantes de isocianatos cicloalifáticos adequados incluem 1,1'-metileno-bis- (4-isocianatociclohexano) ou 4,4'-metileno-bis- (ciclohexil isocianato) (como DESMODUR W oferecido no comércio pela Bayer Corp. de Pittsburgh, Pensilvânia), 4,4'-isopropilideno-bis- (ciclohexil isocianato), 1,4-

ciclo-hexil diisocianato (CHDI), 4,4'-diciclo-hexilmetano diisocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato (um isocianato ramificado também conhecido como diisocianato de isoforona ou IPDI) que é oferecido no comércio pela Arco Chemical Co. de Newtown Square, Pensilvânia e diisocianato de meta-tetrametilxilileno (um isocianato ramificado também conhecido como 1,3-bis (1-isocianato-1-metiletil )-benzeno oferecido no comércio pela Cytec Industries Inc. de West Patterson, Nova Jersey, com o nome comercial TMXDI® (Meta) isocianato alifático) e misturas dos mesmos.

[0469] Outros diisocianatos cicloalifáticos dinucleares úteis incluem aqueles formados através de um grupo alquilenos de 1 a 3 átomos de carbono, inclusive, e que podem ser substituídos por nitro, cloro, alquila, alcoxi e outros grupos que não são reativos com grupos hidroxila (ou hidrogênios ativos), desde que os mesmos não estejam posicionados de modo a tornar o grupo isocianato não reativo. Também podem ser utilizados diisocianatos aromáticos hidrogenados, tais como diisocianato de tolueno hidrogenado. Também podem ser usados diisocianatos dinucleares nos quais um dos anéis está saturado e o outro insaturado, que são preparados por diisocianatos aromáticos parcialmente hidrogenados, tais como diisocianatos de difenil metano, diisocianato de difenil isopropilideno e diisocianato de difenileno.

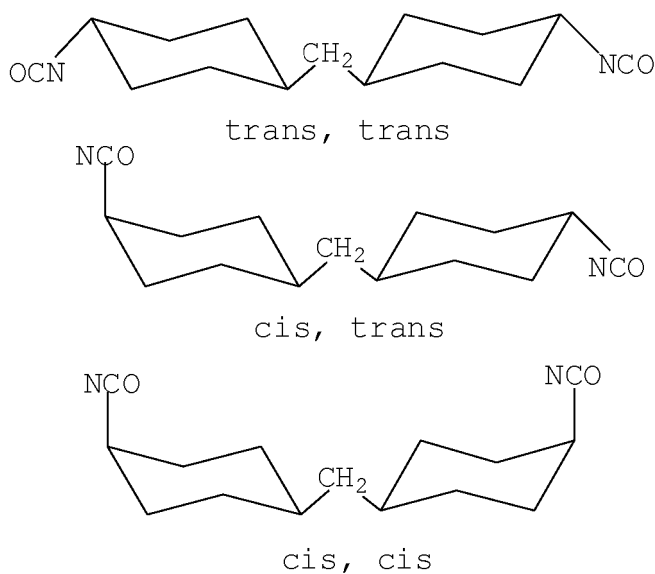
[0470] Misturas de diisocianatos cicloalifáticos com diisocianatos alifáticos e/ou diisocianatos aromáticos podem também ser usados. Um exemplo é 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) com misturas de isômero comercial de diisocianato de tolueno ou diisocianato de meta-fenileno.

[0471] Tioisocianatos que correspondem aos diisocianatos acima podem ser usados, assim como compostos misturados contendo não só um isocianato, mas também um grupo tioisocianato.

[0472] Exemplos não limitantes de isocianatos adequados podem incluir, mas não são limitados a DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno), DESMODUR N 3400 (60% de dímero de diisocianato de

hexametileno e 40% de trímero de diisocianato de hexametileno), que são oferecidos no comércio pela Bayer Corp.

[0473] Em algumas modalidades não limitantes, o isocianato pode incluir 1,1'-metileno-bis-(4-isocianatociclohexano) (também conhecido como 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato)) e misturas isoméricas dos mesmos. Como usado aqui, o termo “misturas isoméricas” se refere a uma mistura de isômeros de isocianato cis-cis, trans-trans, e cis-trans. Exemplos não limitantes de misturas isoméricas adequadas para uso na presente invenção podem incluir o isômero trans-trans de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato), daqui em diante referido como “PICM” (paraisocianato ciclohexilmetano), o isômero cis-trans de PICM, o isômero cis-cis de PICM, e misturas dos mesmos. Três isômeros adequados de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato) (também conhecidos como 1,1'-metilenobis(4-isocianatociclohexano) para uso na presente invenção são mostrados abaixo.



[0474]

[0475] Em algumas modalidades não limitantes, o PICM usado nesta invenção pode ser preparado por fosgenação da 4,4'-metilenobis (ciclohexil amina) (PACM) por procedimentos bem conhecidos na técnica, como os procedimentos descritos nas patentes US Nos. 2,644,007 e 2,680.127, que são incorporadas aqui por referência. As misturas de isômeros PACM, após a fosgenação, podem produzir PICM em uma fase líquida, parcialmente líquida ou sólida à temperatura ambiente. As misturas de isômeros

PACM podem ser obtidas pela hidrogenação da metilenedianilina e/ou por cristalização fracionária de misturas de isômeros PACM na presença de água e álcoois, como metanol e etanol.

[0476] Em algumas modalidades não limitantes, a mistura isomérica pode compreender de cerca de 10 a cerca de 100 por cento em peso do isômero trans,trans de 4,4'-metilenobis (ciclohexil isocianato) (PICM), ou cerca de 30 a cerca de 100 por cento em peso, ou cerca de 50 a cerca de 100 em por cento em peso, ou cerca de 75 a cerca de 100 por cento em peso. Em outras modalidades não limitantes, o isocianato cicloalifático pode consistir essencialmente no isômero trans,trans do 1,1'-metileno-bis- (4-isocianatociclohexano) (também conhecido como isocianato de 4,4'-metileno-bis- (ciclohexil))), por exemplo, pelo menos cerca de 80% em peso do isômero trans,trans do 1,1'-metileno-bis- (4-isocianatociclohexano) ou pelo menos cerca de 90% em peso do isômero trans,trans de 1,1'-Metileno-bis- (4-isocianatociclohexano), ou pelo menos cerca de 95% em peso do isômero trans,trans do 1,1'-metileno-bis- (4-isocianatociclohexano) e em outras modalidades não limitantes consiste em cerca de 100 por cento em peso do isômero trans,trans do 1,1'-metileno-bis- (4-isocianatociclohexano).

[0477] Exemplos não limitantes de poliisocianatos adequados para uso na presente invenção incluem poliisocianatos e poliisotiocianatos tendo ligações de estrutura tais como ligações de uretano (-NH-C(O)-O-), ligações de tiouretano (-NH-C(O)-S-), ligações de tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), ligações de ditiouretano (-NH-C(S)-S-), ligações de poliamida, e combinações dos mesmos.

[0478] Outros exemplos não limitantes de poliisocianatos adequados incluem poliisocianatos e poliisotiocianatos etilenicamente insaturados; poliisocianatos e poliisotiocianatos alicíclicos; poliisocianatos e poliisotiocianatos aromáticos em que os grupos isocianato não estão ligados diretamente ao anel aromático, por exemplo, diisocianato de  $\alpha,\alpha'$ -xilileno; poliisocianatos e poliisotiocianatos aromáticos em que os grupos isocianato estão ligados diretamente ao anel aromático, por exemplo, diisocianato de benzeno; poliisocianatos alifáticos e poliisotiocianatos contendo ligações

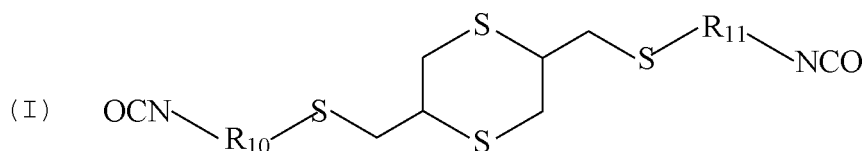
sulfeto; poliisocianatos e poliisotiocianatos aromáticos contendo ligações sulfeto ou dissulfeto; poliisocianatos e poliisotiocianatos aromáticos contendo ligações sulfona; poliisocianatos e poliisotiocianatos do tipo éster sulfônico, por exemplo, éster 4-metil-3-isocianatobenzenossulfonil-4'-isocianato-fenol; poliisocianatos e poliisotiocianatos do tipo amida sulfônica aromática; poliisocianatos e poliisotiocianatos heterocíclicos contendo enxofre, por exemplo, tiofeno-2,5-diisocianato; derivados halogenados, alquilados, alcoilados, nitrados, modificados com carbodiimida, modificados com ureia e modificados com biureto de isocianatos; e produtos dimerizados e trimerizados de isocianatos.

[0479] Exemplos não limitantes de poliisocianatos insaturados etilicamente adequados incluem diisocianato de buteno e 1,3-butadieno-1,4-diisocianato. Exemplos não limitantes de poliisocianatos alicíclicos adequados incluem diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis (isocianatometil) ciclohexano, bis (isocianatociclohexil) metano, bis (isocianatociclohexil) metano, bis (isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3- (3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo [2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3- (3-isocianatopropil) -6-isocianatometil-biciclo [2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2- (3-isocianatopropil) -5-isocianatometil-biciclo [2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2- (3-isocianatopropil) -6-isocianatometil-biciclo [2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3- (3-isocianatopropil) -6- (2-isocianatoetil) -biciclo [2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2- (3-isocianatopropil) -5- (2-isocianatoetil) -biciclo [2,2,1]-heptano e 2-isocianatometil-2- (3-isocianatopropil) -6- (2-isocianatoetil) -biciclo [2,2,1]-heptano.

[0480] Exemplos não limitantes de poliisocianatos aromáticos adequados em que os grupos isocianatos não são ligados diretamente ao anel aromático incluem diisocianato de  $\alpha,\alpha'$ -xileno, bis(isocianatoetil)benzeno, diisocianato de  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno, bis(isocianatobutil)benzeno, bis(isocianatometil)naftaleno, éter bis(isocianatometil)difenílico, bis(isocianatoetil) ftalato, mesitileno triisocianato e 2,5-di(isocianatometil)furano.

[0481] Exemplos não limitantes de poliisocianatos aromáticos adequada tendo grupos isocianatos ligados diretamente ao anel aromático incluem diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de trimetilbenzeno, diisocianato de benzeno, triisocianato de benzeno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenila, diisocianato de orto-toluidina, diisocianato de orto-tolilidina, diisocianato de orto-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico, triisocianato de naftaleno, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaisocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofenileter)etilenoglicol, bis(isocianatofenileter)-1,3-propilenoglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazola, diisocianato de etilcarbazola e diisocianato de diclorocarbazola.

[0482] Em algumas modalidades não limitantes, isocianatos contendo enxofre de fórmula geral (I) a seguir pode ser usado:



[0483] em que R10 e R11 são cada um independentemente C1 a C3 alquila.

[0484] Exemplos não limitantes de poliisocianatos alifáticos adequados contendo ligações sulfeto incluem diisocianato de tiodietila, diisocianato de tiodipropila, diisocianato de ditiodihexila, diisocianato de dimetilsulfona, diisocianato de ditiodimetila, diisocianato de ditiodietila, diisocianato de ditiodipropila, e dicitlohexilsulfeto-4,4'-diisocianato. Exemplos não limitantes de poliisocianatos aromáticos contendo ligações sulfeto ou dissulfeto incluem, mas não estão limitados a difenilsulfeto-2,4'-diisocianato, difenilsulfeto-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibenzil tioéter,

sulfeto de bis (4-isocianatometilbenzeno), difenildissulfeto-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenildienissulfeto-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildissulfeto-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildissulfeto-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenildissulfeto-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenildissulfeto-4,4'-diisocianato e 4,4'-dimetoxidifenildissulfeto-3,3'-diisocianato.

[0485] Exemplos não limitantes de poliisocianatos aromáticos adequados contendo ligações sulfona incluem difenilsulfona-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-3,3'-diisocianato, benzidinosulfona-4,4'-diisocianato, difenilmetanosulfona-4,4'-diisocianato, 4-metildifenilmetanosulfona-2,4'-diisocianato, 4,4'-dimetoxidifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibenzilsulfona, 4,4'-dimetildifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 4,4'-di-terc-butil-difenilsulfona-3,3'-diisocianato e 4,4'-diclorodifenilsulfona-3,3'-diisocianato.

[0486] Exemplos não limitantes de poliisocianatos do tipo de amida sulfônica aromática incluem 4-metil-3-isocianato-benzeno-sulfonilanilida-3'-metil-4'-isocianato, dibenzenosulfonil-etilenodiamina-4,4'-diisocianato, 4,4'-metoxibenzenosulfonil-etilenodiamina-3,3'-diisocianato e 4-metil-3-isocianato-benzeno-sulfonilanilida-4-etil-3'-isocianato.

[0487] Exemplos não limitantes de isotiocianatos adequados incluem ciclohexano diisotiocianatos; aromático isotiocianatos em que o(s) grupo(s) isotiocianato não são ligados diretamente ao anel aromático; isotiocianatos aromáticos em que o(s) grupo(s) isotiocianato são ligados diretamente ao anel aromático; isotiocianatos heterocíclicos; poliisotiocianatos carbonila; poliisotiocianatos alifáticos contendo ligações sulfeto; e misturas dos mesmos.

[0488] Outros exemplos não limitantes de isotiocianatos adequados incluem poliisotiocianatos aromáticos em que os grupos isotiocianato estão ligados diretamente ao anel aromático, tal como o diisotiocianato de fenileno; poliisotiocianatos heterocíclicos, como 2,4,6-triisotiocianato-1,3,5-triazina e tiofeno-2,5-diisotiocianato; poliisotiocianatos de carbonila; poliisotiocianatos alifáticos contendo ligações de sulfeto,

como tiobis (3-isotiocianatopropano); poliisotiocianatos aromáticos contendo átomos de enxofre além daqueles dos grupos isotiocianato; derivados halogenados, alquilados, alcoxilados, nitrados, modificados com carbodiimida, modificados com ureia e modificados com biureto dos referidos poliisotiocianatos; e produtos dimerizados e trimerizados dos referidos isotiocianatos.

[0489] Exemplos não limitantes de poliisotiocianatos alifáticos adequados incluem 1,2-diisotiocianatoetano, 1,3-diisotiocianatopropano, 1,4-diisotiocianatobutano e 1,6-diisotiocianatohexano. Exemplos não limitantes de poliisotiocianatos aromáticos tendo grupo isotiocianatos ligados diretamente ao anel aromático incluem 1,2-diisotiocianatobenzeno, 1,3-diisotiocianatobenzeno, 1,4-diisotiocianatobenzeno, 2,4-diisotiocianatotolueno, 2,5-diisotiocianato-m-xileno, 4,4'-diisotiocianato-1,1'-bifenila, 1,1'-metilenobis(4-isotiocianatobenzeno), 1,1'-metilenobis(4-isotiocianato-2-metilbenzeno), 1,1'-metilenobis(4-isotiocianato-3-metilbenzeno), 1,1'-(1,2-etano-diil)bis(4-isotiocianatobenzeno), 4,4'-diisotiocianatobenzofenona, 4,4'-diisotiocianato-3,3'-dimetilbenzofenona, benzanilida-3,4'-diisotiocianato, difenileter-4,4'-diisotiocianato e difenilamina-4,4'-diisotiocianato.

[0490] Exemplos não limitantes de isotiocianatos de carbonila adequados incluem diisotiocianato de hexanodioila, diisotiocianato de nonanodioila, diisotiocianato carbônico, diisotiocianato de 1,3-benzenodicarbonila, diisotiocianato de 1,4-benzenodicarbonila e diisotiocianato de 1,4-benzenodicarbonila e diisotiocianato de (2,2'-bipiridina) -4,4'-dicarbonila. Exemplos não limitantes de poliisotiocianatos aromáticos adequados que contêm átomos de enxofre além daqueles dos grupos isotiocianato incluem 1-isotiocianato-4 - [(2-isotiocianato) sulfonil] benzeno, tiobis (4-isotiocianatobenzeno), sulfonilbis (4-isotiocianatobenzeno), sulfinilbis (4-isotiocianatobenzeno), ditiobis (4-isotiocianatobenzeno), 4-isotiocianato-1 - [(4-isotiocianatofenil) -sulfonil] -2-metoxibenzeno, éster 4-metil-3-isotiocianatobenzeno-sulfonil-4'-isotiocianato fenílico e 4-metil-3-isotiocianatobenzeno-sulfonilanilida-3'-metil-4'-isotiocianato.

[0491] Outros exemplos não limitantes de isocianatos tendo grupos isocianato e isotiocianato incluem materiais tendo grupos alifáticos, alicíclicos, aromáticos ou heterocíclicos e que opcionalmente podem conter átomos de enxofre além daqueles dos grupos isotiocianato. Exemplos não limitantes dos referidos materiais incluem 1-isocianato-3-isotiocianatopropano, 1-isocianato-5-isotiocianatopentano, 1-isocianato-6-isotiocianatohexano, isotiocianato de isocianatocarbonil, 1-isocianato-4-isotiocianatociclohexano, 1-isocianato-4-isotiocianatobenzeno, 4-metil-3-isocianato-1-isotiocianatobenzeno, 2-isocianato-4,6-diisotiocianato-1,3,5-triazina, 4-isocianato-4'-isotiocianato-difenil sulfeto e dissulfeto de 2-isocianato-2'-isotiocianatodietila.

[0492] Em algumas modalidades não limitantes, o isocianato compreende pelo menos um triisocianato ou pelo menos um trímero de poliisocianato. Exemplos não limitantes dos referidos isocianatos incluem triisocianatos aromáticos tais como tris(4-iso-cianatofenil)metano (DESMODUR R), 1,3,5-tris(3-isocianato-4-metilfenil)-2,3,6-trioxohexahidro-1,3,5 triazina (DESMODUR IL); adutos de diisocianatos aromáticos tais como o aduto de diisocianato de 2,4-tolileno (TDI, 2,4-diisocianatotolueno) e trimetilolpropano (DESMODUR L); e a partir de triisocianatos alifáticos tais como N-isocianatohexilaminocarbonil-N,N'-bis(isocianatohexil)ureia (DESMODUR N), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(6-isocianatohexil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR N3390), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(5-isocianato-1,3,3-trimetilciclo-hexilmetil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR Z4370), e diisocianato de 4-(isocianatometil)-1,8-octano. Os produtos DESMODUR acima são oferecidos no comércio pela Bayer Corp. Também úteis são o biureto de hexanodiisocianato, diisocianato de metano polimérico, e diisocianato de isoforona polimérico, e trímeros de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona e diisocianato de tetrametilxilileno.

[0493] Em algumas modalidades não limitantes, o poliisocianato utilizado para fazer um pré-polímero de poliuretano -poliol como um precursor é um composto cicloalifático, tal como um composto dinuclear ligado por um grupo isopropilideno ou um grupo alquileno de 1 a 3 átomos de carbono.

[0494] Os componentes da reação para preparar o poliuretano do Grupo A também compreendem cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila. Como discutido acima, o polioliol ramificado pode aumentar o volume livre dentro da matriz de polímero para proporcionar espaço para as moléculas se moverem ou girar quando impactadas.

[0495] Como usado aqui, o termo “polioliol” inclui compostos, monômeros, oligômeros e polímeros que compreendem pelo menos dois grupos hidroxila (tais como dióis) ou pelo menos três grupos hidroxila (tais como trióis), polióis funcionais superiores e misturas dos mesmos. Polióis adequados são capazes de formar uma ligação covalente com um grupo reativo tal como um grupo funcional isocianato.

[0496] Exemplos não limitantes de polióis adequados incluem polióis alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos, oligoméricos e poliméricos e misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, tais como para transparências ou janelas expostas à luz do sol, polióis alifáticos ou cicloalifáticos podem ser usados.

[0497] O número de átomos de carbono no polioliol descrito acima para o Grupo A pode variar a partir de 4 a 18, ou a partir de 4 a 12, ou a partir de 4 a 10, ou a partir de 4 a 8, ou a partir de 4 a 6 átomos de carbono. Em algumas modalidades não limitantes, um ou mais átomos de carbono no polioliol pode ser substituído com um ou mais heteroátomos, tais como N, S, ou O.

[0498] Como discutido acima, o polioliol ramificado útil como um produto da reação para preparar o poliuretano do Grupo A tem de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila. Exemplos não limitantes de polióis trifuncionais, tetrafuncionais ou superiores adequados para uso como o polioliol ramificado incluem polióis de alcano de cadeia ramificada tais como glicerol ou glicerina, tetrametilolmetano, trimetilolletano (por exemplo, 1,1,1-trimetilolletano), trimetilolpropano (TMP) (por exemplo, 1,1,1-trimetilolpropano), eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitano, derivados alcoxilados dos mesmos (discutido abaixo) e misturas dos mesmos.

[0499] Em algumas modalidades não limitantes, o polioliol pode ser um polioliol cicloalcano, tal como trimetileno bis(1,3,5-ciclohexanotriol).

[0500] Em algumas modalidades não limitantes, o polioliol pode ser um polioliol aromático, tal como trimetileno bis(1,3,5-benzenotriol).

[0501] Exemplos não limitantes adicionais de polióis adequados incluem os polióis acima mencionados que podem ser derivados alcoxilados, tais como etoxilado, propoxilado e butoxilado. Em modalidades alternativas não limitantes, os polióis a seguir podem ser alcoxilados com a partir de 1 a 10 grupos alcóxi: glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, benzenotriol, ciclohexanotriol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, manitol, sorbitano, dipentaeritritol e tripentaeritritol. Em modalidades alternativas não limitantes, polióis alcoxilados, etoxilados e propoxilados e misturas dos mesmos podem ser usados isoladamente ou em combinação com polióis não alcoxilados, não etoxilados e não propoxilados tendo pelo menos três grupos hidroxila e misturas dos mesmos. O número dos Grupos alcóxi pode ser a partir de 1 a 10, ou a partir de 2 a 8 ou qualquer número racional entre 1 e 10. Em uma modalidade não limitante, o grupo alcóxi pode ser etoxi e o número dos Grupos etoxi pode ser de 1 a 5 unidades. Em outra modalidade não limitante, o polioliol pode ser trimetilolpropano tendo até 2 grupos etoxi. Exemplos não limitantes de polióis alcoxilados adequados incluem trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, trimetiloletano etoxilado, e misturas dos mesmos.

[0502] Misturas de qualquer um dos polióis acima podem ser usadas.

[0503] Em algumas modalidades, os poliuretanos da presente invenção podem ser termoplásticos, por exemplo, os poliuretanos tendo um peso molecular por reticulação de pelo menos cerca de 6000 g/mole.

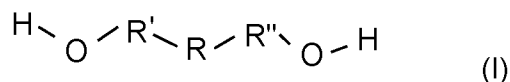
[0504] Em algumas modalidades não limitantes, o polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono pode ter um número de peso molecular médio de cerca de 100 a cerca de 500 gramas/mole. Em algumas modalidades não limitantes, o polioliol pode ter um número de peso molecular médio de menos do que cerca de 450

gramas/mole. Em outras modalidades não limitantes, o polioliol pode ter um número de peso molecular médio de menos do que cerca de 200 gramas/mole.

[0505] Os componentes da reação para preparar o poliuretano do Grupo A também compreendem cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, ou a partir de cerca de 2 a cerca de 14 átomos de carbono, ou a partir de 2 a 10 átomos de carbono, ou a partir de 2 a 6 átomos de carbono. Em algumas modalidades não limitantes, um ou mais átomos de carbono no diol pode ser substituído com um ou mais heteroátomos, tais como N, S, ou O.

[0506] Exemplos não limitantes de dióis adequados incluem dióis de alcano de cadeia retilínea tais como etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, 1,2-etanodiol, propano dióis tais como 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, butano dióis tais como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, e 1,4-butanodiol, pentano dióis tais como 1,5-pentanodiol, 1,3-pentanodiol e 2,4-pentanodiol, hexano dióis tais como 1,6-hexanodiol e 2,5-hexanodiol, heptano dióis tais como 2,4-heptanodiol, octano dióis tais como 1,8-octanodiol, nonano dióis tais como 1,9-nonanodiol, decano dióis tais como 1,10-decanodiol, dodecano dióis tais como 1,12-dodecanodiol, octadecanodióis tais como 1,18-octadecanodiol, sorbitol, manitol, e misturas dos mesmos. Em algumas modalidades não limitantes, o diol é um propano diol tal como 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, ou butano diol tais como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, e 1,4-butanodiol. Em algumas modalidades não limitantes, um ou mais átomos de carbono no polioliol pode ser substituído com um ou mais heteroátomos, tais como N, S, ou O, por exemplo, polióis sulfonados, tais como ditiooctano bis diol, tiodietanol tais como 2,2-tiodietanol, ou 3,6-ditia-1,2-octanodiol.

[0507] Outros exemplos não limitantes de dióis adequados incluem os representados pela fórmula a seguir:



[0508] em que R representa um radical alquilenos C0 a C18 divalente linear ou ramificado alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, ou oligomérico saturado ou misturas dos mesmos; um radical orgânico divalente C2 a C18 contendo pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de enxofre, oxigênio e silício além de átomos de carbono e de hidrogênio; radical cicloalquilenos saturado divalente C5 a C18; ou um radical heterocicloalquilenos saturado C5 a C18; e R' e R'' podem estar presentes ou ausentes e, se presentes, cada um dos quais independentemente representa um Radical alquilenos divalente linear ou ramificado alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, polimérico, ou oligomérico saturado C1 a C18 ou misturas dos mesmos.

[0509] Outros exemplos não limitantes de dióis adequados incluem dióis de alcano de cadeia ramificada, tais como propileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, neopentil glicol, 2-metil-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dibutil 1,3-propanodiol, polialquilenos glicóis tais como polietileno glicóis, e misturas dos mesmos.

[0510] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol cicloalcano, tais como ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol (CHDM), tais como 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclododecanodiol, 4,4'-isopropilideno-bisciclohexanol, hidroxipropilciclohexanol, ciclohexanodietanol, 1,2-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-bis(hidroxi-etil)-ciclohexano, 4,4'-isopropilideno-bisciclohexanol, bis(4-hidroxiciclohexanol)metano e misturas dos mesmos.

[0511] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol aromático, tais como dihidroxibenzeno, 1,4-benzenodimetanol, xileno glicol, álcool hidroxibenzílico e dihidroxitolueno; bisfenóis, tais como, 4,4'-isopropilidenedifenol, 4,4'-oxibisfenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-tiobisfenol, fenoltaleína, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-(1,2-etenediil)bisfenol e 4,4'-sulfonilbisfenol; bisfenóis hidrogenados, tais como 4,4'-isopropilidenedis(2,6-dibromofenol), 4,4'-

isopropilidenobis(2,6-diclorofenol) e 4,4'-isopropilidenobis(2,3,5,6-tetraclorofenol); bisfenóis alcoxilados, que podem ter, por exemplo, grupos etoxi, propoxi,  $\alpha$ -butoxi e  $\beta$ -butoxi; e bisciclohexanóis, que podem ser preparados por hidrogenar os bisfenóis correspondentes, tais como 4,4'-isopropilideno-bisciclohexanol, 4,4'-oxibisciclohexanol, 4,4'-tiobisciclohexanol e bis(4-hidroxiciclohexanol)metano, o produto de alcoilação de 1 mole de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (isto é, bisfenol-A) e 2 moles de óxido de propileno, tereftalatos de hidroxialquila tais como tereftalato de meta ou para bis(2-hidroxietil), bis(hidroxietil) hidroquinona e misturas dos mesmos.

[0512] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol heterocíclico, por exemplo, uma dihidroxi piperidina tal como 1,4-bis(hidroxietil)piperazina.

[0513] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol de uma amida ou alcano amida (tal como etanodiamida (oxamida)), por exemplo, N,N',bis(2-hidroxietil)oxamida.

[0514] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol de um propionato, tais como 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-2,2-dimetil-3-hidroxipropionato.

[0515] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol de uma hidantoína, tal como bishidroxipropil hidantoína.

[0516] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol de um ftalato, tal como tereftalato de meta ou para bis(2-hidroxietil).

[0517] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol de uma hidroquinona, tal como uma dihidroxietilhidroquinona.

[0518] Em algumas modalidades não limitantes, o diol pode ser um diol de um isocianurato, tal como isocianurato de dihidroxietila.

[0519] Em algumas modalidades não limitantes, o diol para uso na presente invenção pode ser um material contendo SH, tais como politióis tendo pelo menos três grupos tiol e 4 a 18 átomos de carbono. Exemplos não limitantes de politióis adequados podem incluir mas não são limitados a politióis alifáticos, politióis cicloalifáticos,

polióis aromáticos, polióis heterocíclicos, polióis poliméricos, polióis oligoméricos e misturas dos mesmos. O material contendo hidrogênio ativo contendo enxofre pode ter ligações incluindo mas não limitadas a ligações éter (-O-), ligações sulfeto (-S-), ligações polissulfeto (-S<sub>x</sub>-, em que x é pelo menos 2, ou a partir de 2 a 4) e combinações das referidas ligações. Como usado aqui, os termos “tiol”, “grupo tiol”, “mercapto” ou “grupo mercapto” se referem a um grupo -SH que é capaz de formar uma ligação tiuretano, (isto é, -NH-C(O)-S-) com um grupo isocianato ou uma ligação ditioruetano (isto é, -NH-C(S)-S-) com um grupo isotiocianato.

[0520] Em algumas modalidades não limitantes, os componentes do poliuretano são essencialmente livres de materiais contendo SH, isto é, compreende menos do que cerca de 5 por cento em peso de materiais contendo SH, em outras modalidades não limitantes os componentes compreendem menos do que cerca de 2 por cento em peso de materiais contendo SH, e em outras modalidades não limitantes são livres de materiais contendo SH.

[0521] Em algumas modalidades não limitantes, o diol tendo de 4 a 18 átomos de carbono pode ter um número de peso molecular médio de cerca de 200 a cerca de 10,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 500 gramas/mole, ou menos do que cerca de 200 gramas/mole.

[0522] Misturas de quaisquer dos dióis acima podem ser usadas.

[0523] Em algumas modalidades não limitantes, os componentes da reação para preparar o poliuretano do Grupo A pode adicionalmente compreender um ou mais trióis não ramificados e/ou um ou mais polióis funcionais superiores não ramificados.

[0524] Exemplos não limitantes de trióis não ramificados e polióis funcionais superiores não ramificados adequados incluem polióis alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos, oligoméricos e poliméricos e misturas dos mesmos.

[0525] Em algumas modalidades não limitantes, o polioliol pode ser um polioliol cicloalcano, tal como ciclohexanotriol (por exemplo, 1,3,5-ciclohexanotriol).

[0526] Em algumas modalidades não limitantes, o poliol pode ser um poliol aromático, tal como benzenotriol (por exemplo, 1,2,3-benzenotriol, 1,2,4-benzenotriol, e 1,3,5-benzenotriol) e fenolftaleína.

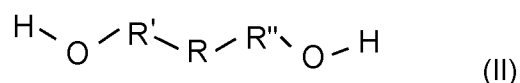
[0527] Em algumas modalidades não limitantes, o poliol pode ser um poliol de um isocianurato, tal como isocianurato de tris hidroxietila.

[0528] Em algumas modalidades não limitantes, os componentes da reação para preparar o poliuretano do Grupo A podem adicionalmente compreender um ou mais polióis ramificados ou não ramificados (dióis, trióis, e/ou polióis funcionais superiores) tendo mais do que 18 átomos de carbono.

[0529] Exemplos não limitantes de polióis adequados tendo mais do que 18 átomos de carbono incluem polióis alifáticos de cadeia retilínea ou ramificada, polióis cicloalifáticos, polióis cicloalifáticos, polióis aromáticos, polióis heterocíclicos, polióis oligoméricos, polióis poliméricos e misturas dos mesmos.

[0530] Exemplos não limitantes de polióis alifáticos de cadeia retilínea ou ramificada adequados tendo mais do que 18 átomos de carbono incluem 1,18-icosanediol e 1,24-tetracosanediol.

[0531] Outros exemplos não limitantes de polióis adequados tendo mais do que 18 átomos de carbono incluem os representados pela fórmula a seguir:



[0532] em que R representa radical alquilenos C0 a C30 divalente linear ou ramificado alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, ou oligomérico saturado ou misturas dos mesmos; radical orgânico divalente C2 a C30 contendo pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de enxofre, oxigênio e silício além de átomos de carbono e de hidrogênio; radical cicloalquilenos C5 a C30 divalente saturado; ou radical heterocicloalquilenos C5 a C30 divalente saturado; e R' e R'' podem estar presentes ou ausentes e, se presentes, cada um dos quais independentemente representa um radical alquilenos C1 a C30 divalente linear ou

ramificado alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, polimérico, ou oligomérico saturado ou misturas dos mesmos.

[0533] Exemplos não limitantes de polióis cicloalifáticos adequados tendo mais do que 18 átomos de carbono incluem bisciclohexanóis tendo mais do que 18 átomos de carbono, que podem ser preparados por hidrogenar os bisfenóis correspondentes.

[0534] Exemplos não limitantes de polióis aromáticos adequados tendo mais do que 18 átomos de carbono incluem bisfenóis, e bisfenóis alcoilados, tais como 4,4'-isopropilidenedifenol alcoilado que pode ter a partir de 3 a 70 grupos alcóxi.

[0535] Outros exemplos não limitantes de polióis oligomérico ou poliméricos adequados tendo mais do que 18 átomos de carbono incluem polialquilenoglicóis superiores tais como polietileno glicóis tendo números de pesos moleculares médios que variam a partir de cerca de 200 gramas/mole a cerca de 2,000 gramas/mole, e misturas dos mesmos.

[0536] Em algumas modalidades não limitantes, o polioliol para uso na presente invenção pode ser um material contendo SH, tal como polióis tendo pelo menos dois grupos tiol ou pelo menos três grupos tiol e pelo menos 18 átomos de carbono. Exemplos não limitantes de polióis adequados podem incluir mas são não limitados a polióis alifáticos, polióis cicloalifáticos, polióis aromáticos, polióis heterocíclicos, polióis poliméricos, polióis oligoméricos e misturas dos mesmos. O material contendo hidrogênio ativo contendo enxofre pode ter ligações incluindo mas não limitadas a ligações éter (-O-), ligações sulfeto (-S-), ligações polissulfeto (-S<sub>x</sub>-, em que x é pelo menos 2, ou a partir de 2 a 4) e combinações das referidas ligações. Como usado aqui, os termos “tiol”, “grupo tiol”, “mercapto” ou “grupo mercapto” se referem a um grupo -SH que é capaz de formar uma ligação tiouretano, (isto é, -NH-C(O)-S-) com um grupo isocianato ou uma ligação ditiorietano (isto é, -NH-C(S)-S-) com um grupo isotiocianato.

[0537] Em algumas modalidades não limitantes, os componentes do poliuretano são essencialmente livres de materiais contendo SH, por exemplo, contêm

menos do que cerca de 5 por cento em peso de materiais contendo SH, em outras modalidades não limitantes os componentes contêm menos do que cerca de 2 por cento em peso de materiais contendo SH, e em outras modalidades não limitantes são livres de materiais contendo SH.

[0538] Em algumas modalidades não limitantes, o poliol tendo pelo menos 18 átomos de carbono pode ter um número de peso molecular médio de cerca de 200 a cerca de 5,000 gramas/mole, ou cerca de 200 a cerca de 4,000 gramas/mole, ou pelo menos cerca de 200 gramas/mole, ou pelo menos cerca de 400 gramas/mole, ou pelo menos cerca de 1000 gramas/mole, ou pelo menos cerca de 2000 gramas/mole. Em algumas modalidades não limitantes, o poliol pode ter um número de peso molecular médio de menos do que cerca de 5,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 4,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 3,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 2,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 1,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 500 gramas/mole.

[0539] Misturas de quaisquer dos polióis acima podem ser usadas. Por exemplo, o poliol pode compreender trimetilolpropano e o diol pode compreender butanodiol e/ou pentanodiol.

[0540] Como discutido acima, a quantidade de poliol ramificado usado para formar o poliuretano do Grupo A é cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes. Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de poliol ramificado usado para formar o poliuretano é cerca de 0,3 a cerca de 0,9 equivalentes. Em outras modalidades não limitantes, a quantidade de poliol ramificado usado para formar o poliuretano é cerca de 0,3 equivalentes.

[0541] Como discutido acima, a quantidade de diol usado para formar o poliuretano do Grupo A é cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes. Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de diol usado para formar o poliuretano é cerca de 0,3 a cerca de 0,9 equivalentes. Em outras modalidades não limitantes, a quantidade de diol usado para formar o poliuretano é cerca de 0,3 equivalentes.

[0542] Em algumas modalidades não limitantes do poliuretano do Grupo A, os componentes da reação compreendem cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila e cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, por 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéster e polioli poliéter e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0543] Em algumas modalidades não limitantes, o poliuretano compreende um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 0,3 a cerca de 0,5 equivalentes de trimetilolpropano; e cerca de 0,3 a cerca de 0,7 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol, ou cerca de 0,7 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0544] Em outra modalidade, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo A que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano; e cerca de 0,7 equivalentes de 1,10-dodecanodiol, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0545] Em outra modalidade, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo A que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano; e cerca de 0,7 equivalentes de 1,5-pentanodiol, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0546] Em outra modalidade, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo A que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano; cerca de 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0547] Em outra modalidade, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo A que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 0,4 equivalentes de trimetilolpropano; cerca de 0,6 equivalentes de 1,18-octadecanodiol, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0548] Os poliuretanos do Grupo A podem exibir boa resistência a balística, por exemplo, resistência a perfuração, penetração ou ruptura em virtude de impacto de um projétil, como uma bala ou tiro que é disparado de uma arma, espingarda, rifle, AK-47 ou outro dispositivo de tiro ou explosivos. Em algumas modalidades, os poliuretanos do Grupo A de 1,9 cm (0,75") de espessura ou mais irão parar ou defletir: uma bala de 9 mm e 125 grãos disparada a uma velocidade inicial de 411,5 m/s (1350 pés/segundo) a partir de 20 pés; uma bala de calibre 0,40 disparada a uma velocidade inicial de 300,8 metros/segundo (987 pés/segundo) da bala a partir de 6,1 m (20 pés); e/ou uma espingarda de calibre 12 disparada a uma velocidade inicial de 393,2 metros/segundo (1290 pés/segundo) a partir de 6,1 m (20 pés).

[0549] Grupo B

[0550] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo B que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem: (i) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e (ii) cerca de 0,1 a cerca de 0,5

equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e (b) cerca de 0,05 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um poliol tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e (c) até cerca de 0,45 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[0551] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem: (i) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e (ii) cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes de pelo menos um poliol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e (b) cerca de 0,05 a cerca de 1,0 equivalentes de pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e (c) até cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um poliol diferente a partir do poliol ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[0552] Em algumas modalidades não limitantes, o produto da reação para formar o pré-polímero de uretano funcional de isocianato pode compreender cerca de 0,2 a cerca de 0,3 equivalentes do pelo menos um poliol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, ou cerca de 0,21, cerca de 0,3, cerca de 0,35, ou cerca de 0,4 equivalentes. Em algumas modalidades não limitantes, a proporção equivalente de poliisocianato para poliol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para preparar o pré-polímero de uretano funcional de isocianato é cerca de 1:0,3 a cerca de 1:0,4, ou cerca de 1:0,35.

[0553] Componentes adicionais podem ser usados para preparar o pré-polímero de uretano funcional de isocianato, tais como uma pequena quantidade de pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila, por exemplo, cerca de 0,05 a cerca de 0,3 equivalentes de um poliol ramificado tal como trimetilolpropano.

[0554] O “pelo menos um poliol diferente a partir do poliol ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono” mencionado acima pode ser qualquer poliol tendo de 2 a 18 átomos de carbono discutido acima ou abaixo que não é um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila. Por exemplo, o poliol diferente a partir do poliol ramificado (b) pode ser o mesmo que poliol (ii) tendo de 2 a 18 átomos de carbono, por exemplo, um butanodiol ou pentanodiol. Se presente, a quantidade de poliol diferente a partir do poliol ramificado (b) pode variar a partir de cerca de 0,01 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes, ou cerca de 0,1 a cerca de 0,3 equivalentes, ou cerca de 0,15 equivalentes, ou cerca de 0,2 equivalentes.

[0555] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem: (i) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e (ii) cerca de 0,3 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol; e (b) cerca de 0,3 a cerca de 0,6 equivalentes de trimetilopropano; e (c) cerca de 0,1 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[0556] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem: (i) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e (ii) cerca de 0,3 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol; e (b) cerca de 0,3 a cerca de 0,7 equivalentes de trimetilopropano; e (c) até cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[0557] Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos podem ser essencialmente livres de poliol poliéster e/ou poliol poliéter, como discutido em detalhes abaixo, por exemplo, menos do que cerca de 0,1 equivalentes de poliol poliéster ou poliol poliéter.

[0558] Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos podem ser essencialmente livres do agente de cura amina, como discutido em detalhes abaixo. Como usado aqui, “essencialmente livre do agente de cura amina” quer dizer que os componentes do produto da reação compreendem menos do que cerca de 10 por cento em peso do agente de cura amina, ou menos do que cerca de 5 por cento em peso do agente de cura amina, ou menos do que cerca de 2 por cento em peso do agente de cura amina, ou em outras modalidades não limitantes são livres do agente de cura amina.

[0559] Em algumas modalidades não limitantes, o poliuretano tem um teor de segmento rígido de cerca de 10 a cerca de 100 por cento em peso, ou cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso. Em algumas modalidades não limitantes, o poliuretano tem um teor de uretano de cerca de 20 a cerca de 40 por cento em peso, ou cerca de 30 a cerca de 43 por cento em peso. Em algumas modalidades não limitantes, o poliuretano tem um teor de cíclico de cerca de 10 a cerca de 80 por cento em peso, ou cerca de 30 a cerca de 46 por cento em peso. Em algumas modalidades não limitantes, o poliuretano tem um peso molecular por reticulação de pelo menos cerca de 500 gramas por mole, ou cerca de 1700 gramas por mole.

[0560] Exemplos não limitantes e quantidades de poliisocianatos, dióis e polióis adequados para uso como produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo B são discutidos em detalhes acima com relação ao Grupo A. Métodos para preparar poliuretanos do Grupo B são discutidos em detalhes abaixo. Em algumas modalidades não limitantes, os componentes são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C, ou pelo menos cerca de 105 °C, ou pelo menos cerca de 110 °C por pelo menos cerca de 10 minutos ou pelo menos cerca de 20 minutos

[0561] Os poliuretanos do Grupo B podem ser úteis para qualquer uma das aplicações ou usos descritos aqui. Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos adequados para uso como transparências ou janelas. Poliuretanos do Grupo B tendo boa resistência à deformação (ou baixa deflexão) e alta tenacidade à fratura (Fator K) podem ser úteis para janelas de aeronaves. Janelas de aeronaves tipicamente se defletem ou se deformam com o tempo em virtude de extremos em temperatura e pressão, o que pode aumentar ruído no interior da cabine e diminuir a milhagem do gás em virtude do aumento do arrasto. Portanto, a resistência à deformação ou baixa deflexão é uma característica desejável. Em algumas modalidades não limitantes, a deflexão média máxima da transparência ou janela é cerca de cerca de 1,3 mm (0,5 polegada). Um teste flexural (discutido nos Exemplos abaixo) foi desenvolvido para simular o fenômeno de deformação sob 3,294 psig (300 vezes a pressão de serviço a 3,500 pés de altitude) por 3 horas. Em algumas modalidades não limitantes para aplicações em janelas de aeronave, os valores do Módulo de Young podem ser pelo menos cerca de 350,000 (cerca de 2413 MPa). Assim, em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos adequados para uso como transparências, tais como janelas de aeronaves, que podem ter uma ou mais das propriedades desejáveis a seguir: boa resistência à deflexão, alta tenacidade à fratura (Fator K), peso mais baixo do que convencional as transparências de aeronaves, e boa resistência a abrasão.

[0562] Em algumas modalidades não limitantes em que artigos tendo boas propriedades óticas são desejadas, tais como poucas estriações ou nenhuma estriação visível, a proporção equivalente dos componentes do pré-polímero do(s) material(s) funcional(s) de isocianato (como 4,4'-metileno-bis-(isocianato de ciclohexil) ao(s) polioliol (s) com 2 a 18 átomos de carbono (como 1,5-pentano diol) pode variar de cerca de 1,0: 0,3 a cerca de 1,0: 0,4 ou cerca de 1,0: 0,35. Embora sem intenção de estar ligado a qualquer teoria, acredita-se que a formação de estriações em um artigo moldado pode estar relacionada à viscosidade do pré-polímero. O pré-polímero de viscosidade superior

pode molhar melhor o molde de vidro com revestimento de liberação para que o fluxo para dentro da célula de fundição seja mais uniforme e suave, e o teor de uretano é superior, fazendo com que a compatibilidade dos componentes ocorra mais rápido. A estriação de um artigo pode ser determinada por formar um artigo moldado, por exemplo, tendo uma espessura de cerca de uma polegada (2,54 cm), e manter o artigo moldado na frente de uma placa ou substrato revestido de branco, e visualmente observar a presença de estriações quando uma fonte de luz é acesa sobre o artigo moldado.

[0563] Grupo C

[0564] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo C que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e pelo menos um poliálcool alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos dois grupos hidroxila, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliálcool poliéster e poliálcool poliéter.

[0565] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo C que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 1,1 equivalentes de butanodiol; e cerca de 0,1 equivalentes de trímero de diisocianato de isoforona.

[0566] Exemplos não limitantes de trímeros de poliisocianato, poliisocianatos ramificados e poliálcool alifático (incluindo mas não limitado a cadeia retilínea, ramificado ou poliálcool cicloalifáticos) adequados para uso como produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo C são discutidos em detalhes acima com relação ao Grupo A. Quantidades similares de trímero(s) de poliisocianato e/ou poliisocianato(s) ramificado(s) podem ser usadas como descrito para o poliisocianato do Grupo A acima. Também, misturas de trímero(s) de poliisocianato e/ou poliisocianato(s) ramificado(s) com

outros poliisocianatos não-ramificados e não-trímeros descritos acima podem ser usados para formar os poliuretanos do Grupo C.

[0567] Em algumas modalidades não limitantes do poliuretano do Grupo C, os componentes da reação compreendem cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila por 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato, e em outras modalidades não limitantes cerca de 0,3 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol alifático tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster e polioliol poliéter.

[0568] Como discutido acima, em algumas modalidades não limitantes do Grupo A, Grupo B e Grupo C, os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster e polioliol poliéter. Como usado aqui, “essencialmente livre de” polioliol poliéster e/ou polioliol poliéter quer dizer que os componentes do produto da reação compreendem menos do que cerca de 10 por cento em peso de polioliol poliéster e/ou polioliol poliéter, ou menos do que cerca de 5 por cento em peso de polioliol poliéster e/ou polioliol poliéter, ou menos do que cerca de 2 por cento em peso de polioliol poliéster e/ou polioliol poliéter, ou é livre de polioliol poliéster e/ou polioliol poliéter, ou menos do que cerca de 0,1 equivalentes de polioliol poliéster ou polioliol poliéter.

[0569] Exemplos não limitantes dos referidos polióis poliésteres incluem glicóis de poliéster, polióis de policaprolactona, polióis de policarbonato e misturas dos mesmos. Glicóis de poliéster podem incluir os produtos de esterificação de um ou mais ácidos dicarboxílicos tendo a partir de quatro a dez átomos de carbono, tais como, mas não limitado a ácidos adípico, succínico ou sebácico, com um ou mais glicóis de baixo peso molecular tendo a partir de dois a dez átomos de carbono, tais como, mas não limitado a etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol e 1,10-decanodiol. Os procedimentos de esterificação para a produção de polióis poliésteres são descritos, por exemplo, no artigo por D.M. Young, F. Hostettler et al., “Polyesters from Lactone”, Union Carbide F-40, p. 147.

[0570] Exemplos não limitantes de polióis policaprolactonas incluem os preparados por condensar caprolactona na presença de material de hidrogênio ativo difuncional tais como água ou glicóis de baixo peso molecular, por exemplo, etileno glicol e propileno glicol. Exemplos não limitantes de polióis policaprolactonas adequados podem incluir os materiais oferecidos no comércio designados como a série CAPA oferecido pela Solvay Chemical of Houston, Texas, tais como CAPA 2047A e CAPA 2077A, e a série TONE oferecido pela Dow Chemical of Midland, Michigan, tais como TONE 0201, 0210, 0230 & 0241. Em algumas modalidades não limitantes, a polioli policaprolactona tem um peso molecular que varia a partir de cerca de 500 a cerca de 2000 gramas por mole, ou cerca de 500 a cerca de 1000 gramas por mole.

[0571] Exemplos não limitantes de polióis policarbonatos incluem dióis de policarbonato alifático, por exemplo, os com base em alquilenos glicóis, éter glicóis, glicóis alicíclicos ou misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, os grupos alquilenos para preparar o polioli policarbonato podem compreender a partir de 5 a 10 átomos de carbono e podem ser de cadeia retilínea, cicloalquilenos ou combinações dos mesmos. Exemplos não limitantes dos referidos grupos alquilenos incluem hexileno, octileno, decileno, ciclohexileno e ciclohexildimetileno. Polióis policarbonato adequados podem ser preparados, nos Exemplos não limitantes, por reagir um alquilenos glicol hidróxi terminado com um carbonato de dialquila, tais como carbonato de metila, etila, n-propila ou n-butila, ou carbonato de diarila, tais como carbonato de difenila ou de dinaftila, ou por reagir um alquilenos diol hidróxi terminado com fosgênio ou biscloroformato, em uma maneira bem conhecida daqueles versados na técnica. Exemplos não limitantes dos referidos polióis policarbonatos incluem os oferecidos no comércio como Ravecarb™ 107 pela Enichem S.p.A. (Polimeri Europa) de Italia, e dióis de carbonato de polihexileno, cerca de 1000 de número de peso molecular médio, tais como diol de policarbonato KM10-1733 preparado a partir de hexanodiol, oferecido pela Stahl. Exemplos de outros polióis policarbonatos adequados que são oferecidos no comércio incluem KM10-1122, KM10-1667 (preparados a partir de uma mistura de 50/50 por cento em peso de ciclohexano dimetanol e

hexanodiol) (oferecidos no comércio pela Stahl U.S.A. Inc. de Peabody, Massachusetts) e DESMOFEN 2020E (oferecidos no comércio pela Bayer Corp).

[0572] O polioli policarbonato pode ser produzido por reagir diol, tal como descrito aqui, e um carbonato de dialquila, tal como descrito na Patente US No. 4,160,853. O polioli policarbonato pode incluir carbonato de polihexametileno tal como HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-[O-C(O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>-OH, em que n é um número inteiro a partir de 4 a 24, ou a partir de 4 a 10, ou a partir de 5 a 7.

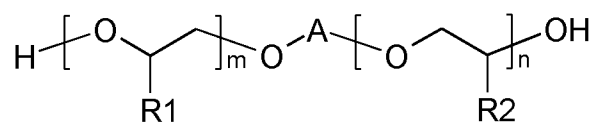
[0573] Exemplos não limitantes de polióis poliéteres incluem polióis poli(oxialquileno) ou polióis polialcoxilados. Polióis poli(oxialquileno) podem ser preparados de acordo com métodos conhecidos. Em uma modalidade não limitante, a polioli poli(oxialquileno) pode ser preparado por condensar um óxido de alquileno, ou uma mistura de óxidos de alquileno, usando adição catalisada com ácido- ou base- com um iniciador polihídrico ou uma mistura de iniciadores polihídricos, tais como etileno glicol, propileno glicol, glicerol, e sorbitol. Misturas compatíveis de polióis poliéteres podem também ser usadas. Como usado aqui, "compatível" quer dizer que dois ou mais materiais são mutuamente solúveis um no outro de modo a essencialmente formar uma única fase. Exemplos não limitantes de óxidos de alquileno podem incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxidos de aralquileno, como óxido de estireno, misturas de óxido de etileno e óxido de propileno. Em algumas modalidades não limitantes, os polióis de polioxialquileno podem ser preparados com misturas de óxido de alquileno usando oxialquilação aleatória ou em etapas. Exemplos não limitantes dos referidos polióis poli(oxialquileno) incluem polióis polioxietileno, tais como polietileno glicol, e polióis polioxipropileno, tais como polipropileno glicol.

[0574] Outros polióis poliéteres incluem polímeros de bloco tais como os que têm blocos de óxido de etileno - óxido de propileno e/ou óxido de etileno - óxido de butileno. Em algumas modalidades não limitantes, o polioli poliéter compreende um copolímero de bloco de fórmula a seguir:



[0575] em que R1 a R6 pode cada um dos quais independentemente representar hidrogênio ou metila; e a, b, e c pode cada um ser independentemente selecionado a partir de um número inteiro a partir de 0 a 300, em que a, b e c são selecionados de modo que o número de peso molecular médio do polioliol é menos do que cerca de 32,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 10,000 gramas/mole, as determinadas por GPC. Em outras modalidades não limitantes a, b, e c cada um pode ser independentemente um número inteiro a partir de 1 a 300. Em outras modalidades não limitantes, R1, R2, R5, e R6 pode ser hidrogênio, e R3 e R4 cada um pode ser independentemente selecionado a partir de hidrogênio e metila, desde que R3 e R4 sejam diferentes entre si. Em outras modalidades não limitantes, R3 e R4 podem ser hidrogênio, e R1 e R2 cada um pode ser independentemente selecionado a partir de hidrogênio e metila, desde que R1 e R2 sejam diferentes entre si, e R5 e R6 cada um pode ser independentemente selecionado a partir de hidrogênio e metila, desde que R5 e R6 sejam diferentes entre si.

[0576] Em algumas modalidades não limitantes, polióis polialcoxilados pode ser representados pela fórmula geral a seguir:



Formula (I')

[0577] em que m e n pode cada um ser um número inteiro positivo, a soma de m e n sendo a partir de 5 a 70; R1 e R2 são cada um, hidrogênio, metila ou etila; e A é um grupo de ligação divalente tal como um alquileno de cadeia retilínea ou ramificada que pode conter a partir de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno, e fenileno substituído por C1 a C9 alquila. Os valores de m e n podem, em combinação com o grupo de ligação divalente selecionado, determinar o peso molecular do polioliol. Polióis polialcoxilados podem ser preparados por métodos que são conhecidos na técnica. Em uma modalidade não limitante, um polioliol tal como 4,4'-isopropilidenodifenol pode ser

reagido com um material contendo oxirano tal como óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de butileno, para formar o que é comumente referido como um poliálcool etoxilado, propoxilado ou butoxilado tendo funcionalidade hidroxila. Exemplos não limitantes de polióis adequados para uso na preparação de polióis polialcoxilados podem incluir os polióis descritos na Patente US No. 6,187,444 B1 na coluna 10, linhas 1-20, incorporada aqui por referência.

[0578] Em algumas modalidades não limitantes, o poliálcool poliéter pode ser copolímeros de bloco de óxido de etileno/óxido de propileno PLURONIC, tais como PLURONIC R e PLURONIC L62D, e/ou copolímeros de bloco tetra funcionais TETRONIC com base em óxido de etileno e óxido de propileno, tais como TETRONIC R, que são oferecidos no comércio pela BASF Corp. de Parsippany, New Jersey.

[0579] Como usado aqui, a frase “polióis poliéteres” também pode incluir poli(oxitetrametileno) dióis preparados pela polimerização de tetrahidrofurano na presença de catalisadores de ácido de Lewis tais como, mas não limitados a trifluoreto de boro, cloreto de estanho (IV) e cloreto de sulfonila.

[0580] Grupo D

[0581] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo D que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: pelo menos um poliisocianato; pelo menos um poliálcool ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e pelo menos um poliálcool tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos. Polióis brominados ou fosfonados podem proporcionar o poliuretano com aprimorado retardamento de chama. O retardamento de chama dos poliuretanos da presente invenção pode ser determinado simplesmente por exposição a chama para determinar se o polímero é de extinção automática ou queima mais lentamente do que um polímero sem o poliálcool brominado ou fosfonado, ou de acordo com Teste de laboratório Underwriter UL-94, incorporado aqui por referência. Alternativamente, a taxa de queima horizontal e vertical pode ser determinada de acordo com EC Directive

95/28/EC, Anexos IV e VI respectivamente, incorporado aqui por referência. O Regulamento Federal de Aviação (FAR) 25,853 (a) (1) (ii) permite um comprimento de queima de 20 cm (8 polegadas) e tempo de chama de 15 segundos.

[0582] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo D que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 0,3 a cerca de 0,5 equivalentes de trimetilolpropano; cerca de 0,2 a cerca de 0,5 equivalentes de bis(4-(2-hidroxiétoxi)-3,5-dibromofenil) sulfona; cerca de 0,2 a cerca de 0,5 equivalentes de 1,4-ciclohexano dimetanol; e cerca de 0,2 a cerca de 0,5 equivalentes de 3,6-ditio-1,2-octanodiol.

[0583] Exemplos não limitantes de poliisocianatos e polióis ramificados adequados tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para uso como produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo D são discutidos em detalhes acima com relação ao Grupo A.

[0584] Exemplos não limitantes de polióis adequados tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos incluem 4,4'-isopropilideno bis(2,6-dibromofenol), isopropilideno bis[2-(2,6-dibromofenoxi)etanol], bis(4-(2-hidroxiétoxi)-3,5-dibromofenil) sulfona heptaquis(dipropileno glicol) trifosfito, tris(dipropileno glicol) fosfato, dietil-N,N-bis(2-hidroxiétil) aminoetanol fosfonato e misturas dos mesmos. Exemplos não limitantes de polióis fosfonados adequados incluem os de fórmula HO-Y-O[POBRE-O-Y-O][POBRE-O-Y-OH, em que cada R é independentemente selecionado a partir de um grupo alquilenos tendo 1 a 10 unidades de repetição, tais como CH<sub>2</sub> a (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> e cada Y é independentemente selecionado a partir de um grupo alquilenos tendo 1 a 6 unidades de repetição, tais como CH<sub>2</sub> a (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.

[0585] A quantidade de polióis brominados e/ou polióis fosfonados usados para formar o poliuretano do Grupo D pode ser cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,3 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,3 equivalentes.

[0586] Em algumas modalidades não limitantes, os componentes da reação podem adicionalmente compreender um ou mais dos polióis poliéteres e/ou polióis poliésteres discutidos acima. Se presente, a quantidade de polióis poliéteres e/ou polióis poliésteres usados para formar o poliuretano do Grupo D pode ser cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,3 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,3 equivalentes.

[0587] Grupos A-D

[0588] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos dos Grupos A-D, os produtos da reação podem adicionalmente compreender um ou mais dos a seguir: polióis poliuretano, (met)acrilamidas, hidroxi(met)acrilamidas, álcoois polivinílicos, polímeros contendo (met)acrilatos hidróxi funcional, polímeros contendo álcoois alílicos, dihidroxi oxamidas, dihidroxiamidas, dihidroxipiperidinas, dihidroxi ftalatos, dihidroxietila hidroquinonas, poliesteramidas e misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, a polimerização com acrilamidas pode formar uma rede interpenetrante tendo alta transparência, boa resistência a impacto, e elevado Módulo de Young.

[0589] Exemplos não limitantes de polióis poliuretano adequados incluem o produto da reação de um excesso de poliisocianato e um polioliol de cadeia retilínea ou ramificada. A proporção equivalente de poliisocianato para polioliol pode variar a partir de cerca de 1,0:0,05 a cerca de 1,0:3, ou cerca de 1,0:0,7. A quantidade de polióis poliuretano usados pode variar a partir de cerca de 1 a cerca de 90 por cento em peso, cerca de 5 a cerca de 70 por cento em peso, ou cerca de 20 a cerca de 50 por cento em peso em uma base de peso total dos componentes.

[0590] Exemplos não limitantes de acrilamidas adequadas incluem acrilamida, metacrilamida e dimetilacrilamida. A acrilamida pode ser adicionada com todos os outros componentes da reação, ou a mesma pode ser dissolvida no diol e então misturada com os outros componentes da reação. A quantidade de acrilamida usada pode variar a partir de cerca de 5 a cerca de 70 por cento em peso, cerca de 10 a cerca de 50

por cento em peso, ou cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso em uma base de peso total dos componentes.

[0591] Exemplos não limitantes de álcoois polivinílicos adequados incluem álcool polivinílico. A quantidade de álcool polivinílico usado pode variar a partir de cerca de 5 a cerca de 90 por cento em peso, cerca de 10 a cerca de 70 por cento em peso, ou cerca de 10 a cerca de 40 por cento em peso em uma base de peso total dos componentes.

[0592] Exemplos não limitantes de polímeros contendo (met)acrilatos hidróxi funcional adequados incluem hidroxipropilacrilato; hidroxietilacrilato; hidroxipropilmetacrilato; hidroxietilmetacrilato; e copolímeros de (met)acrilatos hidróxi funcional com acrilamidas, cianoetil(met)acrilatos, metilmetacrilatos, metacrilatos, etacrilatos, propilacrilatos e vinilpirrolidina. A quantidade de (met)acrilatos hidróxi funcional usados pode variar a partir de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, cerca de 10 a cerca de 70 por cento em peso, ou cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso em uma base de peso total dos componentes.

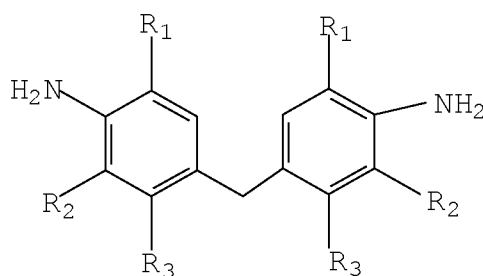
[0593] Exemplos não limitantes de polímeros contendo álcoois alílicos adequados incluem dietileno glicol bis(alilcarbonato), aliloxitrimetilsilano, e dialilcarbonato. A quantidade de álcoois alílicos usados pode variar a partir de cerca de 5 a cerca de 70 por cento em peso, cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso, ou cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso.

[0594] Exemplos não limitantes de poliesteramidas adequadas incluem polímeros de esteramida obtidos pela reação de bis-oxamidodióis tais como N,N'-bis(omega-hidroalquilen)oxamida com um ácido dicarboxílico ou diéster tais como oxalato de dietila, succinatos de dietila, suberato de dietila, ou tereftalato de dimetila. A quantidade de poliesteramidas usadas pode variar a partir de cerca de 10 a cerca de 80 por cento em peso, cerca de 20 a cerca de 60 por cento em peso, ou cerca de 30 a cerca de 50 por cento em peso em uma base de peso total dos componentes.

[0595] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos dos Grupos A-C, os produtos da reação podem adicionalmente compreender um ou mais agentes de cura amina. O agente de cura amina, se presente, pode agir como um catalisador na reação de polimerização, ser incorporado no polimerizado resultante e pode formar poli(ureiauretano)s. A quantidade de agente de cura amina usado pode variar a partir de cerca de 0,05 a cerca de 0,9 equivalentes, cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes, ou cerca de 0,3 a cerca de 0,5 equivalentes.

[0596] Exemplos não limitantes dos referidos agentes de cura amina incluem poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas e misturas das mesmas. Em algumas modalidades não limitantes, o agente de cura amina pode ter pelo menos dois grupos funcionais selecionados a partir de amina primária (-NH<sub>2</sub>), amina secundária (-NH-) e combinações das mesmas. Em algumas modalidades não limitantes, o agente de cura amina pode ter pelo menos duas amina primária grupos. Em algumas modalidades não limitantes, os grupo amino são todos grupos primários.

[0597] Exemplos dos referidos agentes de cura amina incluem compostos tendo a fórmula a seguir:



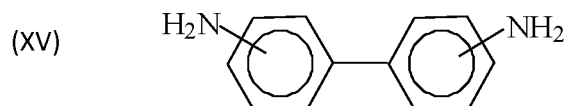
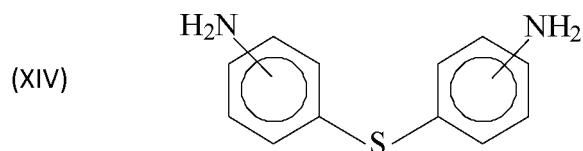
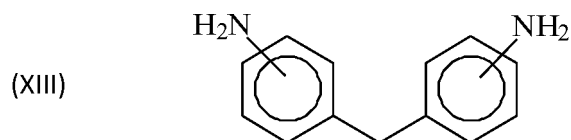
[0598] em que R1 e R2 são cada um independentemente selecionado a partir do grupo de metila, etila, propila e isopropila, e R3 é selecionado a partir de hidrogênio e cloro, tais como os compostos a seguir fabricados por Lonza Ltd. (Basel, Switzerland): LONZACURE® M-DIPA, em que R1=C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>; R2=C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>; R3=H; LONZACURE® M-DMA, em que R1=CH<sub>3</sub>; R2=CH<sub>3</sub>; R3=H; LONZACURE® M-MEA, em que R1=CH<sub>3</sub>; R2=C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>; R3=H; LONZACURE® M-DEA, em que R1=C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>; R2=C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>; R3=H; LONZACURE® M-MIPA, em que R1=CH<sub>3</sub>; R2=C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>; R3=H; e LONZACURE®

M-CDEA, em que R1=C2 H5; R2=C2 H5; R3=Cl, cada um dos quais é oferecido no comércio pela Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA.

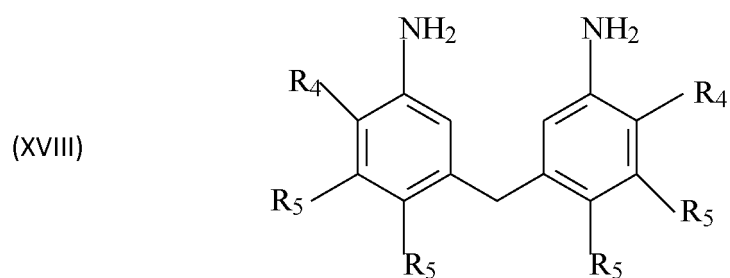
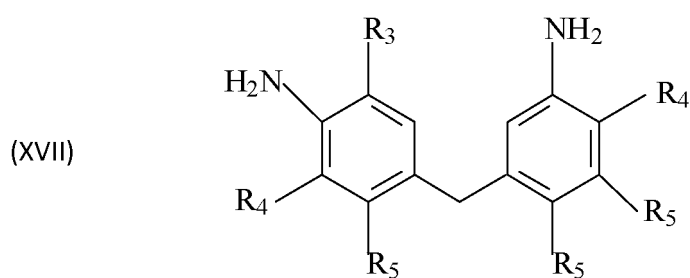
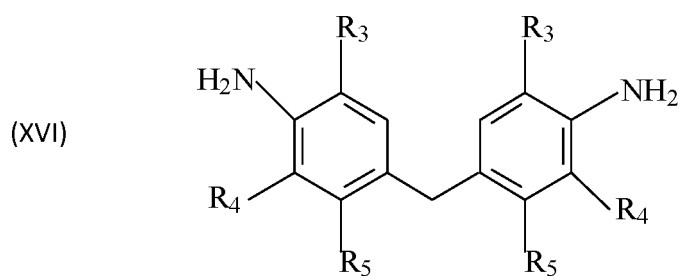
[0599] Os referidos agentes de cura amina podem incluir um agente de cura diamina tais como 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina), (LONZACURE® M-CDEA); 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno e misturas dos mesmos (coletivamente "dietiltoluenodiamina" ou "DETDA"), que é oferecido no comércio pela Albemarle Corporation sob a marca registrada ETACURE 100; dimetiltoluenodiamina (DMTDA) (oferecido no comércio como ETACURE 300); a versão de cor estabilizada de ETACURE 100 (isto é, formulação que contém um aditivo para reduzir cor amarela), que é oferecido sob o nome ETACURE 100S; 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina) (oferecido no comércio pela Kingyorker Chemicals sob a marca registrada MOCA). DETDA pode ser um líquido a temperatura ambiente com uma viscosidade de 156 centipoise (cp) a 25°C. DETDA pode ser isomérico, com o quantidade de 2,4-isômero sendo a partir de 75 a 81 por cento enquanto a quantidade do 2,6-isômero pode ser a partir de 18 a 24 por cento.

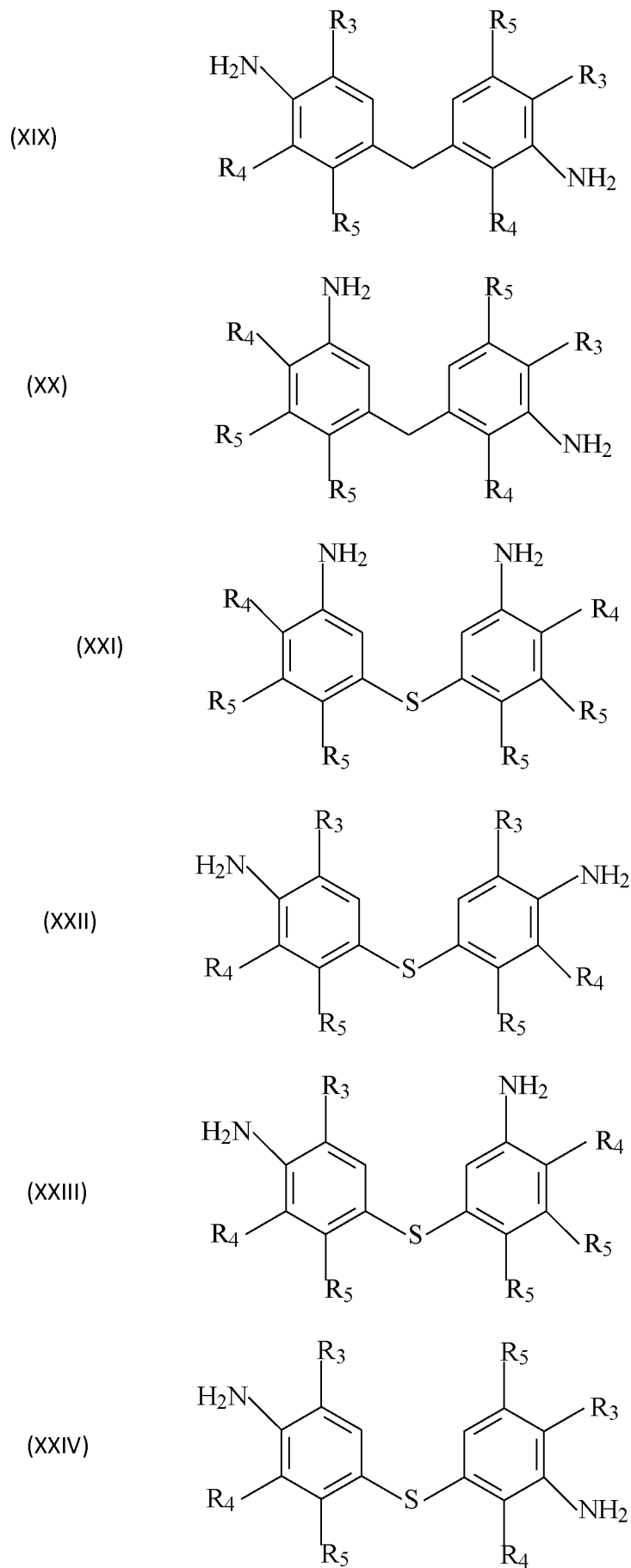
[0600] Outros exemplos não limitantes de agentes de cura amina incluem etilenoaminas, tais como etilenodiamina (EDA), dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA), pentaetilenohexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina substituída, piperidina, piperidina substituída, dietilenodiamina (DEDA), e 2-amino-1-etilpiperazina. Em algumas modalidades não limitantes, o agente de cura amina pode ser selecionado a partir de um ou mais isômeros de C1-C3 dialquil toluenodiamina, tais como 3,5-dimetil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluenodiamina, e misturas dos mesmos. Em algumas modalidades não limitantes, o agente de cura amina pode ser metileno dianilina ou trimetilenoglicol di(para-aminobenzoato).

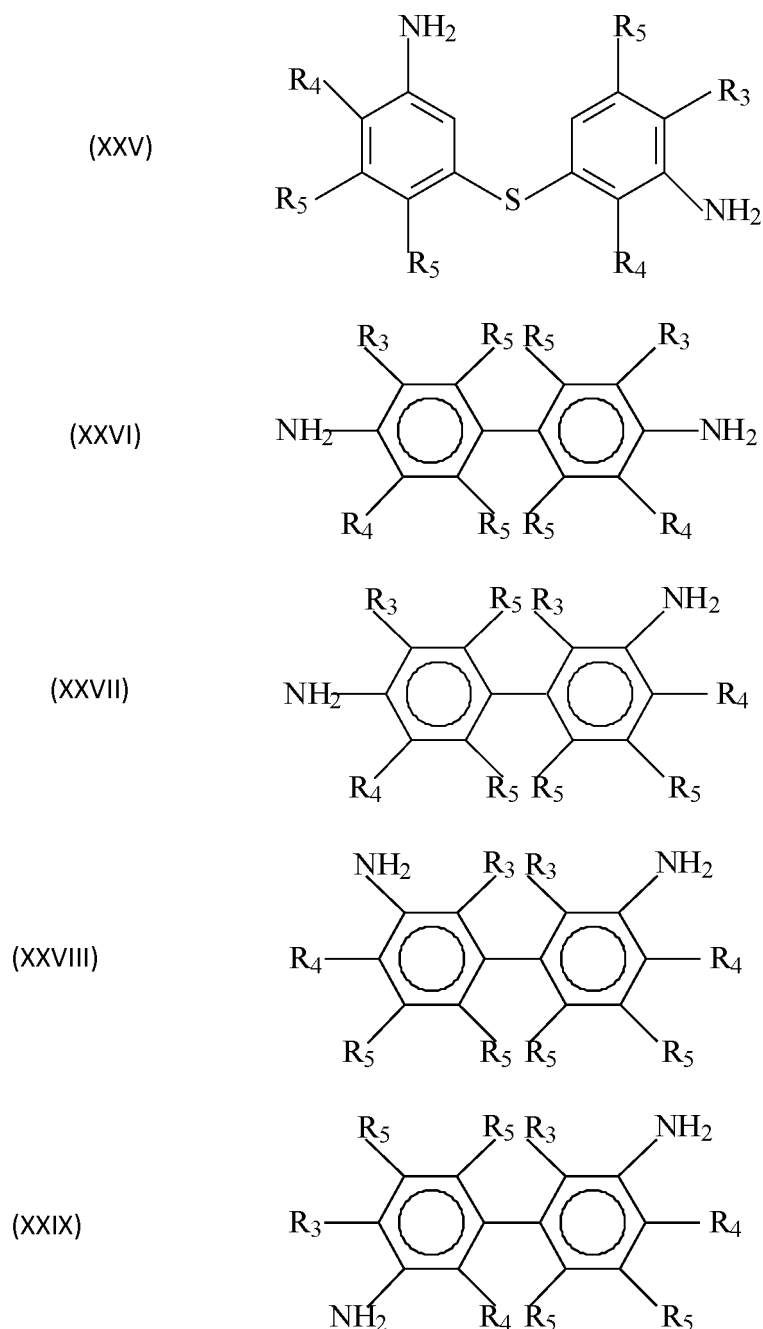
[0601] Outros exemplos não limitantes de agentes de cura amina incluem os compostos das estruturas gerais a seguir(XIII-XV):



[0602] Outros exemplos não limitantes de agentes de cura amina incluem um ou mais metileno bis anilinas representados pelas fórmulas gerais XVI-XX, um ou mais sulfetos de anilina representados pelas fórmulas gerais XXI-XXV, e/ou uma ou mais bianilinas representadas pelas fórmulas gerais XXVI-XXVIX,

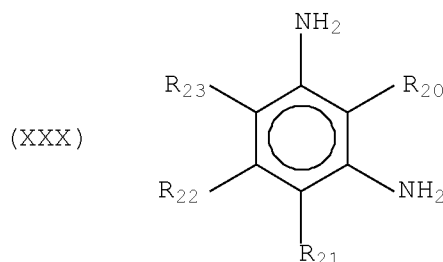






[0603] em que R3 e R4 são cada um independentemente alquila C1-C3, e R5 é selecionado a partir de hidrogênio e halogênio, tal como cloro ou bromo. A diamina representada pela fórmula geral XV pode ser descrita em geral como uma 4,4'-metileno-bis(dialquilanilina). Exemplos não limitantes adequados de diaminas que podem ser representadas pela fórmula geral XV incluem mas não são limitados a 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-etil-6-metilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-isopropil-6-metilanilina) e 4,4'-metileno-bis(2,6-dietil-3-cloroanilina).

[0604] O agente de cura amina inclui os compostos representados pela estrutura geral a seguir (XXX):



[0605] onde R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, e R<sub>23</sub> são cada um independentemente selecionado a partir de H, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-S- e halogênio, tal como cloro ou bromo. O agente de cura amina representado pela fórmula geral XXX pode incluir dietil tolueno diamina (DETDA) em que R<sub>23</sub> é metila, R<sub>20</sub> e R<sub>21</sub> são cada um etila e R<sub>22</sub> é hidrogênio. Também, o agente de cura amina pode incluir 4,4'-metilenodiamina.

[0606] Em uma modalidade em que é desejável se produzir a poli(ureiauretano) tendo pouca cor, o agente de cura amina pode ser selecionado de modo que o mesmo tenha relativamente pouca cor e/ou pode ser fabricado e/ou armazenado em uma maneira de modo a prevenir que a amina desenvolva uma cor (por exemplo, amarelo).

[0607] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos dos Grupos A-D, os produtos da reação podem ser essencialmente livres do agente de cura amina. Como usado aqui, "essencialmente livre do agente de cura amina" quer dizer que os componentes do produto da reação compreendem menos do que cerca de 10 por cento em peso do agente de cura amina, ou menos do que cerca de 5 por cento em peso do agente de cura amina, ou menos do que cerca de 2 por cento em peso do agente de cura amina, ou em outras modalidades não limitantes são livres do agente de cura amina.

[0608] Grupo E

[0609] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo E que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliol ramificado

tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter e agente de cura amina e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0610] Exemplos não limitantes de poliisocianatos adequados, polióis ramificados tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila, policarbonato dióis e diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para uso como produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo E são discutidos em detalhes acima com relação ao Grupo A.

[0611] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de polioli ramificado usado para formar o poliuretano do Grupo E pode variar a partir de cerca de 0,3 a cerca de 0,98 equivalentes, ou cerca de 0,5 a cerca de 0,98 equivalentes, ou cerca de 0,3 equivalentes ou cerca de 0,9 a cerca de 0,98 equivalentes.

[0612] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de policarbonato diol usado para formar o poliuretano do Grupo E pode variar a partir de cerca de 0,01 a cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,05 a cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,1 equivalentes.

[0613] Em outra modalidade, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo E que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano; cerca de 0,55 equivalentes de 1,5-pentanodiol e cerca de 0,15 equivalentes de KM10-1733 policarbonato diol preparado a partir de hexanodiol, oferecido pela Stahl, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0614] Em outra modalidade, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo E que compreendem um produto da reação de componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de

0,3 equivalentes de trimetilolpropano; cerca de 0,5 equivalentes de 1,5-pentanodiol e cerca de 0,2 equivalentes de KM10-1733 policarbonato diol preparado a partir de hexanodiol, oferecido pela Stahl, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0615] Os poliuretanos do Grupo E podem exibir boa resistência a balística.

[0616] Os poliuretanos do Grupo E são essencialmente livres de polioli poliéter e agente de cura amina, os tipos e quantidades de polioli poliéter e agente de cura amina sendo descritos acima com relação aos Grupos A-D.

[0617] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos do Grupo E, os produtos da reação podem adicionalmente compreender um ou mais dos a seguir: polióis poliuretano, acrilamidas, álcoois polivinílicos, polímeros contendo (met)acrilatos hidróxi funcional, polímeros contendo álcoois alílicos, poliesteramidas e misturas dos mesmos, como descrito e em quantidades como acima com relação aos Grupos A-D.

[0618] Grupo F

[0619] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; (b) cerca de 0,05 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; (c) cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol; e (d) cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioli diferente a partir do polioli ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter e os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0620] Em algumas modalidades não limitantes, um pré-polímero de isocianato funcional pode ser preparado a partir de pelo menos um poliisocianato e a porção do polioliol (d) antes da reação com o polioliol ramificado e policarbonato diol. A preparação de prepolímeros de isocianato funcional a partir de poliisocianato(s) e polióis é discutida aqui.

[0621] Em algumas modalidades não limitantes, os equivalentes de polioliol ramificado podem variar a partir de cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes, ou cerca de 0,1 a cerca de 0,3 equivalentes, ou cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,15 equivalentes, ou cerca de 0,2 equivalentes, ou cerca de 0,3 equivalentes.

[0622] Em algumas modalidades não limitantes, os equivalentes de policarbonato diol podem variar a partir de cerca de 0,5 a cerca de 0,15 equivalentes, ou cerca de 0,07 a cerca de 0,15 equivalentes, ou cerca de 0,07 equivalentes, ou cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,15 equivalentes.

[0623] Em algumas modalidades não limitantes, os equivalentes de polioliol diferente a partir do polioliol ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono podem variar a partir de cerca de 0,5 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,6 a cerca de 0,8 equivalentes, ou cerca de 0,63 equivalentes, ou cerca de 0,7 equivalentes, ou cerca de 0,8 equivalentes. Em algumas modalidades não limitantes, o polioliol diferente a partir do polioliol ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono pode ser butanodiol, pentanodiol ou ciclohexanodimetanol.

[0624] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem: (i) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e (ii) cerca de 0,3 a cerca de 0,4 (ou cerca de 0,35) equivalentes de butanodiol ou ciclohexano dimetanol; e (b) cerca de 0,1 a cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano; (c) cerca de 0,4 a cerca de 0,5 equivalentes de

butanodiol ou ciclohexano dimetanol; e (d) cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter.

[0625] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo F que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; (b) cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; (c) cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol; e (d) cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioli poliéter e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos. O diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono é quimicamente diferente a partir do policarbonato diol, por exemplo, o diol tem pelo menos um átomo diferente ou um arranjo diferente de átomos comparado ao policarbonato diol.

[0626] Exemplos não limitantes de poliisocianatos adequados, polióis ramificados tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila, policarbonato dióis, dióis tendo de 2 a 18 átomos de carbono, e polióis diferente a partir do polioli ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono para uso como produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo F são discutidos em detalhes acima com relação aos Grupos A e B. Em algumas modalidades não limitantes, o poliisocianato pode ser diisocianato de dicitlohexilmetano.

[0627] Em algumas modalidades não limitantes, o diol (d) é um diol alifático selecionado a partir do grupo que consiste de etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, 1,2-etanodiol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, dodecano diol, sorbitol, manitol, ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, 1,4-

benzenodimetanol, xileno glicol, álcool hidroxibenzílico, dihidroxitolueno bis(2-hidroxietil) tereftalato, 1,4-bis(hidroxietil)piperazina, N,N',bis(2-hidroxietil)oxamida e misturas dos mesmos.

[0628] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de polioli ramificado usado para formar o poliuretano do Grupo F pode variar a partir de cerca de 0,3 a cerca de 0,98 equivalentes, ou cerca de 0,5 a cerca de 0,98 equivalentes, ou cerca de 0,9 a cerca de 0,98 equivalentes.

[0629] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de policarbonato diol usado para formar o poliuretano do Grupo F pode variar a partir de cerca de 0,01 a cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,05 a cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,1 equivalentes.

[0630] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de diol usado para formar o poliuretano do Grupo F pode variar a partir de cerca de 0,01 a cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,05 a cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,1 equivalentes.

[0631] Os poliuretanos do Grupo F são essencialmente livres de polioli poliéter, os tipos e quantidades de polioli poliéter sendo descrito acima com relação aos Grupos A-D.

[0632] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos do Grupo F, os produtos da reação podem adicionalmente compreender um ou mais dos a seguir: polióis poliuretano, acrilamidas, álcoois polivinílicos, polímeros contendo (met)acrilatos hidróxi funcional, polímeros contendo álcoois alílicos, dihidroxi oxamidas, dihidroxiamidas, dihidroxi piperidinas, dihidroxi ftalatos, dihidroxietila hidroquinonas, poliesteramidas e misturas dos mesmos, como descrito e em quantidades como acima com relação aos Grupos A-D.

[0633] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos do Grupo F, os produtos da reação podem adicionalmente compreender um ou mais agentes de cura amina como discutido acima com relação ao Grupo E. Em outras modalidades não

limitantes, os produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo F podem ser essencialmente livres de ou livres do agente de cura amina como discutido acima com relação aos Grupos A-D. Em outras modalidades não limitantes, os produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo F podem ser essencialmente livres de ou livres de poliálcool poliéster como discutido acima com relação aos Grupos A-D, ou em algumas modalidades compreende menos do que cerca de 0,1 equivalentes de poliálcool poliéster.

[0634] Os poliuretanos do Grupo F podem ser úteis para qualquer uma das aplicações ou usos descritos aqui. Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos adequados para uso como transparências ou janelas. Poliuretanos do Grupo F tendo boa resistência à deformação (ou baixa deflexão) e alta tenacidade à fratura (Fator K) podem ser úteis para janelas de aeronaves. As propriedades desejáveis para janelas de aeronaves são discutidas acima com relação ao Grupo B.

[0635] Grupo G

[0636] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo G que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliálcool ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um poliálcool selecionado a partir do grupo que consiste de poliálcool poliéster, poliálcool policaprolactona e misturas dos mesmos; e cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes de pelo menos um diálcool alifático, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliálcool poliéster e agente de cura amina e em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0637] Exemplos não limitantes de poliisocianatos adequados, poliálcoois ramificados tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila,

polióis poliésteres, polióis policaprolactonas e dióis alifáticos para uso como produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo G são discutidos em detalhes acima com relação ao Grupo A. O diol alifático é quimicamente diferente a partir do polioli poliéster e polioli policaprolactona, por exemplo, o diol tem pelo menos um átomo diferente ou um arranjo diferente de átomos comparado ao polioli poliéster e polioli policaprolactona.

[0638] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de polioli ramificado usado para formar o poliuretano do Grupo G pode variar a partir de cerca de 0,3 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,3 a cerca de 0,7 equivalentes, ou cerca de 0,4 equivalentes a cerca de 0,6 equivalente, ou cerca de 0,7 equivalentes.

[0639] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de poliéster e/ou polioli policaprolactona usado para formar o poliuretano do Grupo G pode variar a partir de cerca de 0,01 a cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,05 a cerca de 0,1 equivalentes, ou cerca de 0,1 equivalentes.

[0640] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de diol alifático usado para formar o poliuretano do Grupo G pode variar a partir de cerca de 0,1 a cerca de 0,6 equivalentes, ou cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes, ou cerca de 0,5 equivalentes.

[0641] Os poliuretanos do Grupo G são essencialmente livres de ou livre de polioli poliéster e/ou agente de cura amina, os tipos e quantidades de polioli poliéster e agente de cura amina sendo descritos acima com relação aos Grupos A-D.

[0642] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos do Grupo G, os produtos da reação podem adicionalmente compreender um ou mais dos a seguir: polióis poliuretano, acrilamidas, álcoois polivinílicos, polímeros contendo (met)acrilatos hidróxi funcional, polímeros contendo álcoois alílicos, poliesteramidas e misturas dos mesmos, como descrito e em quantidades como acima com relação aos Grupos A-D.

[0643] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo G que compreendem um produto da reação de

componentes que consistem de: cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano; cerca de 0,5 equivalentes de decanodiol; e cerca de 0,2 equivalentes de polioliol policaprolactona, tais como Dow TONE 0210 polioliol policaprolactona tendo um número de peso molecular médio de cerca de 1000 gramas/mole, em que os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0644] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo G preparado a partir de um pré-polímero que é o produto da reação de componentes que compreendem: (1) cerca de 0,4 equivalentes de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (tais como DESMODUR W); (2) cerca de 0,3 equivalentes de policaprolactona diol (tais como CAPA 2047 e CAPA 2077A policaprolactona dióis preparado a partir de hexanodiol); (3) cerca de 0,05 equivalentes de trimetilolpropano. O pré-polímero é reagido com pelo menos um diol alifático tendo de 2 a 18 átomos de carbono como descrito acima, tais como butanodiol ou pentanodiol.

[0645] Grupo H

[0646] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo H que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) um pré-polímero que é o produto da reação de componentes que compreendem: (1) pelo menos um poliisocianato; (2) pelo menos um polioliol policaprolactona; e (3) pelo menos um polioliol selecionado a partir do grupo que consiste de polioliol polialquilenos, polioliol poliéter e misturas dos mesmos; e (b) pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono.

[0647] Exemplos não limitantes de poliisocianatos, polióis policaprolactonas, polioliol polialquilenos, polióis poliéteres e dióis tendo de 2 a 18 átomos de carbono adequados para uso como produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo H são discutidos em detalhes acima com relação ao Grupo A. Exemplos não limitantes de polioliol polialquilenos adequados incluem polietileno glicóis, polipropileno glicóis e misturas dos mesmos. O polialquilenos glicol pode ter um número de peso

molecular médio que varia a partir de cerca de 200 a cerca de 1000 gramas/mole, ou a partir de cerca de 200 gramas/mole a cerca de 4,000 gramas/mole.

[0648] O diol é quimicamente diferente a partir do poliol polialquileno e poliol poliéter, por exemplo, o diol tem pelo menos um átomo diferente ou um arranjo diferente de átomos comparado ao poliol polialquileno e poliol poliéter.

[0649] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de poliol policaprolactona ramificado usado para formar o poliuretano do Grupo H pode variar a partir de cerca de 0,05 a cerca de 0,8 equivalentes, ou cerca de 0,1 a cerca de 0,6 equivalentes, ou cerca de 0,1 equivalentes a cerca de 0,4 equivalentes, ou cerca de 0,3 equivalentes.

[0650] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de poliol polialquileno e/ou poliol poliéter usado para formar o poliuretano do Grupo H pode variar a partir de cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,2 a cerca de 0,6 equivalentes, ou cerca de 0,4 equivalentes.

[0651] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de diol usado para formar o poliuretano do Grupo H pode variar a partir de cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes, ou cerca de 0,3 a cerca de 0,8 equivalentes, ou cerca de 0,7 equivalentes.

[0652] Os poliuretanos do Grupo H são preparados por reagir os componentes do produto da reação que compreendem: (1) pelo menos um poliisocianato; (2) pelo menos um poliol policaprolactona; e (3) pelo menos um poliol selecionado a partir do grupo que consiste de poliol polialquileno, poliol poliéter e misturas dos mesmos para formar um pré-polímero. O pré-polímero é então reagido com pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono e qualquer outros componentes da reação opcionais como descrito abaixo.

[0653] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos do Grupo H, os produtos da reação podem adicionalmente compreender um ou mais dos a seguir: polióis ramificados tendo pelo menos três grupos hidroxila, polióis poliuretano,

acrilamidas, álcoois polivinílicos, polímeros contendo (met)acrilatos hidróxi funcional, polímeros contendo álcoois alílicos, poliesteramidas e misturas dos mesmos, como descrito e em quantidades como acima com relação aos Grupos A-D.

[0654] Em algumas modalidades não limitantes dos poliuretanos do Grupo H, os produtos da reação podem adicionalmente compreender um ou mais agentes de cura amina como discutido acima com relação ao Grupo E. Em outras modalidades não limitantes, os produtos da reação para preparar os poliuretanos do Grupo H podem ser essencialmente livres de ou livres do agente de cura amina como discutido acima com relação aos Grupos A-D.

[0655] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo H que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) um pré-polímero que é o produto da reação de componentes que compreendem: (1) diisocianato alifático ou cicloalifático; (2) policaprolactona diol; (3) polietileno glicol; e (4) copolímero de polioxietileno e polioxipropileno e (b) pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono.

[0656] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poliuretanos do Grupo H preparado a partir de um pré-polímero que é o produto da reação de componentes que compreendem: (1) cerca de 0,4 equivalentes de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (tal como DESMODUR W); (2) cerca de 0,003 equivalentes de policaprolactona diol (tal como CAPA 2077A policaprolactona diol preparado a partir de hexanodiol); (3) cerca de 0,025 equivalentes de polietileno glicol (tal como PLURACOL E400NF); (4) cerca de 0,029 equivalentes de copolímero de polioxietileno e polioxipropileno (tal como copolímero de bloco de óxido de etileno/óxido de propileno PLURONIC L62D); (5) cerca de 0,05 equivalentes de trimetilolpropano; e aditivos tais como catalisador (por exemplo, dilaurato de dibutilestanho), antioxidante (tal como IRGANOX 1010 e IRGANOX MD 1024), e estabilizado(s) de luz ultravioleta tais como CIASORB UV 5411 e TINUVIN 328 (cada um descrito abaixo).

[0657] O pré-polímero isocianato-terminado é reagido com pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, tais como 1,4-butanodiol e/ou 1,4-ciclohexano dimetanol em uma relação equivalente de cerca de 0,75:0,25 1,4-butanodiol para 1,4-ciclohexano dimetanol. A proporção equivalente de pré-polímero para diol é cerca de 1:1.

[0658] Grupos A-H

[0659] Com referência agora às invenções dos Grupos A-H, os poliuretanos da presente invenção podem ser polimerizados usando uma variedade de técnicas. Em algumas modalidades não limitantes descritas em detalhes adicionais abaixo, poliisocianato e polioliol podem ser reagidos juntos em um processo de um pote para formar o poliuretano. Poliuretanos contendo enxofre da presente invenção podem ser produzidos por combinar isocianato e/ou isotiocianato e polioliol e/ou poliol.

[0660] Em outras modalidades não limitantes, o poliuretano pode ser preparado por reagir poliisocianato(s) e polioliol(s) para formar um pré-polímero de poliuretano e então introduzir diol(s), e opcionalmente catalisador e outros componentes da reação opcionais.

[0661] Em outras modalidades não limitantes tais como Grupo B, o poliuretano pode ser preparado por reagir poliisocianato(s) e diol(s) para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato e então introduzir diol(s), polióis e opcionalmente catalisador e outros componentes da reação opcionais. Em algumas modalidades não limitantes, o pré-polímero de uretano funcional de isocianato, polioliol e a segunda porção dos componentes da reação de diol são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos, ou pelo menos cerca de 110 °C, ou pelo menos cerca de 120 °C, por pelo menos cerca de 10 minutos ou pelo menos cerca de 20 minutos.

[0662] Em algumas modalidades não limitantes, o pré-polímero e poliuretano pode ser preparado usando um Sistema de Processamento Max Uretano tendo um misturador de pino dinâmico, tal como um Sistema de Processamento Max Uretano

Modelo No. 601-000-282 ou Modelo No. 601-000-333 oferecido pela Max Machinery, Inc. de Healdsburg, CA. Uma cabeça de mistura ou volume de câmara pode ser variado como desejado, por exemplo, 62 cc, 70 cc, 140 cc, 205 cc ou 250 cc. Em algumas modalidades, maior tempo de estadia dos reagentes na cabeça de mistura pode proporcionar aprimoradas propriedades físicas, tais como Módulo de Young e resistência de Impacto de Gardner. Para algumas modalidades, um tempo de estadia de cerca de 4 segundos a cerca de 30 minutos, ou cerca de 4 segundos a cerca de 15 minutos, ou cerca de 4 segundos a cerca de 1 minuto, ou cerca de 4 a cerca de 30 segundos, ou cerca de 4 a cerca de 15 segundos, ou cerca de 4 a cerca de 8 segundos pode ser desejável.

[0663] Seja preparado em um processo de uma etapa ou em um processo de múltiplas etapas usando um pré-polímero, em algumas modalidades não limitantes, os ingredientes acima mencionados cada um pode ser desgaseificado antes da reação. Em algumas modalidades não limitantes, o pré-polímero pode ser desgaseificado, o material difuncional pode ser desgaseificado, e então os referidos dois materiais podem ser combinados. Um ou mais dos reagentes podem ser pré-aquecidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C, pelo menos cerca de 110 °C, ou pelo menos cerca de 120 °C, antes da reação.

[0664] No método de “uma etapa”, “um pote” ou de polimerização por volume método, todos os ingredientes, isto é, isocianato, polioliol e diol são misturados simultaneamente. O referido método é em geral satisfatório quando todos os hidrogênios ativos reagem a cerca da mesma taxa tal como quando todos contêm grupos hidroxila como os únicos campos reativos. A reação de uretano pode ser conduzida sob condições anídricas com reagentes secos tais como em uma atmosfera de nitrogênio de pressão atmosférica e a uma temperatura que varia a partir de cerca de 75 °C a cerca de 140 °C. Se polióis policarbonatos ou quaisquer compostos hidróxi funcionais são usados, os mesmos são tipicamente secos antes da reação, em geral a um teor de umidade que varia a partir de cerca de 0,01 a cerca de 0,05 por cento.

[0665] Para se obter a aleatoriedade desejadas e um polímero em geral claro, o diol, por exemplo, 1,4-butanodiol anídrico (contendo um máximo de 0,04 por cento de água) pode ser adicionado ao polioliol sob uma atmosfera de nitrogênio para excluir umidade e a temperatura mantida suficientemente alta de modo que não há separação de fase e uma mistura homogênea é obtida. O poliisocianato, por exemplo, 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato), pode ser adicionado rapidamente e a mistura pode ser mantida a uma temperatura de pelo menos cerca de 75 °C, ou pelo menos cerca de 85 °C, ou pelo menos cerca de 90 °C, ou pelo menos cerca de 95 °C por pelo menos cerca de 10 minutos ou pelo menos cerca de 20 minutos. Em algumas modalidades, a mistura é mantida a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C, ou pelo menos cerca de 105 °C, ou pelo menos cerca de 110 °C por pelo menos cerca de 10 minutos ou pelo menos cerca de 20 minutos, de modo que não há separação de fase e a mistura permanece homogênea. A mistura pode ser mantida a uma pressão que varia a partir de cerca de 2 a cerca de 6 mm Hg (cerca de 266,6 a cerca de 800 Pascal (Pa)), ou cerca de 266,6 Pa por um período de tempo de cerca de 10 minutos a cerca de 24 horas, ou cerca de 10 minutos a cerca de 4 horas.

[0666] Em algumas modalidades não limitantes, a mistura pode ser vigorosamente agitada a uma temperatura de pelo menos cerca de 75 °C, ou pelo menos cerca de 85 °C, ou pelo menos cerca de 90 °C, ou pelo menos cerca de 95 °C, ou pelo menos cerca de 100 °C, ou pelo menos cerca de 105 °C, ou pelo menos cerca de 110 °C, e desgaseificada por um período de pelo menos cerca de 3 minutos durante cujo tempo a pressão é reduzida a partir de atmosférica a cerca de 3 milímetros de mercúrio. A redução em pressão facilita a remoção dos gases dissolvidos tais como nitrogênio e dióxido de carbono e então os ingredientes podem ser reagidos a uma temperatura que varia a partir de cerca de 100 °C a cerca de 140 °C, ou cerca de 110 °C a cerca de 140 °C, na presença de um catalisador e a reação continuada até que substancialmente não haja grupos isocianatos presentes, em algumas modalidades por pelo menos cerca de 6 horas. Na

ausência de um catalisador, a reação pode ser conduzida por pelo menos cerca de 24 horas, tal como sob uma atmosfera de nitrogênio.

[0667] Em algumas modalidades não limitantes, em que a janela pode ser formada, a mistura polimerizável que pode ser opcionalmente desgaseificada pode ser introduzida dentro de um molde e o molde pode ser aquecido (isto é, ciclo de cura térmica) usando uma variedade de técnicas convencionais conhecidos na técnica. O ciclo de cura térmica pode variar dependendo da reatividade e proporção molar dos reagentes. Em uma modalidade não limitante, o ciclo de cura térmica pode incluir o aquecimento da mistura de pré-polímero e diol e opcionalmente diol e ditiol; ou o aquecimento da mistura de poliisocianato, polioliol e/ou poliol e diol ou diol/ditiol, a partir de temperatura ambiente a uma temperatura de cerca de 200 °C por um período de a partir de cerca de 0,5 hora a cerca de 72 horas; ou a partir de cerca de 80 °C a cerca de 150 °C por um período de a partir de cerca de 5 horas a cerca de 48 horas.

[0668] Em outras modalidades não limitantes descritas em detalhes adicionais abaixo, isocianato e polioliol podem ser reagidos juntos para formar um pré-polímero de poliuretano e o pré-polímero pode ser reagido com mais do mesmo ou de um diferente polioliol(s) e/ou diol(s) para formar um poliuretano ou poliuretano contendo enxofre. Quando o método de pré-polímero é empregado, o pré-polímero e diol(s) podem ser aquecidos de modo a reduzir a viscosidade do pré-polímero a cerca de 200 cp ou no máximo alguns milhares de centipoise de modo a ajudar na mistura. Quanto a polimerização por volume, a reação deve ser conduzida sob condições anídricas com reagentes secos. Os reagentes podem ser pré-aquecidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C, pelo menos cerca de 110 °C, ou pelo menos cerca de 120 °C antes da reação. Os reagentes podem ser mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C, pelo menos cerca de 110 °C ou pelo menos cerca de 120 °C por pelo menos cerca de 10 minutos, ou pelo menos cerca de 2 horas, para facilitar reação. A mistura pode ser mantida a uma pressão que varia a partir de cerca de 2 a cerca de 6 mm Hg (cerca de 266,6 a cerca de 800 Pascal (Pa)), ou cerca de 266,6 Pa por um período de

tempo de cerca de 10 minutos a cerca de 24 horas, ou cerca de 10 minutos a cerca de 4 horas.

[0669] O pré-polímero de poliuretano pode ter um número de peso molecular médio (Mn) de menos do que cerca de 50,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 20,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 10,000 gramas/mole, ou menos do que cerca de 5,000 gramas/mole, ou pelo menos cerca de 1,000 gramas/mole ou pelo menos cerca de 2,000 gramas/mole, inclusive de qualquer faixa entre as mesmas.

[0670] Quando os componentes de formação de poliuretano, tais como polióis e isocianatos, são combinados para produzir poliuretanos, as quantidades relativas dos ingredientes são tipicamente expressas como uma relação do número disponível dos Grupos isocianatos reativos para o número dos Grupos hidroxila reativos disponíveis, isto é, uma relação equivalente de NCO:OH. Por exemplo, uma relação de NCO:OH de 1,0:1,0 é obtida quando o peso de um equivalente de NCO da forma fornecida do componente isocianato é reagido com o peso de um equivalente de OH da forma fornecida do componente poliálcool orgânico. Os poliuretanos da presente invenção podem ter uma relação equivalente de NCO:OH que varia a partir de cerca de 0,9:1,0 a cerca de 1,1:1,0, ou cerca de 1,0:1,0.

[0671] Em algumas modalidades não limitantes, quando o isocianato e poliálcool são reagidos para formar um pré-polímero, o isocianato está presente em excesso, por exemplo, a quantidade de isocianato e a quantidade de poliálcool no pré-polímero de isocianato pode ser selecionada de modo que a proporção equivalente de (NCO):(OH) pode variar a partir de cerca de 1,0: 0,05 a cerca de 1,0:0,7.

[0672] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de isocianato e a quantidade de poliálcool usada para preparar pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato ou pré-polímero de poliuretano contendo enxofre terminado em isocianato pode ser selecionado de modo que a proporção equivalente de (NCO):(SH + OH) pode ser pelo menos cerca de 1,0:1,0, ou pelo menos cerca de 2,0:1,0, ou pelo menos cerca de 2,5:1,0, ou menos do que cerca de 4,5:1,0, ou menos do que cerca de 5,5:1,0;

ou a quantidade de isotiocianato e a quantidade de polioliol usado para preparar pré-polímero de poliuretano contendo enxofre terminado em isotiocianato pode ser selecionado de modo que a proporção equivalente de (NCS):(SH + OH) pode ser pelo menos cerca de 1,0:1,0, ou pelo menos cerca de 2,0:1,0, ou pelo menos cerca de 2,5:1,0, ou menos do que cerca de 4,5:1,0, ou menos do que cerca de 5,5:1,0; ou a quantidade de uma combinação de isotiocianato e isocianato e a quantidade de polioliol usado para preparar pré-polímero de poliuretano contendo enxofre terminado em isotiocianato/isocianato pode ser selecionada de modo que a proporção equivalente de (NCS + NCO):(SH + OH) pode ser pelo menos cerca de 1,0:1,0, ou pelo menos cerca de 2,0:1,0, ou pelo menos cerca de 2,5:1,0, ou menos do que cerca de 4,5:1,0, ou menos do que cerca de 5,5:1,0

[0673] A relação e as proporções do diol e do polioliol podem afetar a viscosidade do pré-polímero. A viscosidade dos referidos prepolímeros pode ser importante, por exemplo, quando os mesmos são pretendidos para uso com composições de revestimento, tais como as para processos de revestimento de fluxo. O teor de sólidos dos referidos prepolímeros, no entanto, também pode ser importante, em que teor de sólidos mais elevado pode alcançar propriedades desejadas a partir do revestimento, tais como resistência à intempéries, resistência a riscos, etc. em revestimentos convencionais, composições de revestimento com teor de sólidos mais elevado tipicamente exigem maiores quantidades de material solvente para diluir o revestimento de modo a reduzir a viscosidade para processos de revestimento de fluxo apropriados. O uso dos referidos solventes, no entanto, pode afetar adversamente a superfície do substrato, particularmente quando a superfície do substrato é um material polimérico. Na presente invenção, a viscosidade do pré-polímero pode ser apropriadamente ajustada para proporcionar um material com níveis de viscosidade mais baixos em teor de sólidos mais elevados, desse modo proporcionando um revestimento efetivo sem a necessidade de excessivas quantidades de solventes que possam afetar deletoriamente a superfície do substrato.

[0674] Em algumas modalidades não limitantes em que agente de cura amina opcional é usado, a quantidade de pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato ou pré-polímero de poliuretano contendo enxofre terminado em isocianato e a quantidade de agente de cura amina usado para preparar poliuretano contendo enxofre pode ser selecionado de modo que a proporção equivalente de  $(NH + SH + OH) : (NCO)$  pode variar a partir de cerca de 0,80:1,0 a cerca de 1,1:1,0, ou a partir de cerca de 0,85:1,0 a cerca de 1,0:1,0, ou a partir de cerca de 0,90:1,0 a cerca de 1,0:1,0, ou a partir de cerca de 0,90:1,0 a cerca de 0,95:1,0, ou a partir de cerca de 0,95:1,0 a cerca de 1,0:1,0.

[0675] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de isotiocianato ou pré-polímero de poliuretano contendo enxofre terminado em isotiocianato/isocianato e a quantidade de agente de cura amina usado para preparar poliureiauretano contendo enxofre pode ser selecionado de modo que a proporção equivalente de  $(NH + SH + OH) : (NCO + NCS)$  pode variar a partir de cerca de 0,80:1,0 a cerca de 1,1:1,0, ou a partir de cerca de 0,85:1,0 a cerca de 1,0:1,0, ou a partir de cerca de 0,90:1,0 a cerca de 1,0:1,0, ou a partir de cerca de 0,90:1,0 a cerca de 0,95:1,0, ou a partir de cerca de 0,95:1,0 a cerca de 1,0:1,0.

[0676] Acredita-se que as propriedades incomuns de absorção de energia e a transparência dos poliuretanos da presente invenção podem não só ser dependentes do ingredientes e proporções de uretano, mas também podem ser dependentes do método de preparação. Mais particularmente, acredita-se que a presença de segmentos de bloco regular de poliuretano possa afetar adversamente a transparência do poliuretano e as propriedades de absorção de energia e, conseqüentemente, acredita-se que segmentos aleatórios dentro do polímero possam proporcionar ótimos resultados. Conseqüentemente, se o uretano contém segmentos de bloco aleatórios ou regulares depende dos reagentes específicos e de sua reatividade relativa, bem como das condições da reação. Falando de modo geral, o poliisocianato será mais reativo com um diol ou polioli de baixo peso molecular, por exemplo, 1,4-butanodiol, do que com um polioli polimérico e, assim sendo, em algumas modalidades não limitantes, é desejável se inibir a reação

preferencial entre o diol ou polioliol de baixo peso molecular e o poliisocianato tal como por rapidamente adicionar o poliisocianato a uma mistura íntima de diol ou polioliol de baixo peso molecular e polioliol polimérico com agitação vigorosa, tal como a uma temperatura de pelo menos cerca de 75 °C quando nenhum catalisador é empregado, e então mantida em temperatura da reação de pelo menos cerca de 100 °C ou cerca de 110 °C após a exotermia ter baixado. Quando um catalisador é empregado, a temperatura inicial da mistura pode ser mais baixa, tal como cerca de 60 °C, de modo a exotermia não porta a temperatura da mistura substancialmente acima da temperatura de reação desejada. Na medida em que os poliuretanos são termicamente estáveis, no entanto, as temperaturas de reação podem alcançar tão alta quanto cerca de 200 °C e tão baixa quanto cerca de 60 °C, e em algumas modalidades não limitantes, que varia a partir de cerca de 75 °C a cerca de 130 °C quando um catalisador é empregado, ou que varia a partir de cerca de 80 °C a cerca de 100 °C. Quando no catalisador é empregado, em algumas modalidades não limitantes a temperatura de reação pode variar a partir de cerca de 130 °C a cerca de 150 °C.

[0677] É também desejável se alcançar rapidamente as temperaturas de reação após a mistura homogênea ser obtida quando um catalisador não é empregado, de modo que o polímero não se torna embaçado em virtude de separação de fase. Por exemplo, algumas misturas podem se tornar embaçadas em menos do que meia hora em menos do que 80 °C sem catalisador. Assim, pode ser desejável ou usar um catalisador ou introduzir os reagentes para rapidamente alcançar a temperatura de reação acima de cerca de 100 °C, ou cerca de 110 °C ou cerca de 130 °C, por exemplo, pelo uso de uma cabeça de mistura e cisalhamento de alta velocidade, de modo que o polímero não se torna embaçado. Catalisadores adequados podem ser selecionados a partir dos conhecidos na técnica. Em algumas modalidades não limitantes, a desgaseificação pode ocorrer antes ou em seguida da adição do catalisador.

[0678] Em algumas modalidades não limitantes, um catalisador de formação de uretano pode ser usado na presente invenção para intensificar a reação dos

materiais de formação de poliuretano. Catalisadores de formação de uretano adequados incluem os catalisadores que são úteis para a formação de uretano por reação dos materiais contendo NCO e OH, e que têm pouca tendência de acelerar reações colaterais o que conduz à formação de alofonato e isocianato. Exemplos não limitantes de catalisadores adequados são selecionados a partir do grupo de bases de Lewis, ácidos de Lewis e catalisadores de inserção como descrito em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edição, 1992, Volume A21, pp. 673 a 674.

[0679] Em algumas modalidades não limitantes, o catalisador pode ser um sal estanoso de um ácido orgânico, como octoato estanoso ou ácido butil estanóico. Outros exemplos não limitativos de catalisadores adequados incluem catalisadores de aminas terciárias, sais de amônia terciários, catalisadores de estanho, fosfinas ou misturas dos mesmos. Em algumas modalidades não limitativas, os catalisadores podem ser dimetil ciclohexilamina, dilaurato de dibutil estanho, diacetato de dibutil estanho, mercapteto de dibutil estanho, diacetato de dibutil estanho, dimaleato de dibutil estanho, diacetato de dibutil estanho, dimaleato de dibutil estanho, diacetato de dimetil estanho, dilaurato de dimetil estanho, 1,4-diazabicyclo [2,2,2], carboxilatos de bismuto, carboxilatos de zircônio, octoato de zinco, acetilacetato férrico e misturas dos mesmos. A quantidade de catalisador usada pode variar dependendo da quantidade de componentes, por exemplo, cerca de 10 ppm a cerca de 600 ppm.

[0680] Em modalidades alternativas não limitantes, vários aditivos podem ser incluídos em composições que compreendem o(s) poliuretano (s) da presente invenção. Os referidos aditivos incluem estabilizadores de luz, estabilizadores de calor, antioxidantes, corantes, retardadores de fogo, absorvedores de luz ultravioleta, estabilizadores de luz tal como estabilizadores de luz de amina impedida, agentes desmoldantes, corantes estáticos (não fotocromáticos), agentes fluorescentes, pigmentos, tensoativos, aditivos flexibilizantes, tais como mas não limitados a benzoatos de fenol alcoxilados e dibenzoatos de poli (alquilenol glicol), e as misturas dos mesmos. Exemplos não limitantes de aditivos anti-amarelecimento incluem 3-metil-2-butenol, organo

pirocarbonatos e trifenil fosfito (registro CAS 101-02-0). Exemplos de antioxidantes úteis incluem IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGANOX MD 1024, cada um oferecido no comércio pela Ciba Specialty Chemicals de Tarrytown, Nova Iorque. Exemplos de absorvedores de UV úteis incluem CYASORB UV 5411, TINUVIN 130 e TINUVIN 328, oferecido no comércio pela Ciba Specialty Chemicals, e SANDOVAR 3206, oferecido no comércio pela Clariant Corp. de Charlotte, Carolina do Norte. Exemplos de estabilizadores de luz de amina impedida úteis incluem SANDOVAR 3056 oferecido no comércio pela Clariant Corp. de Charlotte, Carolina do Norte. Exemplos de tensoativos úteis incluem BYK 306 oferecido no comércio pela na BYK Chemie de Wesel, Alemanha.

[0681] Os referidos aditivos podem estar presentes em uma quantidade de modo que o aditivo constitui menos do que cerca de 30 por cento por peso, ou menos do que cerca de 15 por cento por peso, ou menos do que cerca de 5 por cento por peso, ou menos do que cerca de 3 por cento por peso, com base no peso total do polímero. Em algumas modalidades não limitantes, os aditivos opcionais acima mencionados podem ser pré-misturados com o(s) poliisocianato(s) ou pré-polímero de isocianato funcional. Em outras modalidades não limitantes, os aditivos opcionais podem ser pré-misturados com o pré-polímero de polioliol(s) ou uretano .

[0682] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo A que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem: cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes são essencialmente livres de polioliol poliéster e polioliol poliéter.

[0683] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo A que compreendem as etapas de: reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a

18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para formar o poliuretano.

[0684] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo B que compreendem as etapas de: (a) reagir (i) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e (ii) cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato; (b) reagir o pré-polímero de uretano funcional de isocianato com cerca de 0,05 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila e até cerca de 0,45 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster e polioliol poliéter.

[0685] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo B que compreendem reagir os componentes que compreendem: (a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem: (i) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e (ii) cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes de pelo menos um polioliol tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e (b) cerca de 0,05 a cerca de 1,0 equivalentes de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e (c) até cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol diferente a partir do polioliol ramificado (b) e tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster e polioliol poliéter.

[0686] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo C que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem: pelo menos um trímero de poliisocianato ou poliisocianato ramificado, o poliisocianato tendo pelo

menos três grupos funcionais de isocianato; e pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos dois grupos hidroxila, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[0687] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo D que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem: pelo menos um poliisocianato; pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e pelo menos um poliol tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos.

[0688] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo D que compreendem as etapas de: reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um poliol tendo um ou mais átomos de bromo, um ou mais átomos de fósforo ou combinações dos mesmos para formar o poliuretano. Em algumas modalidades não limitantes, cerca de 0,1 a cerca de 0,15 equivalentes do poliol ramificado são reagidos com cerca de 1 equivalente de poliisocianato na etapa (a) e a etapa (b) adicionalmente compreende reagir o pré-polímero de poliuretano com o poliol e cerca de 0,15 a cerca de 0,9 equivalentes do poliol ramificado para formar o poliuretano.

[0689] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo E que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem: cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliol poliéter e agente de cura amina.

[0690] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo E que compreendem as etapas de: reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um policarbonato diol para formar o poliuretano.

[0691] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo F que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem: (a) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; (b) cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; (c) cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol; e (d) cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéter.

[0692] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo F que compreendem as etapas de:(a) reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de poliuretano ; e (b) reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um policarbonato diol e pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para formar o poliuretano, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéter.

[0693] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo F que compreendem Um poliuretano que compreende um produto da reação de componentes que compreendem: (a) cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; (b) cerca de 0,05 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; (c) cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos

um policarbonato diol; e (d) cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioliol diferente a partir do polioliol ramificado e tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster e os componentes da reação são mantidos a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C por pelo menos cerca de 10 minutos.

[0694] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar um poliuretano a partir de componentes da reação que compreendem: (a) reagir cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato e cerca de 0,3 a cerca de 0,4 equivalentes de butanodiol ou ciclohexano dimetanol para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato; e (b) reagir o pré-polímero de uretano funcional de isocianato, cerca de 0,1 a cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano, cerca de 0,4 a cerca de 0,5 equivalentes de butanodiol ou ciclohexano dimetanol; e cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um policarbonato diol, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster.

[0695] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo G que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem: cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; cerca de 0,3 a cerca de 1 equivalente de pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; e cerca de 0,01 a cerca de 0,3 equivalentes de pelo menos um polioliol selecionado a partir do grupo que consiste de polioliol poliéster, polioliol policaprolactona e misturas dos mesmos; e cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes de pelo menos um diol alifático, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de polioliol poliéster e agente de cura amina.

[0696] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo G que compreendem as etapas de: reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de

poliuretano ; e reagir o pré-polímero de poliuretano com pelo menos um poliol selecionado a partir do grupo que consiste de poliol poliéster, poliol policaprolactona e misturas dos mesmos e cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes de pelo menos um diol alifático para formar o poliuretano.

[0697] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poliuretanos do Grupo H que compreendem as etapas de: reagir os componentes que compreendem: pelo menos um poliisocianato; pelo menos um poliol policaprolactona; e pelo menos um poliol selecionado a partir do grupo que consiste de poliol polialquilenos, poliol poliéter e misturas dos mesmos, para formar um pré-polímero de poliuretano ; e reagir o pré-polímero com pelo menos um diol tendo de 2 a 18 átomos de carbono para formar o poliuretano.

[0698] Poli(ureiauretanos)

[0699] Poli(ureiauretanos) pode ser preparado a partir de qualquer um dos poliuretanos dos Grupos A-H acima por incluir um ou mais agentes de cura amina nos componentes da reação. A funcionalidade amina do agente de cura amina pode reagir com grupos isocianatos para formar ligações ou unidades ureia dentro da matriz de poliuretano. Quantidades adequadas de agentes de cura amina e reação condições são discutidos em detalhes acima.

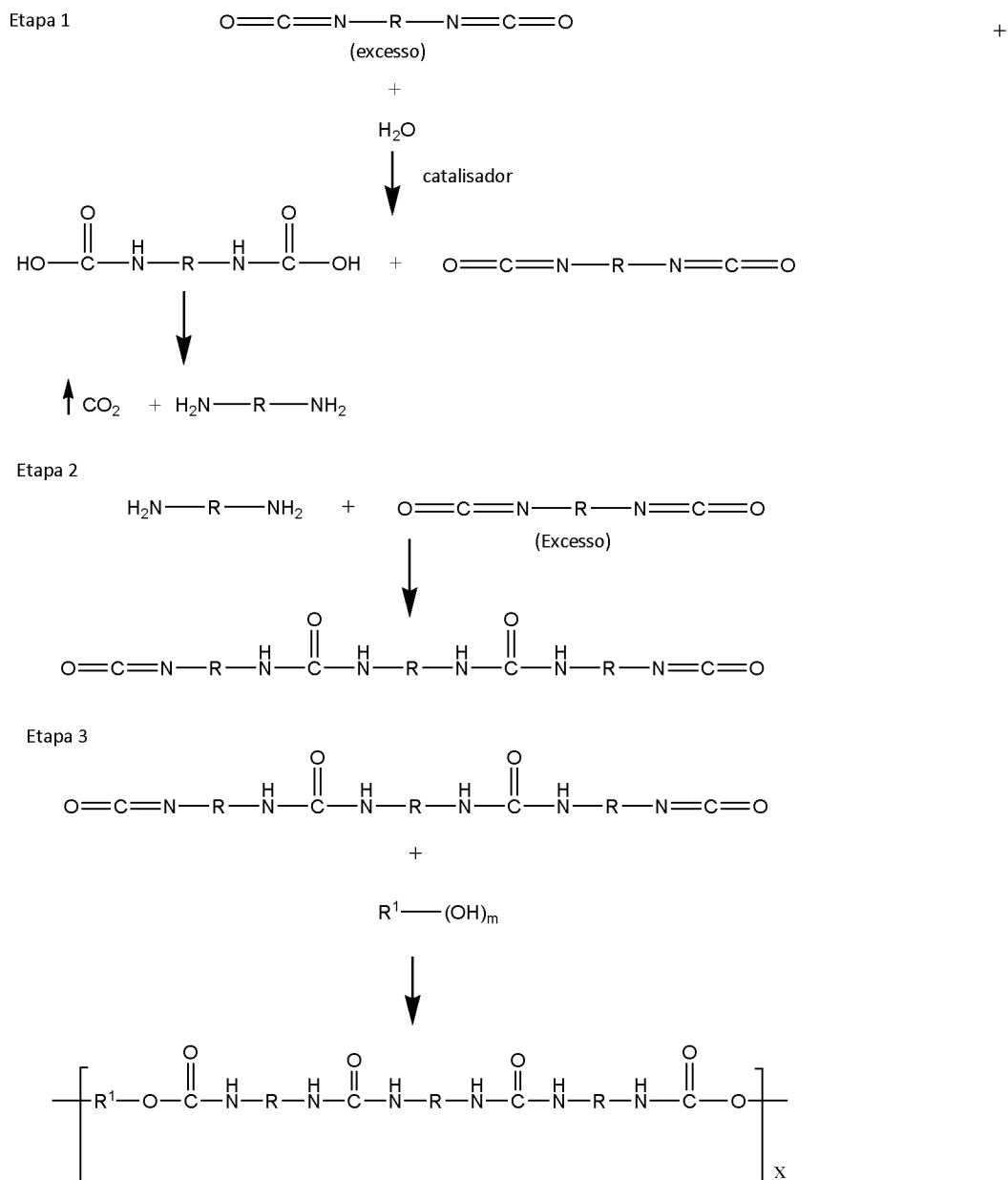
[0700] Síntese A de poli(ureiauretano)

[0701] Alternativamente ou adicionalmente, ligações ou unidades ureia podem ser formadas dentro da matriz de poliuretano na extensão desejada por reagir grupos funcionais de isocianato do poliisocianato com água. Como mostrado na etapa 1 do esquema de reação de Síntese A de poli(ureiauretano) abaixo, os grupos funcionais de isocianato são convertidos em grupos carbamato funcionais pela reação com água. Em algumas modalidades não limitantes, a proporção equivalente de NCO:água varia a partir de cerca de 10:1 a cerca de 2:1, ou cerca de 5:1 a cerca de 2:1, ou cerca de 3:1 a cerca de 2:1.

[0702] O isocianato mostrada na etapa 1 é um diisocianato em que R é qualquer grupo de ligação, tais como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como descrito em detalhes acima. No entanto, aquele versado na técnica pode entender que o isocianato pode ter um ou mais, dois ou mais, três ou mais ou um número maior dos Grupos funcionais de isocianato, como desejado. Exemplos de isocianatos adequados podem ser qualquer um dos isocianatos discutidos acima. Em algumas modalidades não limitantes, o poliisocianato é um ou mais poliisocianatos alifáticos. Em algumas modalidades não limitantes, o poliisocianato é 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (tais como DESMODUR W).

[0703] A remoção de dióxido de carbono facilita a conversão dos grupos carbamato em grupos amina. O excesso de isocianato é desejável para garantir o consumo essencialmente completo da água. Também, é desejável se remover essencialmente todo o dióxido de carbono gerado para facilitar a conversão em grupos amina. A água pode ser reagida com o poliisocianato ou pré-polímero de poliisocianato de poliuretano a uma temperatura de até cerca de 60 °C sob vácuo. A pressão a vácuo deve ser suficientemente baixa de modo a não remover água a partir do sistema, e pode variar, por exemplo, a partir de cerca de 10 a cerca de 20 mm Hg (cerca de 1333 a cerca de 2666 Pa) por um período de tempo de cerca de 10 a cerca de 30 minutos. Após a reação estar essencialmente completa, isto é, nenhum dióxido de carbono adicional é formado, a temperatura pode ser aumentada para pelo menos cerca de 100 °C ou cerca de 110 °C e aquecida por cerca de 2 horas a cerca de 24 horas, ou cerca de 2 horas, usando 10 ppm ou mais de catalisador tal como diacetato de dibutil estanho. Após substancialmente toda a água reagir com o excesso de isocianato, a amina que é formado reage essencialmente instantaneamente com o isocianato.

[0704] Síntese A de poli(ureiauretano)



[0705] Como é bem conhecido daqueles versados na técnica, determinados agentes de cura amina (tais como agentes de cura amina alifáticos tendo de 2 a 18 átomos de carbono, por exemplo, etileno diamina, dietilenodiamina, diaminobutano, PACM, diamina hexano, 1,10-decanodiamina) são altamente reativos e não práticos para usar sob condições de produção normais pelo fato de que a funcionalidade amina começa a reagir com oxigênio presente em ar ambiente muito rapidamente para descolorir o polimerizado. Agentes de cura amina alifáticos são tipicamente muito higroscópico e difícil de manter seco. Em geral, as aminas alifáticas são tão reativas que são impraticáveis para a produção de plásticos 100% sólidos, transparentes, de baixa cor e baixo turbidez.

[0706] Ao formar a amina *in situ* como discutido acima e mostrada na etapa 2, as aminas podem ser geradas *in situ* que normalmente não são práticos para usar sob condições de produção normais sem formação de produtos laterais indesejáveis, cor ou turbidez. Também, o coeficiente da reação pode ser mais facilmente regulado. Essa reação pode ser usada para qualquer tipo de poliisocianato descrito acima, mas é especialmente útil para converter poliisocianatos alifáticos em aminas como descrito acima.

[0707] Como mostrado na etapa 2 acima, a amina formada *in situ* reage com outro isocianato para formar um grupo ureia. O uso do excesso de poliisocianato permite a formação de um pré-polímero de ureia funcional de isocianato. Em algumas modalidades não limitantes, a proporção equivalente de NCO:grupos amina funcionais varia a partir de cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,7, ou cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,5, ou cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,3. Temperaturas de reação adequadas podem variar a partir de cerca de 25 °C a cerca de 60 °C com um catalisador tal como um catalisador de estanho. Após a água ser reagida e o dióxido de carbono removido, a temperatura de reação pode ser aumentada até cerca de 90 °C por cerca de 2 a cerca de 4 horas. Alternativamente, a reação pode prosseguir a cerca de 25 °C por até cerca de 8 horas até que esteja completa. Opcionalmente, um ou mais polióis ou dióis como descrito acima podem ser incluídos na referida reação para formar pré-polímeros de uretano funcional de isocianato, como mostrado em Poli(ureiauretano) Síntese B, descrita em detalhes adicionais abaixo.

[0708] Como mostrado na etapa 3 do esquema de reação de Síntese A de poli(ureiauretano) acima, o poliol e/ou diol pode ser reagido com o pré-polímero de ureia funcional de isocianato(s) para formar poli(ureiauretano)s da presente invenção. O poliol mostrado na etapa 3 pode ser um diol ( $m = 2$ ), triol ( $m = 3$ ) ou material de hidroxila funcional superior ( $m = 4$  ou mais) como descrito acima em que R é qualquer grupo de ligação, tais como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como descrito em detalhes acima com relação aos polióis. Exemplos de polióis adequados

podem ser quaisquer dos polióis discutidos acima. Em algumas modalidades não limitantes, o poliol pode ser trimetilolpropano e butanodiol e/ou pentanodiol. Quantidades adequadas de polióis para reagir com o pré-polímero de ureia funcional de isocianato como poliisocianato são discutidas em detalhes acima. No poli(ureiauretano), acima x pode variar a partir de 1 a cerca de 100, ou cerca de 1 a cerca de 20.

[0709] Em algumas modalidades não limitantes, para formar o poli(ureiauretano) o pré-polímero de isocianato funcional é aquecido a uma temperatura de cerca de 90 °C, o poliol(s) são adicionada e aquecido a cerca de 90 °C. A temperatura pode ser aumentada a cerca de 100 °C ou cerca de 110 °C para facilitar a compatibilização, então cerca de 2 a cerca de 4 mm de vácuo pode ser aplicado por cerca de 3 a cerca de 5 minutos.

[0710] Para preparar um artigo, por exemplo, a mistura pode ser vertida ou fundida a pressão em um molde de fundição de vidro com revestimento de liberação para formar um artigo de espessura e dimensões desejadas. Em algumas modalidades, o molde de fundição é pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 93,3 °C (200°F). O molde ou célula preenchida pode ser disposta em um forno a uma temperatura de cerca de 121 °C (250°F) a cerca de 160 °C (320°F) e curado por cerca de 24 a cerca de 48 horas, por exemplo. A célula pode ser removida a partir do forno e resfriada a uma temperatura de cerca de 25 °C e o polímero curado liberado a partir do molde de fundição.

[0711] Grupo I

[0712] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s do Grupo I que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) pelo menos um pré-polímero de ureia funcional de isocianato que compreende um produto da reação de: (1) pelo menos um poliisocianato; e (2) água; e (b) pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres ou livres do agentes de cura amina. Poliisocianatos adequados e poliol ramificado(s) tendo de 4 a 18 átomos de carbono são descritos em detalhes acima.

Se presente, o(s) agente(s) de cura amina podem estar presentes em uma quantidade como definido acima como essencialmente livre. Quaisquer de outros polióis opcionais, catalisadores ou outros aditivos descritos acima podem ser incluídos como os componentes da reação em quantidades como descrito acima com relação aos Grupos A-H anteriores.

[0713] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano)s do Grupo I que compreendem as etapas de: (a) reagir pelo menos um poliisocianato e água para formar um pré-polímero de ureia funcional de isocianato; e (b) reagir os componentes do produto da reação que compreendem o pré-polímero de ureia funcional de isocianato com pelo menos um poliálcool ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina. A síntese de reação pode ser como descrito acima com relação à Síntese A de poli(ureiauretano). Opcionalmente, uma porção de um ou mais polióis ou dióis como descrito acima pode ser incluída na referida reação para formar pré-polímero de uretano funcional de isocianato que é então adicionalmente reagida com outra porção de poliálcool e/ou diol, como mostrado em Poli(ureiauretano) Síntese B, descrito em detalhes adicionais abaixo.

[0714] Grupo J

[0715] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s do Grupo J que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) pelo menos um pré-polímero de ureia funcional de isocianato que compreende um produto da reação de: (1) pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e (2) água; e (b) pelo menos um poliálcool alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila.

[0716] Exemplos de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados e polioliol(s) adequados são discutidos acima. Qualquer um dos outros polióis, agente de cura amina, catalisadores ou outros aditivos opcionais descritos acima podem ser incluídos como componentes da reação em quantidades como descrito acima com relação aos Grupos A-H anteriores. Em algumas modalidades não limitantes, os componentes da reação são essencialmente livres ou livres dos agentes de cura amina como descrito acima.

[0717] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano) que compreende as etapas de: (a) reagir pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados e água para formar um pré-polímero de ureia funcional de isocianato; e (b) reagir os componentes do produto da reação que compreendem o pré-polímero de ureia funcional de isocianato com pelo menos um polioliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina.

[0718] A síntese de reação pode ser como descrito acima com relação a Síntese A de poli(ureiauretano). Opcionalmente, uma porção de um ou mais polióis ou dióis como descrito acima pode ser incluída na referida reação para formar pré-polímero de uretano funcional de isocianato que é então adicionalmente reagido com outra porção de polioliol e/ou diol, como mostrado em Poli(ureiauretano) Síntese B, descrito em detalhes adicionais abaixo.

[0719] Poli(ureiauretano) Síntese B

[0720] Como mostrado em geral em Poli(ureiauretano) Síntese B abaixo, em outras modalidades não limitantes ligações ou unidades ureia podem ser formadas dentro da matriz de poliuretano na extensão desejada por reagir poliisocianato(s) e uma porção do(s) polioliol(s) para formar pelo menos um pré-polímero de uretano funcional de isocianato, e então reagir o(s) pré-polímero(s) de uretano funcional de isocianato com água. Como mostrado na etapa 1 do esquema de reação de Poli(ureiauretano) Síntese B

abaixo, uma porção do poliol(s) e/ou diol(s) pode ser reagida com poliisocianato(s) para formar o pelo menos um pré-polímero de uretano funcional de isocianato. Em algumas modalidades não limitantes, a proporção equivalente dos Grupos funcionais NCO:OH varia a partir de cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,7, ou cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,5, ou cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,3. É desejável se usar o excesso de isocianato para garantir a conversão essencialmente completa dos grupos hidroxila a grupos uretano .

[0721] O isocianato mostrado na etapa 1 é um diisocianato em que R é qualquer grupo de ligação, tais como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como descrito em detalhes acima. No entanto, aquele versado na técnica pode entender que o isocianato pode ter um ou mais, dois ou mais, três ou mais ou um número superior dos Grupos funcionais de isocianato, como desejado. Exemplos de isocianatos adequados podem ser qualquer um dos poliisocianatos discutidos acima. Em algumas modalidades não limitantes, o poliisocianato é um ou mais poliisocianatos alifáticos. Em algumas modalidades não limitantes, o poliisocianato é 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (tais como DESMODUR W).

[0722] O poliol mostrado na etapa 1 pode ser um diol ( $m = 2$ ), triol ( $m = 3$ ) ou material de hidroxila funcional superior ( $m = 4$  ou mais) como descrito acima em que R é qualquer grupo de ligação, tais como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como descrito em detalhes acima com relação aos polióis. Exemplos de polióis adequados podem ser qualquer um dos polióis discutidos acima. Em algumas modalidades não limitantes, o poliol pode ser trimetilolpropano e butanodiol e/ou pentanodiol. Opcionalmente, um ou mais catalisadores tais como são descritos acima pode ser usado para facilitar a reação. O poliisocianato pode ser reagido com o poliol para formar o pré-polímero de uretano funcional de isocianato por carregar os reagentes em uma cuba e adicionar cerca de 10 ppm ou mais de catalisador, tal como um catalisador de estanho, bismuto ou zircônio. A mistura pode ser aquecida a uma temperatura de cerca de 100 °C ou cerca de 110 °C por cerca de 2 a cerca de 4 horas até que toda a

funcionalidade hidroxila é reagida. Espectroscopia FTIR pode ser usada para determinar a extensão da reação.

[0723] Ligações ou unidades ureia podem ser formadas dentro da matriz de poliuretano na extensão desejada por reagir grupos funcionais de isocianato do pré-polímero de uretano funcional de isocianato com água. Como mostrado na etapa 2 do esquema de reação de Poli(ureiauretano) Síntese B abaixo, os grupos funcionais de isocianato são convertidos em grupos carbamato funcionais pela reação com água. Em algumas modalidades não limitantes, a proporção equivalente de NCO: água varia a partir de cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,7, ou cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,5, ou cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,3.

[0724] A remoção de dióxido de carbono facilita a conversão dos grupos carbamato em grupos amina. O excesso de isocianato é desejável para garantir o consumo essencialmente completo da água. Também, é desejável se remover essencialmente todo o dióxido de carbono gerado para facilitar a conversão em grupos amina. Para evitar a remoção de água sob vácuo, a reação pode ser iniciada a uma temperatura de cerca de 25 °C, e então elevada a uma temperatura de cerca de 60 °C ao mesmo tempo em que aplica vácuo para remover o dióxido de carbono. Após a cessação da formação de dióxido de carbono, a temperatura de reação pode ser aumentada a cerca de 100 °C ou cerca de 110 °C por cerca de 2 a cerca de 4 horas.

[0725] Como discutido acima, determinados agentes de cura amina (tais como agentes de cura amina alifáticos) são altamente reativos e não práticos para usar sob condições de produção normais. Por formar a amina in situ como discutido acima e mostrada na etapa 2, aminas podem ser geradas in situ que normalmente são não práticos para usar sob condições de produção normais sem formação de produtos laterais indesejáveis. Também, o coeficiente da reação pode ser mais facilmente regulado. A referida reação pode ser usada para qualquer tipo de poliisocianato descrito acima, mas é especialmente útil para converter poliisocianatos alifáticos em aminas como descrito acima.

[0726] Como mostrado na etapa 3 abaixo, a amina formada in situ reage com outro isocianato para formar um grupo ureia. O uso do excesso de poliisocianato permite a formação de um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato. O pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato pode ser preparado por reagir um excesso estequiométrico do poliisocianato com a amina sob condições substancialmente anídricas a uma temperatura que varia a partir de cerca de 25°C e cerca de 150°C ou cerca de 110 °C até que a reação entre os grupos isocianatos e os grupos amina esteja substancialmente completa. Os componentes poliisocianato e amina são adequadamente reagido em tais proporções que a relação de número dos Grupos isocianatos para o número dos Grupos amina é na faixa de cerca de 1:0,05 a cerca de 1:0,7, ou dentro da faixa de cerca de 1:0,05 a 1:0,3.

[0727] Como mostrado na etapa 4 do esquema de reação de Poli(ureiauretano) Síntese B abaixo, o pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato pode ser reagido com outra porção de poliol e/ou diol para formar o(s) poli(ureiauretano)s da presente invenção. O poliol mostrado na etapa 4 pode ser um diol, triol ou material de hidroxila funcional superior como descrito acima em que R é qualquer grupo de ligação, tais como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como descrito em detalhes acima com relação aos polióis. Exemplos de polióis adequados podem ser qualquer um dos polióis discutidos acima. Em algumas modalidades não limitantes, o poliol pode ser trimetilolpropano e butanodiol e/ou pentanodiol. Quantidades adequadas de polióis para reagir com o pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato as poliisocianato são discutidos em detalhes acima.

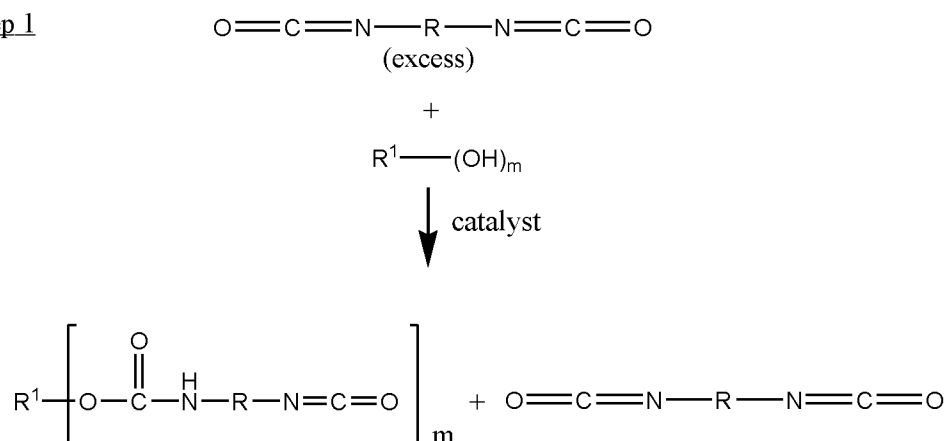
[0728] O pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato pode ser reagido com a outra porção de poliol e/ou diol (n= 2 ou mais) sob condições substancialmente anídricas a uma temperatura que varia a partir de cerca de 120°C a cerca de 160°C até que a reação entre os grupos isocianatos e o grupos hidroxila seja substancialmente completa. O pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato e componentes poliol(s) e/ou diol(s) são adequadamente reagidos em tais proporções que

a relação de número dos Grupos isocianatos para o número dos Grupos hidroxila é na faixa de cerca de 1,05:1 a cerca de 1:1 no poli(ureiauretano) do Grupo K, y pode variar a partir de 1 a cerca de 500 ou superior, ou cerca de 1 a cerca de 200.

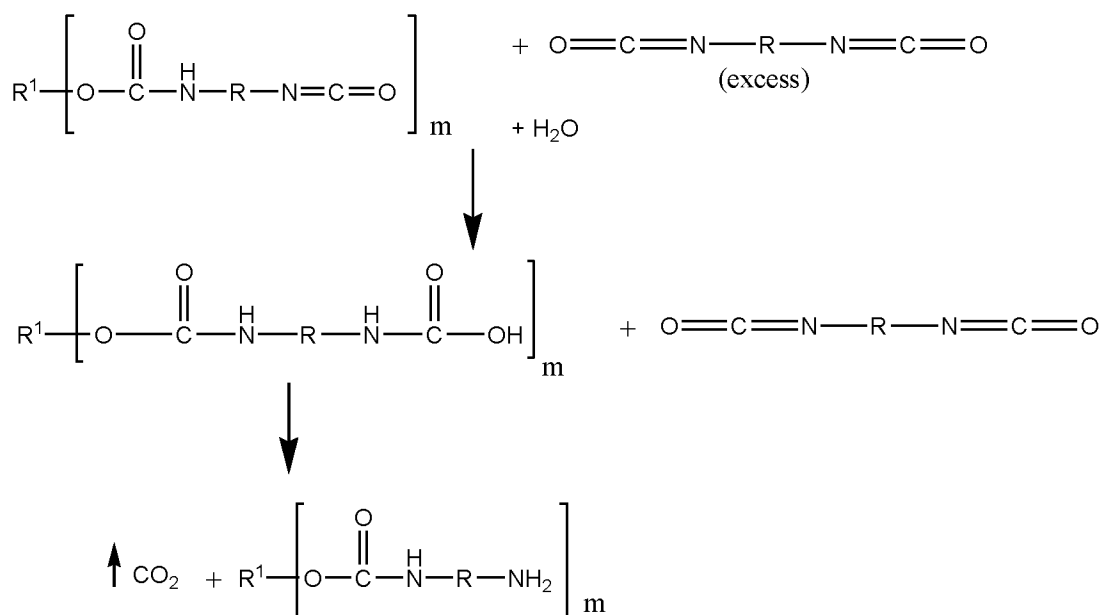
[0729] A temperatura de cura depende da temperatura de transição de vidro do polímero final. Em algumas modalidades, para a completa cura a temperatura de cura deve ser maior do que a temperatura de transição de vidro. Por exemplo, a temperatura de cura pode variar a partir de cerca de 140 °C a cerca de 180 °C ou cerca de 143 °C a cerca de 180 °C.

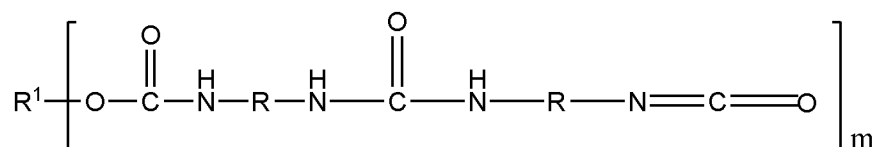
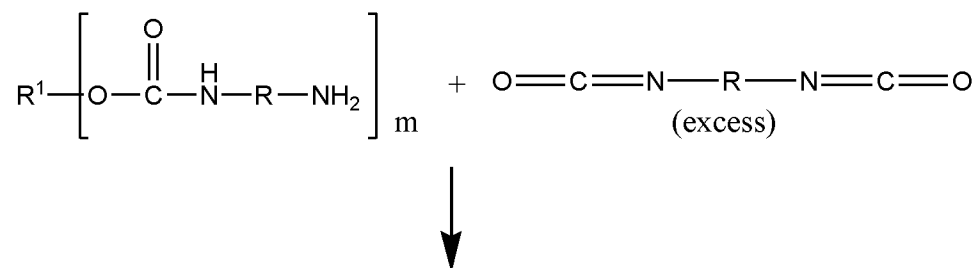
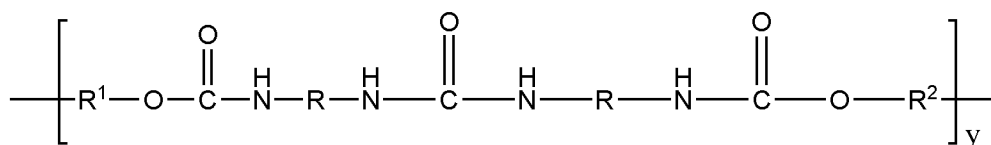
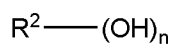
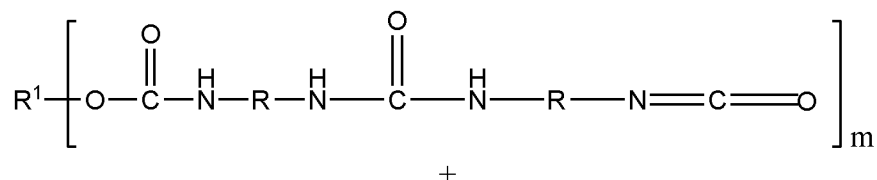
[0730] Poli(ureiauretano) Síntese B

Step 1



Step 2



Step 3Step 4

[0731] Grupo K

[0732] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s do Grupo K que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) pelo menos um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato que compreende o produto da reação de: (1) pelo menos um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende o produto da reação de: (i) uma primeira quantidade de pelo menos um poliisocianato; e (ii) uma primeira quantidade de pelo menos um poliol ramificado; e (2) água, para formar um pré-polímero

de ureiauretano funcional de isocianato; e (b) uma segunda quantidade de pelo menos um poliisocianato e uma segunda quantidade de pelo menos um polioliol ramificado.

[0733] Exemplos de poliisocianatos adequados e polioliol(s) são discutidos acima. Qualquer um dos outros polióis opcionais, agentes de cura amina, catalisadores ou outros aditivos descritos acima podem ser incluídos como componentes da reação em quantidades como descrito acima com relação aos Grupos A-G anteriores. Em algumas modalidades não limitantes, os componentes da reação são essencialmente livres ou livre do agente de cura amina como descrito acima, ou livre do agente de cura amina.

[0734] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano)s do Grupo K que compreendem as etapas de: (a) reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um polioliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato; (b) reagir o pré-polímero de uretano funcional de isocianato com água e poliisocianato para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato; e (c) reagir os componentes do produto da reação que compreendem o pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato com pelo menos um polioliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres do agente de cura amina. A síntese de reação pode ser como descrito acima com relação ao Poli(ureiauretano) Síntese B.

[0735] Grupo L

[0736] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s do Grupo L que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) pelo menos um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato que compreende o produto da reação de: (a) (1) pelo menos um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende o produto da reação de: (i) uma primeira quantidade de pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo

que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; e (ii) uma primeira quantidade de pelo menos um poliol alifático; e (2) água, para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato; e (b) uma segunda quantidade de pelo menos um poliisocianato e uma segunda quantidade de pelo menos um poliol alifático.

[0737] Exemplos de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados adequados tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato e poliol(s) são discutidos acima. Qualquer dos outros polióis, agente de cura amina, catalisadores ou outros aditivos opcionais descritos acima podem ser incluídos como componentes da reação em quantidades como descrito acima com relação aos Grupos A-G anteriores. Em algumas modalidades não limitantes, os componentes da reação são essencialmente livres ou livre do agente de cura amina como descrito acima.

[0738] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano)s do Grupo L que compreendem as etapas de: (a) reagir pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados e pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila para formar um pré-polímero de uretano funcional de isocianato; (b) reagir o pré-polímero de uretano funcional de isocianato com água e poliisocianato para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato; e (c) reagir os componentes do produto da reação que compreendem o pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato com pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres ou livre do agente de cura amina. A síntese de reação pode ser como descrito acima com relação ao Poli(ureiauretano) Síntese B.

[0739] Como discutido acima, o(s) poli(ureiauretano)s pode ser preparado por incluir um ou mais agentes de cura amina nos componentes da reação. A

funcionalidade amina do agente de cura amina pode reagir com grupos isocianatos para formar ligações ou unidades ureia dentro da matriz de poliuretano.

[0740] Grupo M

[0741] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s do Grupo M que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: cerca de 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um poliol ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um diol alifático tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e pelo menos um agente de cura amina, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres ou livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[0742] Exemplos não limitantes de poliisocianatos adequados, polióis ramificados tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila, dióis alifáticos e agentes de cura amina para uso como componentes da reação para preparar os poliuretanos do Grupo M são discutidos em detalhes acima com relação ao Grupo A.

[0743] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de poliol ramificado usado para formar o poliuretano do Grupo M pode ser cerca de 0,3 a cerca de 0,98 equivalentes, em outras modalidades não limitantes cerca de 0,5 a cerca de 0,98 equivalentes, e em outras modalidades não limitantes cerca de 0,3 equivalentes ou cerca de 0,9 ou cerca de 0,98 equivalentes.

[0744] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de dióis alifáticos usado para formar o poliuretano do Grupo M pode ser cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes, em outras modalidades não limitantes cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes, e em outras modalidades não limitantes cerca de 0,3 equivalentes.

[0745] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de agente de cura amina usado para formar o poliuretano do Grupo M pode ser cerca de 0,1

a cerca de 0,9 equivalentes, em outras modalidades não limitantes cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes, e em outras modalidades não limitantes cerca de 0,3 equivalentes.

[0746] Com relação a poli(ureiauretano)s do Grupo M, essencialmente livre de polioli poliéster e polioli poliéter quer dizer que o polioli poliéster e polioli poliéter podem estar presentes como componentes da reação nas respectivas quantidades como descrito para o poliuretano do Grupo A acima, ou os componentes da reação podem ser livres de um ou de ambos os polioli poliéster e polioli poliéter.

[0747] Qualquer um dos outros polióis opcionais, catalisadores ou outros aditivos descritos acima podem ser incluídos como componentes da reação em quantidades como descrito acima com relação aos Grupos A-H anteriores.

[0748] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano) que compreendem a etapa de reagir em um processo de um pote, componentes que compreendem: pelo menos um poliisocianato; pelo menos um polioli ramificado tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; pelo menos um diol alifático tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e agente de cura amina, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres ou livres de polioli poliéster e polioli poliéter.

[0749] Grupo N

[0750] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona poli(ureiauretano)s do Grupo N que compreendem um produto da reação de componentes que compreendem: (a) pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trímeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados, o poliisocianato tendo pelo menos três grupos funcionais de isocianato; (b) cerca de 0,1 a cerca de 0,9 equivalentes de pelo menos um polioli tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 2 grupos hidroxila; e (c) pelo menos um agente de cura amina, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres ou livres de polioli poliéster e polioli poliéter.

[0751] Exemplos não limitantes de poliisocianatos adequados, polióis ramificados tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila, dióis alifáticos e agentes de cura amina para uso como componentes da reação para preparar os poliuretanos do Grupo N são discutidos em detalhes acima com relação aos Grupos A -C.

[0752] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de polioliol ramificado usado para formar o poliuretano do Grupo N pode ser cerca de 0,3 a cerca de 0,98 equivalentes, em outras modalidades não limitantes cerca de 0,5 a cerca de 0,98 equivalentes, e em outras modalidades não limitantes cerca de 0,3 equivalentes ou cerca de 0,9 ou cerca de 0,98 equivalentes.

[0753] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de dióis alifáticos usado para formar o poliuretano do Grupo N pode ser cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes, em outras modalidades não limitantes cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes, e em outras modalidades não limitantes cerca de 0,3 equivalentes.

[0754] Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de agente de cura amina usado para formar o poliuretano do Grupo N pode ser cerca de 0,1 a cerca de 0,7 equivalentes, em outras modalidades não limitantes cerca de 0,1 a cerca de 0,5 equivalentes, e em outras modalidades não limitantes cerca de 0,3 equivalentes.

[0755] Com relação ao(s) poli(ureiauretano)s do Grupo N, essencialmente livre de polioliol poliéster e polioliol poliéter quer dizer que o polioliol poliéster e polioliol poliéter podem estar presentes como componentes da reação nas respectivas quantidades como descrito para o poliuretano do Grupo A acima, ou os componentes da reação podem ser livres de um ou de ambos os polioliol poliéster e polioliol poliéter.

[0756] Qualquer um dos outros polióis opcionais, catalisadores ou outros aditivos descritos acima podem ser incluídos como componentes da reação em quantidades como descrito acima com relação aos Grupos A-H anteriores.

[0757] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar poli(ureiauretano) que compreendem a etapa de reagir

em um processo de um pote, componentes que compreendem: pelo menos um poliisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de trimeros de poliisocianato e poliisocianatos ramificados; pelo menos um poliol alifático tendo de 4 a 18 átomos de carbono e pelo menos 3 grupos hidroxila; pelo menos um diol alifático tendo de 2 a 18 átomos de carbono; e agente de cura amina, em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres ou livres de poliol poliéster e poliol poliéter.

[0758] Em algumas modalidades, o poli(ureiauretanos) dos Grupos I–N da presente invenção pode ser de consolidação a calor.

[0759] Grupo O

[0760] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona materiais de poliuretano que compreendem uma primeira porção de partículas cristalinas tendo auto-orientação e ligadas juntas para fixar a orientação das mesmas ao longo de uma primeira direção cristalográfica e uma segunda porção de partículas cristalinas tendo auto-orientação e ligadas juntas para fixar a orientação das mesmas ao longo de uma segunda direção cristalográfica, a primeira direção cristalográfica sendo diferente a partir da segunda direção cristalográfica, em que as referidas partículas cristalinas compreendem pelo menos cerca de 30% do volume total do material de poliuretano.

[0761] As partículas interagem um com o outro ou com uma superfície do substrato para alinhar os seus eixos cristalográficos em uma, duas ou três dimensões. Como usado aqui, “alinhar” ou “alinhado” com relação às partículas cristalinas quer dizer que as partículas daquela porção cristalina são arranjadas em uma estrutura de posição e orientação em geral fixada. O grau de alinhamento preferido dependerá da aplicação pretendida para o material. Para fins de alinhamento, é desejável que as partículas têm formatos uniformes com superfícies planas dominantes em uma orientação adequada, tal como perpendicular a ou paralelo a, com relação à direção de alinhamento desejada.

[0762] Em algumas modalidades não limitantes, a primeira porção das partículas cristalinas é alinhada em duas dimensões. Em algumas modalidades não limitantes, a primeira porção das partículas cristalinas é alinhada em três dimensões. Em algumas modalidades, as partículas cristalinas são alinhadas ao longo de uma distância que varia a partir de cerca de 1 nm a cerca de 50 nm ao longo de qualquer direção.

[0763] Em algumas modalidades não limitantes, a segunda porção das partículas cristalinas é alinhada em duas dimensões. Em algumas modalidades não limitantes, a segunda porção das partículas cristalinas é alinhada em três dimensões.

[0764] As partículas cristalinas da presente invenção têm pelo menos morfologias de "autoalinhamento". Como usado aqui, morfologias de "autoalinhamento" incluem quaisquer partículas que são capazes de autoorganização para formar uma estrutura policristalina em que as únicas partículas são alinhadas ao longo de pelo menos uma direção cristalográfica em áreas de densidade e ordem superior, por exemplo, tais como lamelas. Exemplos de morfologias de partícula de cristal com Morfologias de autoalinhamento incluem partículas cúbicas, plaquetas hexagonais, fibras hexagonais, plaquetas retangulares, partículas retangulares, plaquetas triangulares, plaquetas quadradas, tetraédricas, cubo, octaedro e as misturas dos mesmos.

[0765] Morfologias de autoalinhamento podem estabelecer uma orientação que pode ser até cerca de 10 graus a partir da direção de alinhamento desejada, e ainda captura suficientemente as propriedades desejadas. Assim, as partículas tendo as referidas morfologias incluem partículas que essencialmente têm a morfologia desejada. Por exemplo, para partículas que são cubos, as partículas não precisam ser cubos perfeitos. Os eixos não precisam estar em ângulos perfeitos de 90 graus, nem exatamente iguais em comprimento. Os cantos também podem ser cortados das partículas. Além disso, "cubo" ou "cúbico" se refere à morfologia e não se destina a limitar as partículas aos sistemas de cristais cúbicos. Em vez disso, partículas de cristal único que possuem estrutura cristalina ortorrômbica, tetragonal ou romboédrica também podem ser empregadas como cubos se possuírem a morfologia cúbica definida. Em outras

palavras, quaisquer partículas de cristal únicas essencialmente ortogonais nas quais as faces são essencialmente quadradas, essencialmente retangulares ou ambas, que possuem uma morfologia essencialmente cúbica são consideradas cubos para os fins da presente invenção.

[0766] As partículas cristalinas podem ser alinhadas em estruturas monolíticas consistindo de uma única camada de cristais ou múltiplas camadas de cristais. A camada ou camadas são geralmente planas, embora as camadas possam se adaptar a superfícies curvas ou geometrias complexas, dependendo da forma do material substrato de suporte durante a formação e a cura do poliuretano.

[0767] Os materiais policristalinos da presente invenção são preparados embalando e alinhando uma pluralidade de partículas de cristal único

[0768] em um arranjo alinhado para conseguir um alinhamento tridimensional, um e dois. Em algumas modalidades não limitantes, as partículas podem se montar automaticamente em matrizes após o envelhecimento ou tratamento térmico. Em algumas modalidades não limitantes, para obter um nível de difusão no estado sólido suficiente para ligar partículas adjacentes, é necessária uma temperatura acima da metade da temperatura de fusão, que é mais geralmente na faixa de cerca de 35 °C a cerca de 100 °C. O intervalo de temperatura selecionado dependerá do material a ser ligado, mas pode ser prontamente determinado pelos especialistas na técnica sem experimentação indevida dentro do intervalo definido. As etapas de preparação podem ser repetidas para formar um material policristalino com múltiplas camadas de partículas alinhadas. O material resultante é essencialmente um objeto tridimensional com um, dois ou três alinhamentos tridimensionais de partículas de cristal único no interior.

[0769] A Figura 4 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma fundição preparada a partir de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2. A referida fundição foi analisada, usando TEM, duas semanas após a polimerização do poliuretano. A fundição foi armazenada a temperatura ambiente (cerca de 25 °C) pelo

período de duas semanas. Como mostrado na Figura 4, nenhuma região discernível dos cristais alinhados foi observada.

[0770] A Figura 5 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2. A referida fundição foi analisada, usando TEM, três semanas após a polimerização do poliuretano. A fundição foi armazenada a temperatura ambiente (cerca de 25 °C) pelo período de três semanas. Como mostrado na Figura 5, a formação inicial de domínios cristalinos é observada.

[0771] A Figura 6 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2. A referida fundição foi analisada, usando TEM, sete meses após a polimerização do poliuretano. A fundição foi armazenada a temperatura ambiente (cerca de 25 °C) pelo período de sete meses. Na fotomicrografia da Figura 6, uma região de cristais alinhados em geral paralelos às setas é mostrada.

[0772] A Figura 7 é um padrão de difração de elétrons do poliuretano Exemplo A, Formulação 2 armazenado a temperatura ambiente (cerca de 25 °C) por sete meses. Os pontos brilhantes no padrão são reflexões a partir dos planos de treliça cristalina, que são cerca de 8 nanômetros por cerca de 4 nanômetros de tamanho.

[0773] A Figura 8 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 preparada após envelhecimento a temperatura ambiente por cerca de 7 meses. Na referida fotomicrografia, A Figura 8, muitas regiões ou domínios de cristais alinhados em geral paralelos às setas são mostrados, os domínios sendo orientados em diferentes direções e mostrando uma maior densidade de domínios do que as amostras envelhecidas por três semanas.

[0774] A Figura 9 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma primeira porção de uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 preparada após envelhecimento a temperatura ambiente por cerca de duas a quatro semanas. A fundição foi armazenada a temperatura ambiente pelo período de

duas a quatro semanas. Como mostrado na Figura 9, nenhuma região discernível de cristais alinhados foi observada.

[0775] A Figura 10 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma segunda porção da fundição do poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 mostrada na Figura 9. Como mostrado na área circulada na Figura 10, a formação inicial de domínios cristalinos é observada.

[0776] A amostra mostrada nas Figuras 9 e 10 teve uma resistência de Impacto de Gardner de 180 polegadas-libras.

[0777] A Figura 11 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2. A referida fundição foi analisada, usando TEM, cerca de duas a cerca de quatro semanas após a polimerização do poliuretano. A fundição foi armazenada a temperatura ambiente pelo período de duas a quatro semanas. Na fotomicrografia, Figura 11, as regiões de cristais alinhadas na área circuladas são mostradas.

[0778] A Figura 12 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma primeira porção de uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 preparada após envelhecimento a temperatura ambiente por cerca de 7 meses. Na referida fotomicrografia, Figura 12, uma grande região ou domínio de cristais alinhados é mostrada.

[0779] A Figura 13 é uma fotomicrografia TEM mostrando uma segunda porção de uma fundição de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 mostrada na Figura 12. Na referida fotomicrografia da Figura 13, muitas regiões ou domínios de cristais alinhados são mostradas, os domínios sendo orientados em diferentes direções e mostrando uma maior densidade de domínios do que as amostras envelhecidas por um período de tempo mais curto.

[0780] A amostra mostrada nas Figuras 12 e 13 tinham uma resistência de Impacto de Gardner de 640 polegadas-libras.

[0781] A Figura 14 é um gráfico de fluxo de calor como uma função da temperatura medida usando Calorimetria de Leitura Diferencial (DSC) para fundições de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulação 2 medida após envelhecimento em condições ambientais por duas semanas, três meses e sete meses, respectivamente. A entalpia endotérmica de fundição dos domínios cristalinos aumenta com o tempo, o que mostra uma mudança na morfologia e microestrutura do polímero com o tempo, embora o polímero seja vítreo e altamente reticulado com a temperatura de transição de vidro de 113 °C (235°F). Na medida em que o número e o tamanho dos domínios cristalinos aumenta, a entalpia de fusão aumenta. A resistência de Impacto de Gardner aumentada com o tempo. Em duas semanas, a resistência de Impacto de Gardner foi 180 polegadas-libras. Em três meses, a resistência de Impacto de Gardner foi 380 polegadas-libras. Em sete meses, a resistência de Impacto de Gardner foi 640 polegadas-libras.

[0782] A Figura 15 é um gráfico de resistência de Impacto de Gardner como uma função do Módulo de Young para fundições de um poliuretano de acordo com o Exemplo A, Formulações 2 e 1, respectivamente, medida após envelhecimento em condições ambientais por sete meses e um ano, respectivamente. Em sete meses para a Formulação 2, a resistência de Impacto de Gardner foi 640 polegadas-libras. Em um ano para a Formulação 1, a resistência de Impacto de Gardner foi 400 polegadas-libras.

[0783] Em algumas modalidades não limitantes, o material de poliuretano compreende um aglomerado monolítico da primeira porção das partículas cristalinas com limites de grão de baixo ângulo entre as mesmas ligadas juntas por uma fase de polímero.

[0784] Em algumas modalidades não limitantes, o material de poliuretano compreende um aglomerado monolítico da segunda porção das partículas cristalinas com limites de grão de baixo ângulo entre as mesmas ligadas juntas por uma fase de polímero.

[0785] Em algumas modalidades não limitantes, o material de poliuretano compreende um aglomerado monolítico da primeira porção das partículas cristalinas com limites de grão de baixo ângulo e uma fase em geral amorfa entre as mesmas.

[0786] Em algumas modalidades não limitantes, o material de poliuretano compreende um aglomerado monolítico da segunda porção das partículas cristalinas com limites de grão de baixo ângulo e uma fase em geral amorfa entre as mesmas.

[0787] Em algumas modalidades não limitantes, a espessura da primeira porção de partículas cristalinas é menos do que cerca de 50 nanômetros. Em algumas modalidades não limitantes, a espessura da segunda porção de partículas cristalinas é menos do que cerca de 50 nanômetros. O comprimento e a largura, respectivamente, da primeira porção pode variar, por exemplo, cerca de 4 nm por cerca de 8 nm.

[0788] Em algumas modalidades não limitantes, a espessura da primeira porção de partículas cristalinas pode variar a partir de cerca de 10 nanômetros a cerca de 100 nanômetros. Em algumas modalidades não limitantes, a espessura da segunda porção de partículas cristalinas pode variar a partir de cerca de 4 nanômetros a cerca de 50 nanômetros. O comprimento e a largura, respectivamente, da segunda porção pode variar, por exemplo, cerca de 4 nm por cerca de 8 nm.

[0789] Em algumas modalidades não limitantes, as partículas cristalinas compreendem pelo menos cerca de 30% do volume total do material. Em outras modalidades não limitantes, as partículas cristalinas compreendem pelo menos cerca de 40%, ou pelo menos cerca de 50%, ou pelo menos cerca de 60%, ou pelo menos cerca de 70%, ou pelo menos cerca de 80%, ou pelo menos cerca de 90% do volume total do material. O percentual de partículas cristalinas pode ser determinado usando DSC. Por exemplo, um artigo preparado a partir da Formulação 2 como descrito abaixo,

envelhecidas em condições ambientais (cerca de 25 °C) por cerca de 7 meses tinha uma cristalinidade de cerca de 43% por volume.

[0790] Em algumas modalidades não limitantes, o poliuretano compreende um produto da reação de componentes que consistem de: (a) cerca de 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato); (b) cerca de 0,3 equivalentes de trimetilolpropano; e (c) cerca de 0,7 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol. Em algumas modalidades não limitantes, o butanodiol é 1,4-butanodiol. Em algumas modalidades não limitantes, o pentanodiol é 1,5-pentanodiol.

[0791] Em algumas modalidades não limitantes, a resistência à impacto dos poliuretanos e poli(ureiauretano)s dos Grupos A-M acima de acordo com a presente invenção pode ser aprimorada por envelhecimento ou tratamento a calor.

[0792] Em algumas modalidades não limitantes, o material de poliuretano pode ser envelhecido por pelo menos cerca de 2 semanas após a formação. Em algumas modalidades não limitantes, o material de poliuretano pode ser envelhecido por pelo menos cerca de 2 meses após a formação. Em algumas modalidades não limitantes, o material de poliuretano foi envelhecido por pelo menos cerca de 7 meses após a formação.

[0793] Em algumas modalidades não limitantes, o material de poliuretano foi aquecido a uma temperatura de cerca de 90 °C a cerca de 150 °C ou cerca de cerca de 93 °C (200°F) a cerca de 143 °C (290°F) por cerca de 1 hora a cerca de 24 horas após a formação. Em algumas modalidades não limitantes, o poliuretano é aquecido a uma temperatura suficiente para induzir mobilidade de limite de grão, de modo que as partículas cresçam até o impacto dos limites adjacentes dos grãos de cristal, impedindo o crescimento. O resultado líquido é uma microestrutura policristalina, cujos grãos, para todos os efeitos práticos, estão alinhados em duas ou três dimensões, para que funcione como um único cristal em relação a alguma propriedade desejada.

[0794] A resistência à impacto ou flexibilidade pode ser medida usando uma variedade de métodos convencionais conhecidos daqueles versados na

técnica. A flexibilidade dos materiais pode ser medida pelo Teste de Impacto de Gardner usando um Equipamento de Teste de Impacto Variável de Gardner de acordo com ASTM-D 5420-04, que consiste de um tubo de alumínio de 101,6 cm (40 polegadas) no qual um peso de 17,6 ou 35,2 kg (8 ou 16 libras) cai de várias alturas em um dardo de metal apoiado no substrato sendo testado (2 polegadas por 2 polegadas por Tamanho da amostra de 1/8 de polegada (5,1 cm por 5,1 cm por 0,3 cm) de tamanho da amostra. Em uma modalidade não limitante, a resistência ao impacto resulta do Teste de Impacto de Gardner de pelo menos cerca de 7,3 Joules ou cerca de 65 polegada-libra (7,3 Joules) a cerca de 640 polegada-libra (72 joules).

[0795] Em outra modalidade, a resistência à impacto pode ser medida usando o Teste de Dynatup de acordo com ASTM-D 3763-02, que consiste de um teste de alta velocidade com uma célula de carga que mede a absorção de energia total nos primeiros microssegundos do impacto. A resistência à impacto pode ser medida em Joules. Em uma modalidade não limitante, o substrato pode ter uma resistência à impacto de pelo menos cerca de 35 Joules ou a partir de cerca de 35 a cerca de 105 Joules.

[0796] Grupo P

[0797] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona uma composição de revestimento em pó de poliuretanos. As composições de revestimento em pó podem ser preparadas a partir de qualquer um dos poliuretanos ou poli(ureiauretano)s dos Grupos A-N discutidos em detalhes acima.

[0798] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar uma composição de revestimento em pó de poliuretano que compreendem as etapas de: reagir pelo menos um poliisocianato com pelo menos um poliálcool alifático para formar um pré-polímero hidróxi funcional em geral sólido; fundir o pré-polímero hidróxi funcional; fundir pelo menos um poliisocianato em geral sólido para formar um poliisocianato fundido; misturar o pré-polímero hidróxi funcional fundido e poliisocianato fundido para formar uma mistura; e solidificar a mistura para formar uma composição de revestimento em pó em geral sólida.

[0799] O pré-polímero hidróxi funcional em geral sólido pode ser preparado por reagir o(s) poliisocianato(s) com excesso de poliol(s) alifático(s) e catalisador em quantidades como descrito acima e aquecer o pré-polímero a uma temperatura de cerca de 140 °C ou cerca de 150 °C a cerca de 180 °C por cerca de 1 hora a cerca de 24 horas para facilitar a reação essencialmente completa dos componentes e a formação de um pré-polímero em geral sólido.

[0800] Em algumas modalidades não limitantes, o poliisocianato é ramificado ou um trímero como discutido acima e o poliol alifático é um diol alifático tendo a partir de 4 a 18 átomos de carbono, ou 4 ou 5 átomos de carbono, tais como propanodiol, butanodiol, ciclohexano dimetanol, 1,10-decanodiol e/ou 1,12-dodecanodiol. Em outras modalidades não limitantes, o poliisocianato pode ser qualquer poliisocianato como discutido acima e o poliol alifático pode ser um diol ramificado tendo a partir de 4 a 18 átomos de carbono, tal como trimetilolpropano.

[0801] A proporção equivalente dos Grupos funcionais de isocianato para os grupos hidroxila funcionais pode variar a partir de cerca de 1:0,9 a cerca de 1:1,1, ou cerca de 1:1.

[0802] O poliisocianato em geral sólido pode ser fundido, por exemplo, por aquecimento a uma temperatura de cerca de 35 °C a cerca de 150 °C por cerca de 2 horas a cerca de 24 horas para formar o poliisocianato fundido. O pré-polímero hidróxi funcional fundido e o poliisocianato fundido podem ser misturados e solidificados para formar uma mistura em geral homogênea adequada para formar um revestimento em pó, como discutido abaixo. A proporção equivalente dos Grupos funcionais de isocianato do poliisocianato para os grupos hidroxila funcionais do pré-polímero hidróxi funcional pode variar a partir de cerca de 1,05:1 a cerca de 0,95:1, ou cerca de 1:1.

[0803] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona métodos de preparar uma composição de revestimento em pó de poliuretano que compreendem as etapas de: reagir pelo menos um poliisocianato com pelo menos um poliol alifático para formar um pré-polímero hidróxi funcional em geral sólido; dissolver o

pré-polímero hidróxi funcional em um primeiro solvente para formar uma primeira solução; dissolver pelo menos um poliisocianato em geral sólido em um segundo solvente que é o mesmo que ou compatível com o primeiro solvente para formar uma segunda solução; misturar as primeira e segunda soluções; e remover substancialmente todo o solvente para formar uma composição de revestimento em pó em geral sólida.

[0804] Em algumas modalidades não limitantes, o(s) poliisocianato(s) são ramificados ou um trímero como discutido acima e o poliálcool alifático é um diálcool alifático tendo a partir de 4 a 18 átomos de carbono, ou 4 ou 5 átomos de carbono, tais como propanodiol e/ou butanodiol. Em outras modalidades não limitantes, o poliisocianato pode ser qualquer poliisocianato como discutido acima e o poliálcool alifático pode ser um diálcool ramificado tendo a partir de 4 a 18 átomos de carbono, tais como trimetilolpropano.

[0805] O pré-polímero hidróxi funcional em geral sólido pode ser preparado por reagir o(s) poliisocianato(s) com excesso de poliálcool(s) alifático(s) e catalisador em tipos e quantidades como descrito acima. O pré-polímero hidróxi funcional é dissolvido em um primeiro solvente para formar uma primeira solução. O solvente pode ser qualquer solvente capaz de dissolver o pré-polímero hidróxi funcional, tais como um solvente aprótico dipolar, por exemplo, solvente m-pirola (N-metil-2-pirrolidona), N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, sulfóxido de dimetila (DMSO), cloreto de metileno, diclorobutano, ciclohexanona, formamida de dimetila e/ou acetonitrila. A quantidade de solvente pode variar a partir de cerca de 20 por cento a cerca de 95 por cento em peso com base no peso de sólidos do pré-polímero hidróxi funcional.

[0806] O poliisocianato em geral sólido em um segundo solvente que é o mesmo que ou compatível com o primeiro solvente para formar uma segunda solução. O solvente pode ser qualquer solvente capaz de dissolver o poliisocianato em geral sólido, tais como um solvente aprótico dipolar, por exemplo, solvente m-pirola (N-metil-2-pirrolidona), N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, sulfóxido de dimetila (DMSO), cloreto de metileno, formamida de dimetila e/ou acetonitrila. A quantidade de

solvente pode variar a partir de cerca de 20 por cento a cerca de 95 por cento em peso com base no peso dos sólidos de poliisocianato.

[0807] As primeira e segunda soluções são misturadas e substancialmente todo o solvente é removido, por exemplo, por vácuo em um forno, para formar um pó em geral sólido adequado para uso como uma composição de revestimento. O pó pode ser triturado ou micronizado, se desejado.

[0808] Composições de revestimento em pó curáveis úteis na presente invenção são tipicamente preparadas por primeiro misturar a seco o polímero, por exemplo, polímero de poliuretano ou poli(ureiauretano), o agente de reticulação (se presente), como partículas e aditivos, tais como agentes de desgaseificação, agentes de controle de fluxo e catalisadores, em um misturador, por exemplo, um misturador de lâmina Henschel. O misturador é operado por um período de tempo suficiente para resultar em uma mistura seca homogênea dos materiais carregados no mesmo. A mistura seca homogênea é então misturada fundida em um extrusor, por exemplo, um extrusor de corotação de parafuso duplo, operado dentro de uma faixa de temperatura suficiente para fundir mas não gelificar os componentes.

[0809] Opcionalmente, as composições de revestimento em pó curáveis da presente invenção podem ser misturadas fundidas em duas ou mais etapas. Por exemplo, a primeira mistura de fusão é preparada na ausência de um catalisador de cura. Uma segunda mistura de fusão é preparada a uma temperatura mais baixa, a partir de uma mistura seca da primeira mistura de fusão e do catalisador de cura. A composição de revestimento em pó curável misturada fundida é tipicamente triturada a um tamanho médio de partícula a partir, por exemplo, de 15 microns a 30 microns.

[0810] Alternativamente, as composições de revestimento em pó da presente invenção podem ser preparadas por misturar e extrusar os ingredientes como descrito acima, mas sem as partículas. As partículas podem ser adicionadas como um pós-aditivo para a formulação por simplesmente misturar as partículas na composição de revestimento em pó triturada, tal como por misturar usando um misturador Henschel. Em

algumas modalidades não limitantes, a composição de revestimento em pó é empapada em um meio líquido, tal como água, que pode ser aplicada por pulverização.

[0811] Grupo Q

[0812] Em algumas modalidades não limitantes, as composições da presente invenção podem adicionalmente compreender um ou mais tipos de materiais de reforço. Os referidos materiais de reforço podem estar presentes em qualquer forma física desejada, por exemplo, as partículas, incluindo mas não limitadas a nanopartículas, aglomerados, fibras, fibras picadas, esteiras, etc.

[0813] Os materiais de reforço podem ser formados a partir de materiais selecionados a partir do grupo que consiste de materiais inorgânicos poliméricos, materiais inorgânicos não poliméricos, materiais poliméricos orgânicos, materiais orgânicos não poliméricos, compósitos dos mesmos e misturas dos mesmos que são quimicamente diferentes a partir do poliuretano ou poli(ureiauretano). Como usado aqui, “quimicamente diferente” a partir do poliuretano ou poli(ureiauretano) quer dizer que o material de reforço tem pelo menos um átomo diferente ou tem um arranjo diferente de átomos comparado ao poliuretano ou poli(ureiauretano).

[0814] Como usado aqui, o termo “material inorgânico polimérico” quer dizer um material polimérico tendo uma unidade de repetição de estrutura com base em um elemento ou elementos diferentes de carbono. Vide James Mark et al., *Inorganic Polymers*, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992) na página 5, incorporada por referência aqui. Ademais, como usado aqui, o termo “materiais poliméricos orgânicos” quer dizer materiais poliméricos sintéticos, materiais poliméricos semissintéticos e materiais poliméricos naturais, todos os quais têm uma unidade de repetição de estrutura com base em carbono.

[0815] Um “material orgânico”, como usado aqui, quer dizer compostos que contêm carbono em que o carbono é tipicamente ligado a si mesmo e ao hidrogênio, e com frequência a outros elementos também, e exclui compostos binários como óxidos de carbono, carbonetos, dissulfeto de carbono, etc.; os referidos compostos

ternários como os cianetos metálicos, carbonilas metálicas, fosgênio, sulfeto de carbonila, etc.; e compostos iônicos contendo carbono, como carbonatos metálicos, por exemplo, carbonato de cálcio e carbonato de sódio. Vide R. Lewis, Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, (12th Ed. 1993) nas páginas 761-762, e M. Silberberg, *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change* (1996) na página 586, que são incorporadas aqui por referência.

[0816] Como usado aqui, o termo "material inorgânico" quer dizer qualquer material que não é um material orgânico.

[0817] Conforme usado aqui, o termo "material compósito" significa uma combinação de dois ou mais materiais diferentes. Por exemplo, uma partícula composta pode ser formada a partir de um material primário que é revestido, coberto ou encapsulado com um ou mais materiais secundários para formar uma partícula compósita que possui uma superfície mais macia. Em algumas modalidades não limitantes, as partículas formadas a partir de materiais compósitos podem ser formadas a partir de um material primário que é revestido, coberto ou encapsulado com uma forma diferente do material primário. Para mais informações sobre partículas úteis na presente invenção, ver G. Wypych, *Handbook of Fillers*, 2nd Ed. (1999) nas páginas 15-202, aqui incorporadas por referência.

[0818] Os materiais de reforço adequados para uso nas composições da presente invenção podem compreender elementos inorgânicos ou compostos conhecidos na técnica. Materiais de reforço inorgânicos não poliméricos adequados podem ser formados a partir de materiais cerâmicos, materiais metálicos, e misturas de qualquer um dos acima mencionados. Materiais inorgânicos não poliméricos úteis na formação dos materiais de reforço da presente invenção compreendem materiais inorgânicos selecionados a partir do grupo que consiste de grafite, metais, óxidos, carbonetos, nitretos, boretos, sulfetos, silicatos, carbonatos, sulfatos e hidróxidos. Os materiais cerâmicos adequados compreendem óxidos metálicos, nitretos metálicos, carbonetos metálicos, sulfetos metálicos, silicatos metálicos, boretos metálicos,

carbonatos metálicos e misturas de qualquer um dos anteriores. Exemplos não limitantes de metais adequados incluem molibdênio, platina, paládio, níquel, alumínio, cobre, ouro, ferro, prata, ligas e misturas de qualquer um dos anteriores. Exemplos não limitantes de nitretos metálicos são, por exemplo, nitreto de boro; exemplos não limitantes de óxidos metálicos são, por exemplo, óxido de zinco; exemplos não limitantes de sulfetos metálicos adequados são, por exemplo, dissulfeto de molibdênio, dissulfeto de tântalo, dissulfeto de tungstênio e sulfeto de zinco; exemplos não limitantes de silicatos de metal são, por exemplo, silicatos de alumínio e silicatos de magnésio, tal como vermiculita. Em algumas modalidades não limitativas, o material de reforço é essencialmente livre de (menos de 5% em peso ou menos de 1% em peso) ou livre de cargas tais como carbonato de sódio, carbonato de cálcio, silicatos, alginatos, negro de carbono e óxidos metálicos, tais como dióxido de titânio, sílica e óxido de zinco.

[0819] Em algumas modalidades não limitantes, os materiais de reforço podem compreender um núcleo de essencialmente um único óxido inorgânico, como sílica na forma coloidal, fumada ou amorfa, alumina ou alumina coloidal, dióxido de titânio, óxido de cério, óxido de ítrio, ítria coloidal, zircônia, por exemplo, zircônia coloidal ou amorfa e misturas de qualquer um dos anteriores; ou um óxido inorgânico de um tipo sobre o qual é depositado um óxido orgânico de outro tipo. Em algumas modalidades não limitantes, os materiais de reforço não devem interferir seriamente com as propriedades óticas da composição curada. Conforme usado aqui, "transparente" significa que o revestimento curado tem um índice de turbidez BYK menor que 50, conforme medido usando um instrumento BYK/Haze Gloss.

[0820] A composição pode compreender precursores adequados para formar partículas de sílica in situ por um processo de sol-gel. A composição de acordo com a presente invenção pode compreender alcoxi silanos que podem ser hidrolisados para formar partículas de sílica in situ. Por exemplo, o tetraetilorto silicato pode ser hidrolisado com um ácido tal como ácido clorídrico e condensado para formar partículas de sílica. Outras partículas úteis incluem sílicas modificadas na superfície, como as

descritas na patente US No. 5,853,809 na coluna 6, linha 51 a coluna 8, linha 43, incorporada aqui por referência.

[0821] Sóis, tais como organossóis, de partículas de reforço podem ser utilizados na presente invenção. Os referidos sóis podem ser de uma ampla variedade de sílicas coloidais de partículas pequenas, com um tamanho médio de partícula em faixas como são descritas abaixo. As sílicas coloidais podem ser modificadas na superfície durante ou após a formação inicial das partículas. As referidas sílicas modificadas na superfície podem conter em sua superfície porções que contêm carbono quimicamente ligadas, bem como grupos como grupos SiO<sub>2</sub> anidro e grupos SiOH, vários grupos iônicos fisicamente associados ou ligados quimicamente na superfície da sílica, grupos orgânicos adsorvidos ou combinações de qualquer um dos anteriores, dependendo das características da sílica particular desejada. As referidas sílicas de superfície modificada são descritas em detalhes na Patente U.S. 4,680.204, aqui incorporada por referência. As referidas sílicas coloidais de pequenas partículas estão prontamente disponíveis, são essencialmente incolores e têm índices de refração que permitem a inclusão das mesmas em composições que, sem pigmentos ou componentes adicionais conhecidos na técnica para colorir e/ou diminuir a transparência das referidas composições, resultam em cores composições ou revestimentos incolores e transparentes.

[0822] Outros exemplos não limitantes adequados de materiais de reforço incluem sílicas coloidais, tais como as oferecidas no comércio pela Nissan Chemical Company sob a marca registrada ORGANOSILICASOLS™ tais como ORGANOSILICASOL™ MT-ST, e pela Clariant Corporation como HIGHLINK™; aluminas coloidais, tais como as oferecidas no comércio pela Nalco Chemical sob a marca registrada NALCO 8676®; e zircônias coloidais, tais como as oferecidas no comércio pela Nissan Chemical Company sob a marca registrada HIT-32M®.

[0823] Em algumas modalidades não limitantes da presente invenção, o material de reforço é uma nanoestrutura. Como usado aqui, o termo “nanoestrutura” se refere a um objeto tridimensional em que o comprimento da dimensão

mais longa varia a partir de 1 nm a 1000 nm, por exemplo, a partir de 1 nm a 500 nm, ou a partir de 1 nm a 100 nm, ou a partir de 1 a 40 nm.

[0824] Materiais de reforço nanoestruturais podem ser incorporados dentro da matriz de um polímero por dispersar nanoestruturas pré-produzidas, tais como por exemplo, nanoargilas, dentro da solução de polímero. Alternativamente ou adicionalmente, os materiais de reforço nanoestruturais podem ser incorporados dentro da matriz de polímero por formar as nanoestruturas in situ. Por exemplo, os materiais de reforço nanoestruturais pode ser formado in situ por misturar uma solução precursora para o poliuretano ou poli(ureiauretano) com um precursor para as nanoestruturas para formar a mistura, formar nanoestruturas na matriz do polímero a partir do precursor das nanoestruturas, e formar um polímero a partir da solução precursora do polímero.

[0825] Como usado aqui, a frase “solução precursora para o poliuretano ou poli(ureiauretano)” se refere a qualquer material que pode ser usado como um material de partida para formar o poliuretano ou poli(ureiauretano), como discutido acima. Por exemplo, se o produto final desejado é um poliuretano alifático, precursores adequados para o polímero incluem, mas não são limitados a, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, e bis(4-isocianatociclohexil) metano e tiodietanol.

[0826] Como usado aqui, a frase “precursor para as nanoestruturas” se refere a qualquer material que pode ser usado como um material de partida para formar as nanoestruturas.

[0827] Em algumas modalidades não limitantes da presente invenção, um solvente tal como água, etanol, iso-propanol, butanol, etc. é adicionada à mistura.

[0828] As nanoestruturas são formadas enquanto a viscosidade do polímero é baixa de modo que as nanoestruturas podem incorporar a si mesmas dentro da matriz do polímero. A formação das nanoestruturas podem ser iniciada usando várias técnicas. Em uma modalidade não limitante da presente invenção, as nanoestruturas são formadas por ajustar o pH da mistura. Um ácido ou base, tal como amônia, pode ser usado

para ajustar o pH da solução. Dependendo da solução precursora exata do polímero e do precursor exato para as nanoestruturas, há uma faixa de pH ótima em que as nanoestruturas irão se formar. Aquele versado na técnica pode saber qual a faixa de pH ótima é com base em ambos os precursores.

[0829] Em outra modalidade não limitante, a mistura pode ser aquecida para iniciar a formação das nanopartículas. A mistura pode ser aquecida a qualquer temperatura desde que a mistura não seja aquecida a uma temperatura acima da qual a solução precursora irá se romper. Por exemplo, uma solução precursora que compreende poliuretano ou poli(ureiauretano) não pode ser aquecido acima de 200 °C pelo fato de que é a temperatura na qual o poliuretano ou poli(ureiauretano) começa a se decompor. De modo similar à faixa de pH, a faixa de temperatura ótima na qual as partículas irão se formar depende da solução precursora exata do poliuretano ou poli(ureiauretano) e do precursor exato para as nanoestruturas. Aquele versado na técnica saberá qual a faixa de temperatura ótima é com base em ambos os precursores. Em geral, quanto mais alta a temperatura na qual a mistura é aquecida e/ou por quanto tempo a mistura é aquecida, maior o tamanho das nanoestruturas que serão formadas.

[0830] Ainda em outra modalidade não limitante da presente invenção, formar as nanoestruturas é realizado por aquecer a mistura após o pH da mistura ser ajustado. Em uma modalidade não limitante adicional da presente invenção, formar as nanoestruturas é realizado por aquecer a mistura e então ajustar o pH da mistura.

[0831] Em várias outras modalidades não limitantes da presente invenção, as nanoestruturas podem ser formadas por usar um ou mais dos a seguir: aumentar a pressão na mistura; por mudar a concentração da solução precursora para o poliuretano ou poli(ureiauretano); por usar um iniciador para a formação da nanoestrutura; e por semear (adicionar não mais do que 5% do material de nanoestrutura desejada com base no peso projetado das nanoestruturas formadas como é bem conhecido na técnica).

[0832] As nanoestruturas formadas são espécies carregadas. Se o pH da solução foi ajustado para ocasionar a formação das nanoestruturas, a carga é um

resultado do ajuste do pH. Se nenhum ajuste do pH foi realizado durante a formação da etapa de nanoestrutura, um estabilizador polimérico tais como, mas não limitados a polimetacrilato de sódio em água e polimetacrilato de amônio em água, que são ambos oferecidos no comércio como Darvan® 7 e como Darvan® C, respectivamente, pela R.T. Vanderbilt Company, Inc. em Norwalqu, CT pode ser adicionado à solução para criar a carga.

[0833] A terceira etapa envolve formar o poliuretano ou poli(ureiauretano) a partir da mistura incluindo a solução precursora do poliuretano ou poli(ureiauretano). A formação do poliuretano ou poli(ureiauretano) pode ser iniciada usando várias técnicas (como discutido em detalhes acima) com base na solução precursora do poliuretano ou poli(ureiauretano) e o precursor para as nanoestruturas.

[0834] Em outra modalidade da presente invenção, as segunda e terceira etapas descritas acima são trocadas.

[0835] O método de produzir polímeros tendo nanoestruturas incorporadas dentro da matriz do polímero de acordo com a presente invenção é referido como um processo "in-situ". Isso quer dizer as nanoestruturas são formadas durante o mesmo processo que produz o polímero diferente das nanoestruturas pré-formadas sendo dispersadas dentro de uma solução de polímero.

[0836] Durante alguns métodos da presente invenção, íons (cátions e/ou ânions) podem se formar na mistura. Os íons formados e outros processos variáveis, tais como a pressão do sistema em que a mistura é mantida, podem afetar o polímero final. Por exemplo, a quantidade de formação da nanoestrutura e a morfologia das nanoestruturas irá variar dependendo dos tipos e da quantidade de íons presentes na solução.

[0837] Em uma matriz de polímero, as nanoestruturas tipicamente continuamente se aproximam uma da outra e colidem pelo fato de que possuem energia cinética. Sob circunstâncias normais, algumas das nanoestruturas se tornam unidas e se aglomeram em virtude das várias forças tais como as forças de Van der Waals. Como

discutido acima, aglomeração não é desejável pelo fato de que as nanoestruturas podem efetivamente se tornar partículas de tamanho regular e o efeito desejado de incorporar as nanoestruturas é reduzido.

[0838] No entanto, os métodos descritos acima podem produzir polímeros com nanoestruturas na matriz do polímero que não se aglomeram na medida em que o desempenho do polímero é comprometido, por exemplo, para melhorar a estabilidade térmica do polímero e/ou diminuir a atividade química do polímero. As nanoestruturas não se aglomeram porque são estabilizadas. A estabilização pode ocorrer via estabilização eletrostática e/ou estabilização estérica.

[0839] Pelo fato de que as nanoestruturas na matriz de polímero são de modo similar espécies carregadas, as mesmas repelem uma à outra. Isso evita que as nanoestruturas se tornem tão próximas que as mesmas aglomerem. O referido fenômeno é referido como estabilização eletrostática.

[0840] Pelo fato de que as nanoestruturas são circundadas por solução de polímero precursora quando são formadas, as nanoestruturas perdem um grau de liberdade que de outra forma teriam quando as nanoestruturas se aproximassem. Essa perda de liberdade é expressa, em termos termodinâmicos, como uma redução na entropia, que fornece a barreira necessária para impedir a aglomeração. Esse fenômeno é conhecido como estabilização estérica. O mesmo princípio se aplica quando o método envolve a formação do polímero antes de formar as nanoestruturas.

[0841] A concentração das nanoestruturas na matriz de polímero pode variar a partir de 0,1% a 90%, por exemplo, a partir de 3% a 85% ou a partir de 15% a 80% com base no volume total. As nanoestruturas na matriz de polímero podem ter os formatos a seguir: esférico, cúbico poliedro, triangular, pentagonal, em forma de diamante, em forma de agulha, em forma de haste, em forma de disco etc. As nanoestruturas na matriz de polímero podem ter uma relação de aspecto de 1:1 a 1:1,000, por exemplo, 1:1 a 1:100.

[0842] Exemplos não limitativos de materiais de nanoestrutura adequados incluem titânia, alumina, óxido de índio e estanho (ITO), óxido de antimônio e estanho (ATO), tri-cloreto de monobutil estanho, acetato de índio e nanoestruturas de tri-cloreto de antimônio incorporadas na matriz polimérica são formadas. Precursores adequados para nanoestruturas de titânia incluem, mas não estão limitados a isopropóxido de titânio, cloreto de titânio (IV) e titanil oxalato de potássio. Precursores adequados para nanoestruturas de alumina incluem, mas não estão limitados a isopropóxido de alumínio, tri-terc-butóxido de alumínio, tri-sec-butóxido de alumínio, trietóxido de alumínio e pentanodionato de alumínio. Precursores adequados para nanoestruturas de zircônia incluem, mas não estão limitados a isopropóxido de zircônio, terc-butóxido de zircônio, butóxido de zircônio, etóxido de zircônio, 2,4-pentanodionato de zircônio e trifluoropentano-dionato de zircônio.

[0843] Na primeira etapa, uma solução precursora para poliuretano ou poli(ureiauretano) é misturada com um precursor para as nanoestruturas.

[0844] Na segunda etapa, nanoestruturas são formados a partir do precursor das nanoestruturas na matriz de polímero. A formação da nanoestrutura pode ser causada por ajustar o pH da mistura seguido por aquecimento. O pH pode ser ajustado por introduzir um agente, tal como amônia, dentro da mistura. Para as nanoestruturas de ITO em uma solução aquosa de uretano ou ureiauretano, as nanoestruturas começam a se formar a um pH > 8. Após o pH ser ajustado, a mistura é aquecida a uma temperatura de até 100 °C. O aquecimento da solução a uma temperatura maior do que 100 °C pode fazer com que a matriz de polímero se decomponha. Como discutido acima, o aquecimento da mistura por um período de tempo mais longo pode aumentar o tamanho das nanoestruturas.

[0845] Na terceira etapa, a solução precursora para o polímero é convertida no polímero, como discutido acima para formar o poliuretano e poli(ureiauretano).

[0846] Em uma modalidade não limitante da presente invenção, o polímero reforçado final é usado como uma intercamada em uma transparência de vidro laminado para aplicações no setor automotivo e de arquitetura. Como é bem conhecido na técnica, um transparência de vidro laminado pode ser fabricada por dispor uma intercamada entre pelo menos duas folhas de vidro transparente.

[0847] Nesta modalidade particular da presente invenção, uma transparência de vidro laminado para uma modalidade em aplicações no setor automotivo e de arquitetura, é importante que as nanoestruturas não se aglomerem. Se as nanoestruturas se aglomerarem e efetivamente alcançarem um diâmetro maior do que 200 nm, as nanoestruturas dispersariam os raios de luz visíveis a tal ponto que a transmitância através do intercamada seria insuficiente para a aplicação. Um polímero com nanoestruturas com um tamanho aceitável para a aplicação pode ser determinado usando um "valor de turbidez". O valor de turbidez está associado ao grau em que a transparência é impedida. Quanto maiores as nanoestruturas presentes na matriz polimérica, maior o valor de turbidez. De acordo com a presente invenção, o vidro laminado para aplicações no setor automotivo e de arquitetura tem um valor de turbidez menor ou igual a cerca de 1%, por exemplo, menor ou igual a cerca de 0,3% ou menor ou igual a cerca de 0,2%, como medido usando um sistema de proteção da BYK-Gardner em Columbia, MD.

[0848] Na modalidade onde um poliuretano ou poli(ureiauretano) está sendo formado tendo nanoestruturas de titânia incorporadas dentro da matriz de polímero, a primeira etapa pode compreender misturar iso-propóxido de titânio com uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 1-10% em peso e precursores de poliuretano ou poli(ureiauretano) adequados como discutido acima. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> age como um iniciador para as nanoestruturas de titânia; particularmente, nanoestruturas de titânia na forma de anatase. Opcionalmente, polímeros tais como monooleato de polioxietileno (20) sorbitano oferecidos no comércio como Tween® 80 pela ICI Ltd. (Bridgewater, NJ) podem ser adicionados à solução para ajudar a estabilizar as nanoestruturas de titânia.

[0849] Na segunda etapa, as nanoestruturas de titânia são formadas a partir do precursor por aquecer a mistura a uma temperatura de até 100 °C.

[0850] Na terceira etapa, a solução precursora para o polímero é convertida em poliuretano ou poli(ureiauretano) como discutido em detalhes acima.

[0851] Em uma modalidade não limitante da presente invenção, poliuretano ou poli(ureiauretano) tendo nanoestruturas de titânia, alumina, ou zircônia incorporadas dentro da matriz do polímero pode ser usado como uma lente ótica. Um polímero com nanoestruturas tendo um tamanho aceitável para aplicações em lente ótica pode ser determinado usando um "valor de turbidez". De acordo com a presente invenção, uma lente ótica tem um valor de turbidez de menos do que ou igual a 0,5%, por exemplo, menos do que ou igual a 0,2%, como medido usando um Sistema Hazeguard oferecido pela BYK Gardner.

[0852] Em uma modalidade não limitante da presente invenção, um poliuretano tendo nanoestruturas de ITO ou de ATO incorporadas dentro da matriz de polímero é formado. O referido polímero pode ser formado do modo a seguir. Na primeira etapa, uma solução precursora para o trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato) e tiodietanol é misturada com um precursor para nanoestruturas de ITO ou de ATO.

[0853] Uma solução precursora adequada para o poliuretano é trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato), tiodietanol e 1,4-butanodiol. Precursores adequados para nanoestruturas de ITO incluem tri-cloreto de monobutil estanho e acetato de índio. Um precursor adequado para nanoestruturas de ATO é tri-cloreto de antimônio.

[0854] Na segunda etapa, nanoestruturas de ITO ou de ATO são formadas a partir do precursor. A formação da nanoestrutura pode ser causada por ajustar o pH da solução por introduzir um agente, tal como amônia, dentro da mistura seguido por aquecimento da mistura. Para nanoestruturas de ITO, as nanoestruturas de ITO começam, a se formar a  $\text{pH} > 8$ . Após o pH ser ajustado, a mistura é aquecida a uma temperatura

de até 100 °C. Como discutido acima, o aquecimento a mistura por um período de tempo mais longo pode aumentar o tamanho das nanoestruturas.

[0855] Na terceira etapa, o 1,4-butanodiol é misturado em trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato), tiodietanol como é bem conhecido na técnica. Por exemplo, 1,4 butanodiol, tiodietanol, trimetilol propano (TMP), e DESMODUR® W podem todos ser misturados em um recipiente e aquecido a 180°F. A mistura é misturada sob vácuo por aproximadamente 15 minutos, e então um catalisador de estanho, tal como dilaurato de dibutilestanho ou carboxilato de bismuto, é adicionado à mistura em uma concentração de 25 ppm. A mistura é então fundida em um molde de vidro e curada por pelo menos 20 horas a 121 °C (250°F) para formar o poliuretano.

[0856] Em uma modalidade não limitante, trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato), tiodietanol tendo nanoestruturas de ITO ou de ATO incorporadas dentro da matriz de polímero é usado para formar um revestimento antiestático para janelas de aeronaves. O polímero com as nanoestruturas tem um módulo elástico que é maior do que aquele do trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato) tiodietanol padrão sem nanopartículas de ITO/ATO.

[0857] Em outras modalidades não limitantes, o material de reforço é um material de reforço nanoestrutural formado in situ por intumescer o poliuretano em um solvente que compreende um precursor para as nanoestruturas, e formar nanoestruturas na matriz do poliuretano a partir do precursor das nanoestruturas. Exemplos não limitantes de solventes adequados para intumescimento suave do polímero incluem metanol, éter metílico de propileno glicol tal como DOWANOL PM (oferecido no comércio pela Dow Chemical Co. de Midland, Michigan), álcool diacetona, 2-propanol, 1-propanol e acetilpropanol.

[0858] Um polímero com nanoestruturas tendo um tamanho aceitável para aplicação em janela de aeronave pode ser determinado usando a “valor de turbidez”. De acordo com a presente invenção, uma janela laminada de aeronave tem um valor de turbidez de menos do que ou igual a cerca de 1%, por exemplo, menos do que ou

igual a cerca de 0,5%, como medido usando um Sistema Hazeguard oferecido pela BYK Gardner.

[0859] Em algumas modalidades não limitantes da presente invenção, os materiais de reforço têm um valor de dureza maior do que o valor de dureza de materiais que podem abradir um revestimento polimérico ou um substrato polimérico. Exemplos de materiais que podem abradir o revestimento polimérico ou substrato polimérico incluem, mas não são limitados a sujeira, areia, rochas, vidro, escovas de lavagem de carro, e semelhante. Os valores de dureza das partículas e os materiais que podem abradir o revestimento polimérico ou substrato polimérico podem ser determinados por qualquer método convencional de medição da dureza, como a dureza Vickers ou Brinell, ou podem ser determinados de acordo com a escala de dureza original de Mohs, que indica a resistência relativa a riscos da superfície de um material em uma escala de um a dez. Os valores de dureza de Mohs de vários exemplos não limitantes de partículas formadas a partir de materiais inorgânicos adequados para uso na presente invenção são dados na Tabela 1 abaixo.

[0860] TABELA A

(1) Material de Partícula	dureza de Mohs (escala original)
(2) Nitreto de boro	21
(3) Grafite	0,5 - 12
(4) Dissulfeto de molibdênio	13
(5) Talco	1 - 1,54
(6) Mica	2,8 – 3,25
(7) Caulinita	2,0 - 2,56
(8) Gesso	1,6 - 27
(9) Calcita (carbonato de cálcio)	38
(10) Fluoreto de cálcio	49
(11) Óxido de zinco	4,510
(12) Alumínio	2,511

(13)Cobre	2,5 - 312
(14)Ferro	4 - 513
(15)Ouro	2,5 - 314
(16)Níquel	515
(17)Paládio	4,816
(18)Platinum	4,317
(19)Prata	2,5 - 418
(20)Sulfeto de zinco	3,5 - 419

[0861] 1 K. Ludema, Friction, Wear, Lubrication, (1996) na página 27, incorporada por referência aqui.

[0862] 2 R. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1975) na página F-22.

(1) 3 R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12th Ed. 1993) na página 793, incorporada por referência aqui.

(2) 4 Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12th Ed. 1993) na página 1113, incorporada por referência aqui.

(3) 5 Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12th Ed. 1993) na página 784, incorporada por referência aqui.

[0863] 6 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0864] 7 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0865] 8 Friction, Wear, Lubrication na página 27.

[0866] 9 Friction, Wear, Lubrication na página 27.

[0867] 10 Friction, Wear, Lubrication na página 27.

[0868] 11 Friction, Wear, Lubrication na página 27.

[0869] 12 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0870] 13 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0871] 14 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0872] 15 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0873] 16 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0874] 17 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0875] 18 Handbook of Chemistry and Physics na página F-22.

[0876] 19 R. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry Physics, CRC Press (71.sup.st Ed. 1990) na página 4-158

[0877] Em algumas modalidades não limitantes, o material de reforço pode ser formado a partir de um material primário que é revestido, coberto ou encapsulado com um ou mais materiais secundários para formar um material compósito que tem uma superfície mais rígida. Em outras modalidades não limitantes, partículas de reforço podem ser formados a partir de um material primário que é revestido, coberto ou encapsulado com uma forma diferente do material primário para formar um material compósito que tem uma superfície mais rígida.

[0878] Em alguns exemplos não limitantes, partículas inorgânicas formadas a partir de um material inorgânico tais como carboneto de silício ou nitreto de alumínio pode ser proporcionado com um revestimento de sílica, carbonato ou nanoargila para formar partículas compósitas úteis. Em outros exemplos não limitantes, um agente de acoplamento de silano com cadeias laterais de alquila pode interagir com a superfície de uma partícula inorgânica formada a partir de um óxido inorgânico para fornecer uma partícula compósita útil com uma superfície "mais macia". Outros exemplos incluem partículas de revestimento, encapsulamento ou revestimento formadas a partir de materiais não poliméricos ou poliméricos com diferentes materiais não poliméricos ou poliméricos. Um exemplo não limitante das referidas partículas compósitas é o DUALITE®, que é uma partícula polimérica sintética revestida com carbonato de cálcio que está oferecido no comércio pela Pierce and Stevens Corporation de Buffalo, Nova York.

[0879] as partículas são formadas a partir de materiais lubrificantes sólidos. Conforme usado aqui, o termo "lubrificante sólido" significa qualquer sólido usado entre duas superfícies para fornecer proteção contra danos durante o movimento relativo e/ou reduzir o atrito e o desgaste. Em algumas modalidades não limitantes, os lubrificantes

sólidos são lubrificantes sólidos inorgânicos. Como usado aqui, "lubrificante sólido inorgânico" significa que os lubrificantes sólidos têm um hábito cristalino característico que os leva a cisalhar em placas finas e planas que deslizam rapidamente uma sobre a outra e, assim, produzem um efeito lubrificante antifricção. Vide R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12th Ed. 1993) na página 712, incorporada por referência aqui. A fricção é a resistência ao deslizar um sólido sobre o outro. F. Clauss, Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids (1972) na página 1, incorporada por referência aqui.

[0880] Em algumas modalidades não limitantes, as partículas têm uma estrutura lamelar. Partículas tendo uma estrutura lamelar são compostas de folhas ou placas de átomos em estrutura hexagonal, com uma forte ligação dentro da folha e fraca ligação de van der Waals entre folhas, o que proporciona baixa resistência a cisalhamento entre folhas. Um exemplo não limitante de uma estrutura lamelar é uma estrutura de cristal hexagonal. Partículas sólidas inorgânicas tendo uma estrutura de fulereno lamelar (isto é, Buckminsterfullereno) pode também ser útil na presente invenção.

[0881] Exemplos não limitantes de materiais adequados tendo uma estrutura lamelar que é útil na formação das partículas da presente invenção incluem nitreto de boro, grafite, dicalcogenetos metálicos, mica, talco, gesso, caulinita, calcita, iodeto de cádmio, sulfeto de prata, e misturas de qualquer um dos anteriores. dicalcogenetos metálicos adequados incluem dissulfeto de molibdênio, diseleneto de molibdênio, dissulfeto de tântalo, diseleneto de tântalo, dissulfeto de tungstênio, diseleneto de tungstênio, e misturas de qualquer um dos anteriores.

[0882] Em algumas modalidades não limitantes, o material de reforço pode ser fios de fibra de vidro. Os fios de fibra de vidro são formados a partir de filamentos de vidro, uma classe de filamentos geralmente aceita como baseada em composições de óxido, como silicatos modificados seletivamente com outras composições de óxido e não-óxido. Os filamentos de vidro úteis podem ser formados a partir de qualquer tipo de composição de vidro que pode passar por fiberização conhecida daqueles versados

na técnica e incluem aqueles preparados a partir de composições de vidro que podem passar por fiberização como "vidro E", "vidro A", "vidro C", " Derivados de vidro D ", " vidro R ", " vidro S " e E-vidro que não contêm flúor nem boro. Como aqui utilizado, o termo "que pode passar por fiberização" significa um material capaz de ser formado em um filamento, fibra, fio ou fio geralmente contínuo. Como usado aqui, "derivados do E-vidro" significa composições de vidro que incluem quantidades menores de flúor e/ou boro ou podem ser isentas de flúor e/ou isentas de boro. Além disso, como usado aqui, "pequenas quantidades de flúor" significa menos que 0,5% em peso de flúor ou menos que 0,1% em peso de flúor e "pequenas quantidades de boro" significa menos que 5% em peso de boro ou menos de 2% em peso de boro . Basalto e lã mineral são exemplos de outros materiais de vidro que podem passar por fiberização úteis na presente invenção. Exemplos não limitantes de materiais inorgânicos adequados para fibras não vítreas incluem materiais cerâmicos como carboneto de silício, carbono, quartzo, grafite, mulita, óxido de alumínio e materiais cerâmicos piezoelétricos. Em algumas modalidades não limitantes, os filamentos de vidro são formados a partir de E-vidro. As referidas composições e métodos para fabricar filamentos de vidro a partir das mesmas são bem conhecidos daqueles versados na técnica, as referidas composições de vidro e métodos de fibra são descritos em K. Loewenstein, *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers*, (3d Ed. 1993) nas páginas 30- 44, 47-60, 115-122 e 126-135, incorporadas por referência aqui.

[0883] As fibras de vidro podem ter um diâmetro de filamento nominal que varia a partir de cerca de 5,0 a cerca de 30,0 micrômetros (que correspondem a uma designação de filamento de D a Y). Tipicamente, os fios de fibra de vidro têm uma composição de revestimento de fios que é compatível com a composição aplicada a pelo menos uma porção das superfícies dos fios de fibra de vidro, tal como um resíduo essencialmente seco. Os reforços dos fios de fibra de vidro podem ser usados em formas cortadas, geralmente fios contínuos, esteiras, etc.

[0884] As partículas também podem ser partículas ocas formadas a partir de materiais selecionados a partir de materiais poliméricos e inorgânicos não

poliméricos, materiais poliméricos e orgânicos não poliméricos, materiais compósitos, e misturas de qualquer um dos anteriores. Exemplos não limitantes de materiais adequados a partir dos quais as partículas ocas podem ser formadas são descritos acima. Em algumas modalidades, as partículas ocas são esferas de vidro ocas.

[0885] Em algumas modalidades não limitantes, os materiais de reforço podem ser formados a partir de materiais orgânicos não poliméricos. Exemplos não limitantes de materiais orgânicos não poliméricos úteis na presente invenção incluem, mas não são limitados a estearatos (tais como estearato de zinco e estearato de alumínio), diamante, negro de carbono, e estearamida.

[0886] Em algumas modalidades não limitantes, as partículas podem ser formadas a partir de materiais poliméricos inorgânicos. Exemplos não limitantes de materiais poliméricos inorgânicos úteis incluem polifosfazenos, polisilanos, polisiloxano, poligermanos, enxofre polimérico, selênio polimérico, silicones, e misturas de qualquer um dos anteriores. Um exemplo não limitante da partícula formada a partir de um material polimérico inorgânico adequada para uso na presente invenção é TOSPEARL<sup>1</sup>, que é a partícula formado a partir de siloxanos reticulados e é oferecida no comércio pela Toshiba Silicones Company, Ltd. do Japão.

[0887] As partículas podem ser formadas a partir de materiais poliméricos orgânicos sintéticos que são quimicamente diferentes a partir do poliuretano ou poli(ureiauretano). Exemplos não limitantes de adequada materiais poliméricos orgânicos incluem, mas não são limitados a materiais de consolidação térmica e materiais termoplásticos. Exemplos não limitantes de materiais termoplásticos adequados incluem poliésteres termoplásticos tais como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, e naftalato de polietileno, policarbonatos, poliolefinas tais como polietileno, polipropileno, e poliisobuteno, polímeros acrílicos tais como copolímeros de estireno e um monômero de

---

<sup>1</sup> Vide R. J. Perry "Applications for Cross-Linked Siloxane Particles" Chemtech. February 1999 at pp. 39-44.

ácido acrílico, e polímeros contendo metacrilato, poliamidas, poliuretanos termoplásticos, polímeros de vinil, e misturas de qualquer um dos anteriores.

[0888] Em algumas modalidades não limitantes, o material orgânico polimérico é um polímero ou copolímero (met)acrílico que compreende pelo menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste de grupos silano, grupos carboxila, grupos hidroxila e grupos amida. Em algumas modalidades não limitantes, os referidos polímeros ou copolímeros (met)acrílicos podem estar presentes como nanofibras tendo um diâmetro até cerca de 5000 nm, tais como cerca de 5 a cerca de 5000 nm, ou menos do que o comprimento de onda da luz visível, por exemplo, 700 nanômetros ou menos, tais como cerca de 50 a cerca de 700 nanômetros. As fibras podem ter um formato de fita e, nesse caso, diâmetro é pretendido significar a dimensão maior da fibra. Tipicamente a largura das fibras em formato de fita pode ser até cerca de 5000 nanômetros, tal como de cerca de 500 a cerca de 5000 nm e a espessura até cerca de 200 nm, tal como cerca de 5 a cerca de 200 nm. As fibras podem ser preparadas por eletrofiação da fusão de cerâmica, uma fusão de polímero ou uma solução de polímero.

[0889] Polímeros (met)acrílicos adequados podem ser produzidos por polimerização de adição de materiais polimerizáveis não saturados que contêm grupos silano, grupos carboxila, grupos hidroxila e amina ou grupos amida. Exemplos não limitantes de grupos silano úteis incluem grupos que têm uma estrutura Si-X<sub>n</sub> (em que n é um número inteiro tendo um valor que varia a partir de 1 a 3 e X é selecionado a partir de cloro, ésteres de alcoxi, e/ou ésteres de aciloxi). Os referidos grupos hidrolisam na presença de água incluindo umidade no ar para formar grupos silanol que condensa para formar grupos -Si-O-Si-. O polímero (met)acrílico pode conter funcionalidade hidroxila, por exemplo, usando um monômero etilicamente polimerizável insaturado hidroxil funcional, como ésteres hidroxialquílicos de ácidos (met)acrílicos com 2 a 4 átomos de carbono no grupo hidroxialquila. O polímero (met)acrílico opcionalmente contém funcionalidade de nitrogênio introduzida a partir de monômeros etilicamente insaturados contendo nitrogênio, como aminas, amidas, ureias, imidazóis e pirrolidonas. Uma

discussão mais aprofundada desses polímeros (met) acrílicos e métodos de fibra é descrita no Pedido de Patente US N° 11/610.755, intitulado “Transparent Composite Articles” e no Pedido de Patente US N° 11/610.651, intitulado “Organic-Inorganic Polymer Composites and Their Preparation by Liquid Infusion”, cada um depositado em 14 de dezembro de 2006 e incorporado aqui por referência.

[0890] Exemplos não limitantes de materiais orgânicos que podem passar por fibração adequados incluem algodão, celulose, borracha natural, linho, rami, cânhamo, sisal e lã. Exemplos não limitantes de materiais poliméricos orgânicos que podem passar por fibração adequados incluem os formado a partir de poliamidas (tais como náilon e aramidas), (tais como fibras de aramida KEVLAR™), poliésteres termoplásticos (tais como tereftalato de polietileno e tereftalato de polibutileno), acrílicos (tais como poliacrilonitrilas), poliolefinas, poliuretanos e polímeros de vinil (tais como álcool polivinílico). Materiais não-vidro que podem passar por fibração úteis na presente invenção e métodos para preparar e processar as referidas fibras são discutidos em detalhes na Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6 (1967) na páginas 505-712, que está especificamente aqui incorporada por referência.

[0891] É entendido que misturas ou copolímeros de qualquer um dos materiais acima e combinações de fibras formadas a partir de qualquer um dos materiais acima podem ser utilizados na presente invenção, se desejado. Além disso, o termo "fio" pode abranger pelo menos duas fibras diferentes feitas de diferentes materiais que podem passar por fibração. Como usado aqui, o termo “que pode passar por fibração” quer dizer um material capaz de ser formado em um filamento, fibra, fio ou fio geralmente contínuo.

[0892] Fibras termoplásticas adequada podem ser formadas por uma variedade de métodos de extrusão de polímero e de formação de fibra, tais como, por exemplo, estiramento, fiação por fusão, fiação a seco, fiação úmida e fiação de espaço. Tais Os referidos métodos são bem conhecidos daqueles versados na técnica e não se acredita que seja necessária uma discussão adicional dos mesmos, tendo em vista a

presente descrição. Se informação adicional for necessária, os referidos métodos são descritos na Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 6 em 507-508.

[0893] Exemplos não limitantes de fibras de poliamida úteis incluem fibras de náilon tais como náilon 6 (a polímero de caprolactam), náilon 6,6 (um produto de condensação do ácido adípico e hexametilenodiamina), náilon 12 (que pode ser produzido a partir de butadieno) e náilon 10, polihexametileno adipamida, poliamida-imidas e aramidas tais como KEVLAR™, que é oferecido no comércio pela E. I. duPont de Nemours, Inc. de Wilmington, Del.

[0894] Exemplos não limitantes de fibras de poliéster termoplástico úteis incluem as compostas de tereftalato de polietileno e tereftalato de polibutileno.

[0895] Exemplos não limitantes de fibras úteis formadas a partir de polímeros acrílicos incluem poliacrilonitrilas tendo pelo menos cerca de 35% por peso de unidades acrilonitrila, ou pelo menos cerca de 85% por peso, que podem ser copolimerizadas com outros monômeros de vinil tais como acetato de vinil, cloreto de vinil, estireno, vinilpiridina, ésteres acrílicos ou acrilamida. Vide Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6 em 559-561.

[0896] Exemplos não limitantes de fibras de poliolefina úteis são em geral compostas de pelo menos 85% por peso de etileno, propileno, ou de outras olefinas. Vide Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6 em 561-564.

[0897] Exemplos não limitantes de fibras úteis formadas a partir de polímeros de vinil podem ser formados a partir de cloreto de polivinil, cloreto de polivinilideno, politetrafluoroetileno, e álcool polivinílico.

[0898] Exemplos não limitantes adicionais de materiais termoplásticos que podem passar por fiberização que se acredita que sejam úteis na presente invenção incluem poliimidas, poliéter sulfonas, polifenil sulfonas, polietercetonas, óxidos de polifenileno, sulfetos de polifenileno e poliacetais que podem passar por fiberização.

[0899] Entende-se que misturas ou copolímeros de qualquer um dos materiais acima e combinações de fibras formadas a partir de qualquer um dos materiais acima podem ser utilizados na presente invenção, se desejado. Além disso, as fibras termoplásticas podem ter um agente antiestático revestido sobre as mesmas.

[0900] Materiais de reforço adequados podem incluir esteiras ou tecidos compreendidos de qualquer uma das fibras discutidas acima. Um processo cada vez mais popular para formar compósitos é por moldagem por compressão ou estampagem de uma folha moldável de uma resina termoplástica reforçada com fibras tais como uma esteira de fibra de vidro, com frequência referida como termoplásticos de esteira de vidro ou "GMT". As referidas folhas de compósito podem ser usadas para formar artigos tais como componentes de automóveis e alojamentos para computadores. Um exemplo de uma folha GMT de sucesso no comércio é a folha de compósito moldável AZDEL® que é formada por extrusar camadas de folha de resina de polipropileno com esteiras de agulhas de fios de fibra de vidro contínuos. A folha de compósito AZDEL® é oferecida no comércio pela Azdel, Inc. de Shelby, N.C.

[0901] Para reforçar um material de matriz de resina, as Patentes US Nos. 3,664,909, 3,713,962 e 3,850.723 descrevem esteiras fibrosas de filamentos não fios que podem ser revestidos com esteiras de reforço de fios de fibras.

[0902] A Patente U.S. No. 4,847,140 descreve um meio de isolamento formado por agulhamento de uma camada solta de fibras inorgânicas, tal como vidro, ligadas entre si por uma tira transportadora que é uma mistura de fibras inorgânicas e orgânicas, com a tira transportadora compreendendo até cerca de 10% em peso de fibras orgânicas.

[0903] As Patentes U.S. Nos. 4,948,661, 5,011,737, 5,071,608 e 5,098,624 produtos moldados em termoplástico reforçado com fibra, produzidos misturando intimamente fibras de vidro de reforço e fibras termoplásticas em uma tira e aquecer a tira até o ponto de fusão das fibras termoplásticas enquanto aplica pressão na tira para pressionar a tira em uma estrutura consolidada.

[0904] Um exemplo não limitante de a úteis esteira de fibra fiada ligada de polipropileno é oferecido no comércio pela Fiberweb N.A., Inc. de Simpsonville, S.C.

[0905] Exemplos não limitantes de materiais de consolidação térmica de reforço adequados incluem poliésteres de consolidação térmica, ésteres de vinil, materiais epóxi, fenólicos, aminoplastos, poliuretanos de consolidação térmica e misturas de qualquer dos itens anteriores. Um exemplo específico e não limitante de uma partícula polimérica sintética formada a partir de um material epóxi é uma partícula de microgel epóxi.

[0906] A concentração de partículas de reforço presente no artigo ou revestimento curado pode ser determinada, se desejada, por uma variedade de técnicas de análise bem conhecidas na técnica, tais como Microscopia Eletrônica de Transmissão ("TEM"), Microscopia Eletrônica de Varredura de Superfície ("X-SEM"), Microscopia de Força Atômica ("AFM") e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X.

[0907] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção é direcionada a composições curadas como anteriormente descrito em que as partículas de reforço têm um tamanho médio de partícula de menos do que cerca de 100 microns antes da incorporação na composição, ou menos do que cerca de 50 microns antes da incorporação na composição. Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção é direcionada a composições curadas como anteriormente descrito em que as partículas de reforço têm um tamanho médio de partícula que varia a partir de cerca de 1 a menos do que cerca de 1000 nanômetros antes da incorporação na composição, ou cerca de 1 a cerca de 100 nanômetros antes da incorporação na composição.

[0908] Em outras modalidades não limitantes, a presente invenção é direcionada a composições curadas como anteriormente descrito em que as partículas têm um tamanho médio de partícula que varia a partir de cerca de 5 a cerca de 50 nanômetros antes da incorporação na composição, ou cerca de 5 a cerca de 25 nanômetros antes da incorporação na composição.

[0909] Em uma modalidade onde o tamanho médio de partícula das partículas é pelo menos cerca de um micron, o tamanho médio de partícula pode ser medido de acordo com técnicas conhecidas de dispersão a laser. Por exemplo, o tamanho médio de partícula das referidas partículas é medida usando um instrumento de tamanho de partículas por difração a laser Horiba Modelo LA 900, que usa um laser de hélio-neon com um comprimento de onda de 633 nm para medir o tamanho das partículas e assume que a partícula possui uma forma esférica, ou seja, o "tamanho da partícula" se refere à menor esfera que envolverá completamente a partícula.

[0910] Em uma modalidade da presente invenção em que o tamanho das partículas é menor do que ou igual a um micron, o tamanho médio de partícula pode ser determinado por visualmente examinar uma micrografia eletrônica de uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão ("TEM"), medindo o diâmetro das partículas na imagem, e calcular o tamanho médio de partícula com base na ampliação da imagem TEM. Aquele versado na técnica entenderá como preparar a referida imagem TEM, e uma descrição do referido método é descrita nos Exemplos determinados abaixo. Em uma modalidade não limitante da presente invenção, a imagem TEM com uma ampliação de 105,000X é produzida, e um fator de conversão é obtido por dividir a ampliação por 1000. Com inspeção visual, o diâmetro das partículas é medido em milímetros, e a medição é convertida em nanômetros usando o fator de conversão. O diâmetro da partícula se refere à esfera de menor diâmetro que envolverá completamente a partícula.

[0911] O formato (ou morfologia) do material de reforço pode variar dependendo da modalidade específica da presente invenção e da aplicação pretendida. Por exemplo, morfologias geralmente esféricas (como esferas sólidas, microesferas ou esferas ocas), podem ser usadas, assim como partículas cúbicas, plásticas ou aciculares (alongadas ou fibrosas). Além disso, as partículas podem ter uma estrutura interna que é oca, porosa ou isenta de espaços vazios ou uma combinação de qualquer um dos anteriores, por exemplo, um centro oco com paredes porosas ou sólidas. Para mais

informações sobre características adequadas de partículas, consulte H. Katz et al. (Ed.), Handbook of Fillers and Plastics (1987) nas páginas 9-10, incorporado por referência aqui.

[0912] Será reconhecido por aquele versado na técnica que misturas de uma ou mais partículas tendo diferentes tamanhos médios de partícula podem ser incorporadas nas composições de acordo com a presente invenção para proporcionar as propriedades desejadas e características às composições. Por exemplo, partículas de tamanhos variáveis de partícula podem ser usadas nas composições de acordo com a presente invenção.

[0913] Em algumas modalidades não limitantes, o(s) material(s) de reforço estão presentes na composição em uma quantidade que varia a partir de cerca de 0,01 a cerca de 75 por cento em peso, ou cerca de 25 a cerca de 50 por cento em peso, com base no peso total dos componentes que formam a composição.

[0914] Partículas de reforço podem estar presentes em uma dispersão, suspensão ou emulsão em a veículo. Exemplos não limitantes de veículos adequados incluem, mas não são limitados a água, solventes, tensoativos, ou a mistura de qualquer um dos anteriores. Exemplos não limitantes de solventes adequados incluem, mas não são limitados a óleo mineral, álcoois tais como metanol ou butanol, cetonas tais como metil amil cetona, hidrocarbonetos aromáticos tais como xileno, éteres de glicol tais como éter monobutílico de etileno glicol, ésteres, alifáticos, e misturas de qualquer um dos anteriores.

[0915] As técnicas de dispersão tais como trituração, moagem, microfluidificação, ultrassom ou qualquer outra técnica de dispersão bem conhecida na técnica de revestimentos ou formulação de artigos moldados, pode ser usada. Alternativamente, as partículas podem ser dispersas por quaisquer outras técnicas de dispersão conhecidas na técnica. Se desejado, as partículas diferentes da forma coloidal podem ser posteriormente adicionadas a uma mistura de outros componentes da composição e dispersas nas mesmas usando quaisquer técnicas de dispersão conhecidas na técnica.

[0916] Uma modalidade adicional da presente invenção é direcionada a um substrato de automóvel revestido que compreende um substrato de automóvel e uma composição curada revestida sobre pelo menos uma porção do substrato de automóvel, em que a composição curada é selecionada a partir de qualquer uma das composições anteriores. Em ainda outra modalidade, a presente invenção é direcionada a um método de produzir um substrato de automóvel revestido que compreende proporcionar um substrato de automóvel e aplicar sobre pelo menos uma porção do substrato automotivo uma composição de revestimento selecionada a partir de qualquer uma das composições anteriores. mais uma vez, os componentes usados para formar as composições curadas nas referidas modalidades podem ser selecionados a partir dos componentes discutidos acima, e componentes adicionais também podem ser selecionados a partir dos recitados acima.

[0917] Os substratos elastoméricos flexíveis adequados podem incluir qualquer um dos materiais sintéticos termoplásticos ou de consolidação térmica bem conhecidos na técnica. Exemplos não limitantes de materiais de substrato elastomérico flexível adequados incluem polietileno, polipropileno, poliolefina termoplástica ("TPO"), poliuretano moldado injetado por reação ("RIM") e poliuretano termoplástico ("TPU").

[0918] Exemplos não limitantes de materiais de consolidação térmica úteis como substratos para revestimento com composições da presente invenção incluem poliésteres, epóxidos, fenólicos, poliuretanos, como materiais de consolidação térmica "RIM" e misturas de qualquer dos itens anteriores. Exemplos não limitantes de materiais termoplásticos adequados incluem poliolefinas termoplásticas, como polietileno, polipropileno, poliamidas como náilon, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, polímeros acrílicos, polímeros de vinil, policarbonatos, copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno ("ABS"), borracha de terpolímero de etileno propileno dieno ("EPDM"), copolímeros e misturas de qualquer um dos anteriores.

[0919] Exemplos não limitantes de substratos metálicos adequados úteis como substratos para revestimentos com as composições da presente invenção incluem metais ferrosos (por exemplo, ferro, aço e ligas dos mesmos), metais não ferrosos (por exemplo, alumínio, zinco, magnésio e ligas dos mesmos) e misturas de qualquer um dos anteriores. No uso particular de componentes de automóveis, o substrato pode ser formado de aço laminado a frio, aço eletrolgalvanizado, como aço eletrolgalvanizado por imersão a quente, aço zinco-ferro eletrolgalvanizado, alumínio e magnésio.

[0920] Quando os substratos são usados como componentes para fabricar veículos automotivos (incluindo, mas não limitado a, automóveis, caminhões e tratores) podem ter qualquer formato e podem ser selecionados a partir dos substratos metálicos e flexíveis descritos acima. As formas típicas dos componentes da carroçaria automotiva podem incluir carroçarias (armações), capotas, portas, pára-lamas, alojamentos de espelho, pára-choques e acessórios para veículos automotores.

[0921] Em modalidades da presente invenção direcionadas a aplicações automotivas, as composições curadas podem ser, por exemplo, o revestimento de eletrodeposição, o revestimento primário, o revestimento de base e/ou o acabamento. Os revestimentos adequados incluem revestimentos únicos e compósitos de revestimento básico/revestimento transparente. Revestimentos únicos são formados a partir de uma ou mais camadas de uma composição de revestimento colorido.

[0922] Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli(ureiauretano)s dos Grupos A-P podem ser reforçados com fibra de vidro para formar um artigo de compósito, tais como, por exemplo, uma lâmina de moinho de vento, painéis resistentes a explosões, painéis resistentes a balas e radomes.

[0923] Grupo R

[0924] Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli(ureiauretano)s dos Grupos A-Q podem ser úteis como uma ou mais camadas em um artigo de múltiplas camadas. Se desejado, o artigo em múltiplas camadas pode ser laminado.

[0925] Em algumas modalidades não limitantes, o polímero é cortado enquanto ainda está quente, granulado, extrusado e/ou triturado e calandrado em folhas e montado em laminados e envelhecidas por diversos dias, uma semana, ou mais a temperatura ambiente (cerca de 25 °C).

[0926] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona artigos tendo múltiplas camadas de poliuretanos e/ou poli(ureiauretanos) da presente invenção. A espessura de cada camada e a espessura geral do artigo pode variar como desejado. Exemplos não limitantes de espessuras adequadas das camadas e artigos são discutidos abaixo. As camadas pode ser laminadas juntas, se desejado.

[0927] Em algumas modalidades não limitantes, a presente invenção proporciona artigos em múltiplas camadas ou laminados que compreendem: (a) pelo menos uma camada do poliuretano (s) ou poli(ureiauretano)s da presente invenção como discutido acima; e (b) pelo menos uma camada de um substrato selecionado a partir do grupo que consiste de papel, vidro, cerâmica, madeira, alvenaria, têxtil, metal ou material polimérico orgânico e combinações dos mesmos. Em algumas modalidades não limitantes, a camada (a) de poliuretano (s) ou poli(ureiauretano)s da presente invenção é quimicamente ou fisicamente diferente a partir do material polimérico orgânico de camada (b), isto é, a mesma tem pelo menos um átomo, arranjo de átomos ou configuração diferente. Em outras modalidades, duas ou mais camadas do mesmo ou similar poliuretano (s) ou poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ser usadas.

[0928] Em algumas modalidades não limitantes, o substrato é um material orgânico polimerizado ópticamente claro preparado a partir de uma resina de policarbonato termoplástico, tal como a resina ligada a carbonato derivada a partir de bisfenol A e fosgênio, que é vendida sob a marca registrada LEXAN® por GE Plastics de Pittsfield, Massachusetts; um poliéster, tal como o material vendido sob a marca registrada MILAR por E.I. duPont de Nemours Co. de Wilmington, Delaware; um poli(metil metacrilato), tal como o material vendido sob a marca registrada PLEXIGLAS por Altuglas

International de Philadelphia, Pennsylvania; poliuretanos com base em polihexileno-policarbonato; polimerizados de um monômero de poliol(carbonato de alila), especialmente dietileno glicol bis(carbonato de alila), cujo monômero é vendido sob a marca registrada CR-39 pela PPG Industries, Inc., e polimerizados de copolímeros de um poliol (carbonato de alila), por exemplo, dietileno glicol bis(carbonato de alila), com outros materiais monoméricos copolimerizáveis, tais como copolímeros com acetato de vinil, e copolímeros com um poliuretano tendo funcionalidade diacrilato terminal, como descrito nas Patentes US Nos. 4,360,653 e 4,994,208; e copolímeros com uretano s alifáticos, a porção terminal de que contém grupos funcionais alila ou acrilila, como descrito na patente US No. 5,200,483; poli(acetato de vinil), polivinilbutiral, poliuretano, polímeros de membros do grupo que consiste de monômeros de dimetacrilato de dietileno glicol, monômeros de diisopropenil benzeno, e monômeros triacrilato de trimetilol propano etoxilado; acetato de celulose, propionato de celulose, butirato de celulose, butirato acetato de celulose, polistireno e copolímeros de estireno com metacrilato de metila, acetato de vinil e acrilonitrila. Em algumas modalidades não limitantes, o artigo compreende pelo menos uma camada de poliuretano ou poliureiauretano da presente invenção e pelo menos uma camada de policarbonato.

[0929] Um exemplo não limitante de um poliuretano com base em polihexileno-policarbonato adequado pode ser preparado como a seguir: um pré-polímero terminado em hidroxila é produzido a partir de 0,2 equivalentes de um carbonato diol com base em hexanodiol de peso molecular 1000 (PC-1733 oferecido no comércio pela Stahl), 0,8 equivalentes de 1,5 pentanodiol, e 1,0 equivalentes de trimetilhexanodiisocianato. Os componentes são aquecidos a 82 °C (180°F) e usando 100 ppm de dilaurato de dibutilestanho como um catalisador. O pré-polímero tem um peso equivalente de 218 gramas/equivalente. O pré-polímero terminado em hidroxila trimérica é dissolvido em solvente ciclohexanona e 1 equivalente de Desmodur 3390 (trímero de triisocianurato de hexanodiisocianato) é adicionado como um reticulador e misturada. A solução de revestimento é 95% sólidos com uma viscosidade de 3000 centipoise. A solução pode ser

revestida por fluxo em qualquer policarbonato bisfenol A tal como LEXAN e curada em um forno a 121 °C (250°F) por 4 horas. A espessura do revestimento pode variar a partir de 2 a 5 mils de espessura e é elastomérico.

[0930] O número e a espessura das camadas pode variar como desejado. Por exemplo, a espessura de uma única camada pode variar a partir de cerca de 0,1 mm a cerca de 60 cm, ou cerca de 2 mm a cerca de 60 cm, ou cerca de 0,3 cm a cerca de 2,5 cm. O número de camadas pode variar a partir de 2 a 10, ou 2 a 4, como desejado. A espessura total do artigo de múltiplas camadas ou laminado pode variar a partir de cerca de 2 mm a cerca de 15 cm ou mais, ou cerca de 2 mm a cerca de 5 cm. Para aplicações de balística, a espessura total do poliuretano ou poli(ureiauretano) da presente invenção pode variar a partir de cerca de 2 mm a cerca de 15 cm ou mais, ou cerca de 2 mm a cerca de 5 cm. Também, para aplicações de balística substratos adequados para formar em camadas com o(s) poliuretano (s) e/ou poli(ureiauretano)s da presente invenção incluem poliésteres, policarbonatos, ou elastômeros de poliéter termoplástico, por exemplo. A(s) camada(s) de poliuretano ou poli(ureiauretano) da presente invenção pode ser posicionada no lado de fora do laminado (voltado para o potencial de impacto de balística), no lado de dentro do laminado, ou em algum ponto entre as mesmas.

[0931] Grupos A-R

[0932] Em algumas modalidades não limitantes, poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ter um teor de segmento rígido de cerca de 10 a cerca de 100 por cento em peso, ou cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, ou cerca de 30 a cerca de 75 por cento em peso. O cálculo do segmento rígido é discutido em detalhes acima.

[0933] Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção em geral têm um teor de uretano (Wu) de cerca de 20 a cerca de 40 por cento em peso, ou cerca de 21 a cerca de 36 por cento em peso, ou cerca de 30 a cerca de 40 por cento em peso. O teor de uretano é o percentual por

peso das ligações de uretano presentes no polímero e pode ser calculado por determinar o número total de equivalentes, e a partir daí o peso total de todos os reagentes, e dividir o peso total das ligações de uretano que podem ser obtidas a partir dos referidos reagentes pelo peso total dos reagentes em si. O exemplo a seguir irá explicar adicionalmente o cálculo. no Exemplo I, Formulação 1 a seguir, um artigo de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado por reagir 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano e um equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W). O peso equivalente do 1,4-butanodiol é 45, o peso equivalente do trimetilolpropano é 44,7 (corrigido para impurezas) e o peso equivalente do DESMODUR W é 131,2. Portanto, o peso atual dos ingredientes usado é 31,54 partes por peso de 1,4-butanodiol, 13,2 partes por peso de trimetilolpropano e 131,2 partes por peso de DESMODUR W ou um peso total de reagente de 175,9 partes por peso. Um equivalente de DESMODUR W irá produzir um equivalente de ligação uretano. O peso equivalente de a ligação uretano é 59 de modo que o peso total das ligações de uretano determinado por multiplicar o peso equivalente pelo número de equivalentes será também 59. Assim, o peso total da ligação uretano, 59, dividido pelo peso total dos reagentes, 175,9, multiplicado por 100 para converter em porcentagens proporciona uma porcentagem por peso de ligação uretano de 33,49 por cento por peso.

[0934] Em um modo análogo, a porcentagem em peso de estruturas cíclicas (Wc) (como por exemplo ciclohexila) pode ser calculada. No Exemplo I, Formulação 1, o único material que contribui com porções ciclohexila é o DESMODUR W. Um equivalente de DESMODUR W produziria um equivalente da porção ciclohexila que tem um peso equivalente a 81. Assim, o peso total da porção ciclohexila seria igual a 81 e isso dividido pelo peso total dos reagentes ou 175,9 produziria um Wc de 46%. Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da presente invenção podem ter um conteúdo cíclico de cerca de 10 a cerca de 80 por cento em peso, cerca de 20 a cerca de 70 por cento em peso, cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, ou cerca de 30 a cerca de 60 por cento em peso.

[0935] Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos ou poli(ureiauretano)s resultantes da presente invenção quando curados podem ser sólidos, e essencialmente transparentes. Em algumas modalidades não limitantes, o poliuretano pode ser parcialmente curado ou totalmente curado de modo que essencialmente nenhuma reação adicional ocorra.

[0936] Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção em geral têm um número de peso molecular médio, como estimado a partir de medições de viscosidade inerente, de pelo menos cerca de 20,000 gramas/mole, ou que varia a partir de cerca de 20,000 a cerca de 1,000,000 gramas/mole, ou que varia a partir de cerca de 20,000 a cerca de 800,000 gramas/mole. Os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção em geral têm um peso molecular médio por reticulação de pelo menos cerca de 500 gramas por mole, em algumas modalidades que varia a partir de cerca de 500 e cerca de 15,000 gramas/mole, ou que varia a partir de cerca de 1800 e cerca de 15,000 gramas/mole. Os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção em geral têm uma densidade de reticulação de pelo menos cerca de 11,000 gramas por mole.

[0937] Em algumas modalidades não limitantes, o(s) poliuretano (s) e poli(ureiauretano)s da presente invenção quando curados podem ter baixa densidade. Em algumas modalidades não limitantes, a densidade pode ser a partir de pelo menos 0,9 a menos do que 1,25 gramas/cm<sup>3</sup>, ou a partir de pelo menos 1,0 a menos do que 1,45 gramas/cm<sup>3</sup>, ou a partir de 1,08 a 1,37 gramas/cm<sup>3</sup>, ou a partir de 1,08 a 1,13. Em algumas modalidades não limitantes, a densidade de poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ser menos do que LEXAN (densidade cerca de 1,21 g/cm<sup>3</sup>) e acrílico estirado convencional (densidade cerca de 1,18 g/cm<sup>3</sup>). A densidade pode ser medida usando um Instrumento DensiTECH fabricado por Tech Pro, Incorporated. Em algumas modalidades não limitantes, a densidade é medida de acordo com ASTM D 792-00.

[0938] Também, alguns poliuretanos e poli(ureiauretano)s opticamente claros com aquecimento podem exibir uma temperatura exotérmica baixa a

cerca de -70 °C (análise térmica diferencial pode ser determinada usando um analisador térmico duPont 900), e cerca de 11 °C, indicando que os polímeros são em geral amorfos.

[0939] Em algumas modalidades não limitantes, os pontos de amolecimento de cerca de 65 °C a cerca de 200 °C, pontos de fusão de cerca de 80 °C a cerca de 220 °C, e temperaturas de decomposição de cerca de 280 °C a cerca de 330 °C sob atmosfera de nitrogênio são típicas.

[0940] Os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ser usados para formar artigos tendo boa resistência a impacto ou flexibilidade, alta resistência a impacto, alta resistência à tensão, resistência a distorção por calor, resistência a deflexão sob pressão, boa dureza, elevado Módulo de Young, alto fator K, boa resistência do solvente, boa clareza ou transparência, alta transmitância de luz, baixa turbidez, boa resistência à intempéries, boa absorção de energia, boa estabilidade em umidade, boa estabilidade em luz ultravioleta, e/ou boa resistência a balística.

[0941] Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ser usados para formar artigos tendo uma resistência de Impacto de Gardner de pelo menos cerca de 100 polegada-libra, ou pelo menos cerca de 200 polegada-libra, ou pelo menos cerca de 400 polegada-libra (45 Joules), ou pelo menos cerca de 500 polegada-libra ou pelo menos cerca de 600 polegada-libra, de acordo com ASTM-D 5420-04. Exemplos não limitantes de métodos adequados e equipamento para medir a resistência à impacto e a resistência à impacto são discutidos em detalhes acima.

[0942] Em algumas modalidades, a distorção por calor temperatura de artigos curados da presente invenção pode ser pelo menos cerca de 88 °C (190°F) ou acima cerca de 93 °C (200°F), como determinado de acordo com ASTM-D-648.

[0943] A dureza dos poliuretanos e poli(ureiauretanos) pode ser determinada por dureza Shore e, assim sendo, em algumas modalidades os artigos da presente invenção têm uma dureza Shore D a temperatura ambiente (25 °C) usando um durômetro Shore D de pelo menos cerca de 75 ou pelo menos cerca de 80.

[0944] A resistência à tensão em rendimento ou ruptura pode ser medida de acordo com a norma ASTM-D 638-03. Em algumas modalidades não limitantes, a resistência à tensão em rendimento é de pelo menos cerca de 6,800 libra/polegada<sup>2</sup> (47 MPa) de acordo com ASTM-D 638-03, ou cerca de 6,800 a cerca de 20.000 libra/polegada<sup>2</sup> (cerca de 47 a cerca de 138 MPa) ou cerca de 12,000 a cerca de 20.000 libra/polegada<sup>2</sup> (cerca de 83 a cerca de 138 MPa).

[0945] O módulo de Young pode ser medido de acordo com ASTM-D 638-03. Em algumas modalidades não limitantes, o Módulo de Young é pelo menos cerca de 215,000 libra/polegada<sup>2</sup> (cerca de 1482 MPa), ou cerca de 215,000 (cerca de 1482 MPa) a cerca de 600,000 libra/polegada<sup>2</sup> (cerca de 4137 MPa), ou cerca de 350,000 (cerca de 2413 MPa) a cerca de 600,000 libra/polegada<sup>2</sup> (cerca de 4137 MPa). Para aplicações de janela de cabine de avião comercial, quando a pressão da cabine é de 10 psi (0,07 MPa) ou mais que a pressão externa, as janelas da cabine podem se desviar para a corrente de ar, aumentando assim o ruído e diminuindo a eficiência do combustível. Valores mais altos do módulo de Young indicam rigidez aumentada e menor tendência para a janela desviar para a corrente de ar. Em algumas modalidades não limitantes para aplicações de janelas de aeronaves, os valores do Módulo de Young podem ser de pelo menos cerca de 350.000 (cerca de 2413 MPa). Em aplicações típicas de balística, as camadas externas são de vidro, o que é difícil o suficiente para deformar uma bala, espalhando a tensão do impacto por uma grande área antes que penetre nas camadas subjacentes. Uma poli (ureiauretano) preparada de acordo com o Exemplo A, Formulação 125, de acordo com a presente invenção, com uma espessura de cerca de 0,125 polegadas (0,3 cm) achatou uma bala de 9 mm disparada a 1350 pés/s (411 metros/segundo) a partir de uma distância de 6,1 m (20 pés). Embora a tela tenha se quebrado em duas áreas rachadas, não se estilhaçou sobre uma grande área como o vidro, o que proporcionaria maior visibilidade para um ocupante escapar do ataque a um veículo.

[0946] O fator K é uma medida da propagação de rachaduras. A propagação de rachaduras pode ser medida de acordo com o Departamento de Defesa dos EUA MIL-PRF-25690B (29 de janeiro de 1993). Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da presente invenção têm uma resistência de propagação de rachaduras no Fator K de pelo menos cerca de 1000 libra/polegada<sup>3/2</sup> (1,098,800 N/m<sup>3/2</sup>), ou cerca de 1000 libra/polegada<sup>3/2</sup> (1,098,800 N/m<sup>3/2</sup>) a cerca de 4000 libra/polegada<sup>3/2</sup> (4,395,200 N/m<sup>3/2</sup>), ou cerca de 2000 libra/polegada<sup>3/2</sup> (2,197,600 N/m<sup>3/2</sup>) a cerca de 4000 libra/polegada<sup>3/2</sup> (4,395,200 N/m<sup>3/2</sup>).

[0947] As composições adequadas para uso em pára-brisas de automóveis atendem aos requisitos padrão de transmissão de luz mínima de 70% ou 86,5% ou mais (Iluminante A. Lâmpada de tungstênio 2,840 ° K) e neblina inferior a 2% (CÓDIGO ANSI Z-26.1, 1966, Teste 18). A porcentagem de transmissão de luz e a porcentagem de turbidez podem ser medidas por um medidor de turbidez de esfera giratória Hunter, de acordo com a norma ASTM E903-82.

[0948] Os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da presente invenção podem ter características climáticas excepcionais, conforme medido pela estabilidade da luz UV e estabilidade hidrolítica. A exposição ao Fade-O-Meter® pode ser conduzida de acordo com a ASTM G-25-70, Método A, usando um Fade-O-Meter, tipo FDA-R, número de série F02951, fabricado pela Atlas Electric Devices Co., Chicago, Illinois. A fonte de luz pode ser uma lâmpada de arco de carbono fechada em um globo de sílica fundida. A temperatura de operação do Fade-O-Meter (painel preto) pode ser de 60 °C (140 °F) e o instrumento operado sem água na unidade de atomização. Os tamanhos das amostras são 2 1/2 polegadas por 6 polegadas por 1/8 polegadas (6,35 cm por 15,24 cm por 0,32 cm). A exposição ao Weather-O-Meter® pode ser realizada de acordo com a ASTM D-1499-64, usando um Weather-O-Meter, tipo DMC, número de série WO-1305. O tipo de fonte de luz pode ser uma lâmpada de arco de carbono dupla, envolvida em um globo de sílica fundida. A temperatura operacional do painel preto pode ser de 60 °C (140 °F). O spray de água é água desionizada a uma temperatura de cerca de 21 °C (70 °F). O número

e o tipo de bicos de pulverização de água utilizados são quatro bicos nº 50. Como alternativa, a resistência a UV pode ser determinada usando QUV a 1000 horas, de acordo com a norma ASTM G-53.

[0949] A resistência à abrasão pode ser medida usando uma Máquina de Abrasão de Taber com uma roda de abrasão CS-10F com 500 gramas de peso, para um tamanho de amostra de 3 polegadas por 3 polegadas por 1/8 de polegada (7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm) de acordo com ASTM D 1044-99. Em algumas modalidades não limitantes, 100 ciclos de Taber podem resultar em 30% de turbidez para acrílico esticado e de 5% a 40%, ou de 10% a 15% ou menos de cerca de 5% para os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da presente invenção.

[0950] Os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da presente invenção podem ter boa resistência à fadiga por solventes e ácidos. A resistência à fissura pode ser medida de acordo com o Departamento de Defesa dos EUA MIL-PRF-25690B (29 de janeiro de 1993). Exemplos não limitantes de solventes e ácidos para o teste de fadiga por tensão incluem metanol, isopropanol, etileno glicol, propileno glicol, acetato de etila, acetona, tolueno, acetato de isobutila, Skydrol (fluido hidráulico), combustível de aviação como JP-4 e solução aquosa a 75% de ácido sulfúrico. Em algumas modalidades não limitantes, os artigos não revestidos preparados a partir de poliuretanos e poli (ureiauretano)s da presente invenção têm uma resistência à fadiga por tensão em solvente orgânico e solução aquosa a 75% em peso de ácido sulfúrico de pelo menos cerca de 1000 psi (6,9 MPa) ) tensão de tração, ou cerca de 1000 psi (6,9 MPa) a cerca de 4000 psi (27,6 MPa) ou cerca de 2000 psi (13,8 MPa) a cerca de 4000 psi (27,6 MPa). Em algumas modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção, quando não revestidos, podem suportar 75% de ácido sulfúrico por até trinta dias ou qualquer solvente orgânico entre 1000 psi (6,9 MPa) e 4000 psi (27,6 MPa) ) tensão de membrana.

[0951] Em algumas modalidades não limitativas, os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da presente invenção, quando polimerizados, podem produzir um

polimerizado com um índice de refração de pelo menos 1,55, ou pelo menos 1,56, ou pelo menos 1,56, ou pelo menos 1,57, ou pelo menos 1,58, ou pelo menos 1,59, ou pelo menos 1,60, ou pelo menos 1,62, ou pelo menos 1,65. Em outras modalidades não limitantes, os poli (ureiauretano)s da presente invenção, quando polimerizados, podem produzir um polimerizado com um número de Abbe de pelo menos 32, ou pelo menos 35, ou pelo menos 38, ou pelo menos 39, ou pelo menos 40, ou pelo menos 44, ou pelo menos 59, ou possuindo um número de Abbe igual a 59. O índice de refração e o número de Abbe podem ser determinados por métodos conhecidos na técnica, como o Método Americano de Teste Padrão (ASTM) Número D 542-00. Além disso, o índice de refração e o número de Abbe podem ser determinados usando vários instrumentos conhecidos. Em uma modalidade não limitante da presente invenção, o índice de refração e o número de Abbe podem ser medidos de acordo com ASTM D 542-00 com as seguintes exceções: (i) testar uma a duas amostras/espécime em vez do mínimo de três amostras especificado na Seção 7,3; e (ii) testar as amostras não condicionadas em vez de condicionar as amostras/espécime antes do teste, conforme especificado na Seção 8,1. Além disso, em uma modalidade não limitante, um Refratômetro Digital Abbe de comprimento de onda múltiplo modelo DR-M2 pode ser usado para medir o índice de refração e o número de Abbe das amostras/espécimes.

[0952] Artigos sólidos que podem ser preparados usando os poliuretanos ou poli(ureiauretanos) da presente invenção incluem mas não são limitados a artigos ou lentes óticas, artigos ou lentes fotocromicos, janelas, transparências, como janelas geralmente transparentes, pára-brisas, luzes laterais e luzes de fundo, transparências de aeronaves ou aviões, artigos resistentes a balística, componentes de moinhos de vento, como pás e vidraças.

[0953] Em algumas modalidades não limitantes, o material de substrato polimérico, incluindo a composição de revestimento aplicada ao mesmo, pode ser na forma de elementos óticos tais como janelas, lentes oftálmicas planas e de correção de visão, superfícies de visualização externa de monitores de cristal líquido, tubos de raios

catódicos, por exemplo, tubos de exibição de vídeo para televisões e computadores, filmes poliméricos claros, transparências, por exemplo, pára-brisas, transparências de aeronaves, folhas de plástico, etc.

[0954] Os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção são desejáveis para uma grande variedade de usos. Os mesmos são particularmente úteis como material para vidros de janelas de vidro de segurança de aeronaves. Além da vidraça da aeronave, os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da invenção em forma de folha podem ser usados em aplicações arquitetônicas e podem ser tingidos ou opacos por pigmentação, se desejado. Em tais aplicações, os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da invenção podem estar em forma de folha e podem ser utilizados sozinhos ou laminados com outros materiais, como discutido acima. As camadas no composto podem ter valores iguais ou diferentes de módulo, conforme desejado. Além disso, em algumas modalidades, os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da invenção podem ser usados para lentes óticas, uma vez que podem ser óticamente claras, não afetadas pela exposição à luz ultravioleta e à umidade e resistentes à abrasão.

[0955] Em outras modalidades não limitantes, os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ser usados como substratos de baixa expansão térmica para deposição de filmes condutores para aplicações eletrocromáticas, filmes absorventes de microondas ou filmes de baixa resistência. Em outras modalidades não limitantes, um substrato acrílico esticado pode ser revestido com um copolímero de acrilato de cianoetila/acrílico e ainda revestido com os poliuretanos e poli (ureiauretano)s da presente invenção.

[0956] Os poliuretanos e poli(ureiauretano)s da presente invenção podem ser usados em forma de folha e podem variar em espessura a partir de cerca de 2 a 500 mils, embora folhas relativamente mais delgadas ou mais espessas possam ser usadas, dependendo da aplicação. Para uso em aeronave, em algumas modalidades a espessura pode variar entre 0,32 cm a 1,27 cm (1/8 polegada e 1/2 polegada).

[0957] Em algumas modalidades não limitantes, uma janela de automóvel pode ser preparada a partir de uma resina de policarbonato termoplástica, tal como a vendida sob a marca comercial LEXAN, com a composição de revestimento da presente invenção aplicada como uma camada climática no lado externo da janela para aumentar a resistência à intempéries da janela. Alternativamente, uma janela de automóvel pode ser preparada como um laminado de vidro/LEXAN, com o vidro como camada externa e a composição de revestimento da presente invenção aplicada como uma camada no lado interno do laminado.

[0958] A composição de revestimento da presente invenção pode ser aplicada a uma superfície do substrato usando quaisquer procedimentos de revestimento conhecidos. De modo desejável, a composição de revestimento é revestida por fluxo sobre a superfície do substrato por um sistema automatizado de revestimento de fluxo, no qual a tensão superficial do líquido puxa uma folha coerente de líquido através da superfície do substrato, à medida que o dispositivo mecânico de revestimento de fluxo atravessa a folha de substrato. Um dispositivo de revestimento de fluxo automático geralmente consiste em um braço articulado que mantém um bico conectado a um pote de pressão onde a solução de resina é mantida. O braço corre em uma pista acima da folha a ser revestida. A taxa de fluxo do líquido é ajustada usando o pote de pressão. A taxa de rotação do braço articulado é ajustada usando um potenciômetro. A distância do bico da folha é otimizada e mantida constante, através do braço articulado. Isso é particularmente importante para folhas curvas. A espessura do revestimento é determinada pela viscosidade inicial da solução de resina e pela taxa de evaporação do solvente. A taxa de evaporação é controlada principalmente pela escolha do solvente e pelo fluxo de ar em pés cúbicos/minuto na cabine de revestimento ventilada. Alternativamente, as composições de revestimento podem ser preparadas e fundidas em um molde apropriado para formar uma estrutura desejada, que pode ser aplicada como uma camada a um substrato adequado, como por meio de um processo de laminação, ou pode ser usada como uma estrutura monolítica.

[0959] A composição de revestimento em geral pode ser aplicada a um substrato por si como um único revestimento transparente ou pigmentado, ou como revestimento de base pigmentado e/ou acabamento transparente em um revestimento composto de cor mais clara, como é conhecido por aqueles versados na técnica. Em algumas modalidades, o revestimento pode ser aplicado antes que os grupos isocianato e hidroxila sejam totalmente reagidos, por exemplo, pulverizando os componentes isocianato e hidroxila separadamente através de um bico de mistura para aplicar o revestimento ao substrato. Alternativamente, o revestimento pode ser parcialmente curado em um forno e depois submetido a um ambiente de alta umidade, como alta umidade ou pulverização de água, para reagir e curar ainda mais o revestimento. Se desejado, a composição de revestimento pode conter materiais adicionais bem conhecidos na técnica de revestimentos de superfície formulados, tais como tensoativos, agentes de controle de fluxo, agentes tixotrópicos, agentes de enchimento, agentes antigásicos, cossolventes orgânicos, catalisadores e outros auxiliares habituais. Os referidos materiais podem constituir até 40% em peso do peso total da composição de revestimento.

[0960] Como acima mencionado, embora as composições curadas possam ser formadas a partir de composições de revestimento líquidas, as mesmas também podem ser formadas a partir de composições de revestimento formuladas como composições de revestimento em pó.

[0961] Em outra modalidade não limitante, as composições curadas da presente invenção também podem ser úteis como revestimentos decorativos ou de proteção para substratos (elastoméricos) de plástico pigmentado ou substratos plásticos de molde-em-cor ("MIC"). Nas referidas aplicações, as composições podem ser aplicadas diretamente ao substrato plástico ou incluídas na matriz de modelagem. Opcionalmente, um promotor de adesão pode ser primeiro aplicado diretamente ao substrato plástico ou elastomérico e a composição aplicada como um revestimento superior sobre a mesma.

[0962] Em outra modalidade não limitante, as composições da presente invenção também podem ser úteis como uma camada de blindagem de

fragmentação, uma camada de revestimento anti-lacerativo ou uma camada de revestimento resistente a intrusão para vidro ou outros substratos.

[0963] Em uma modalidade não limitante, o poliuretano polimerizado da presente invenção pode ser usado para preparar artigos fotocromicos. Em uma modalidade adicional, o polimerizado pode ser transparente à parte do espectro eletromagnético que ativa a (s) substância (s) fotocromica (s), ou seja, aquele comprimento de onda da luz ultravioleta (UV) que produz a forma colorida ou aberta da substância fotocromica e a porção do espectro visível que inclui o comprimento de onda máximo de absorção da substância fotocromica em sua forma ativada por UV, ou seja, a forma aberta.

[0964] Os compostos fotocromicos exibem uma mudança reversível na cor quando expostos à radiação luminosa envolvendo raios ultravioleta, como a radiação ultravioleta na luz solar ou a luz de uma lâmpada de mercúrio. Várias classes de compostos fotocromicos foram sintetizadas e sugeridas para uso em aplicações nas quais é desejada uma mudança ou escurecimento reversível da cor induzida pela luz solar. As classes mais amplamente descritas de compostos fotocromicos são as oxazinas, piranos e fulgidas.

[0965] O mecanismo geral responsável pela mudança reversível na cor, isto é, uma mudança no espectro de absorção na faixa visível da luz (400-700 nm), exibido por diferentes tipos de compostos fotocromicos, foi descrito e categorizado. Veja John C. Crano, "Chromogenic Materials (Photochromic)", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Quarta Edição, 1993, pp. 321-332. O mecanismo geral para as classes mais comuns de compostos fotocromicos, por exemplo, indolino espiropiranos e indolino espirooxazinas, envolve um mecanismo eletrocíclico. Quando expostos à radiação de ativação, os referidos compostos se transformam de um composto de anel fechado incolor em uma espécie de anel aberto colorido. Em contraste, a forma colorida dos compostos fotocromicos de fulgida é produzida por um mecanismo eletrocíclico que envolve a transformação de uma forma de anel aberto incolor em uma forma de anel fechado colorido.

[0966] Uma grande variedade de substâncias fotocromicas pode ser usada na presente invenção. Em uma modalidade não limitante, podem ser utilizados compostos fotocromicos ou substâncias orgânicas. Em modalidades alternativas não limitantes, a substância fotocromica pode ser incorporada, por exemplo, dissolvida, dispersa ou difundida no polimerizado, ou aplicada como um revestimento ao mesmo.

[0967] Em uma modalidade não limitante, a substância fotocromica orgânica pode ter uma absorção ativada máxima dentro da faixa visível superior a 590 nanômetros. Em uma outra modalidade não limitante, a absorção máxima ativada dentro da faixa visível pode ser de pelo menos 590 a 700 nanômetros. Os referidos materiais podem exibir uma cor azul, verde-azulado ou roxo-azulado quando expostos à luz ultravioleta em um solvente ou matriz apropriada. Exemplos não limitantes das referidas substâncias que são úteis na presente invenção incluem, mas não estão limitados a espiro (indolina) naftoxazinas e espiro (indolina) benzoxazinas. As referidas e outras substâncias fotocromicas adequadas são descritas nas Patentes U.S. Nos. 3,562,172; 3,578,602; 4,215.010; 4,342,668; 5,405.958; 4,637,698; 4,931.219; 4,816,584; 4,880.667; 4,818,096.

[0968] Em outra modalidade não limitante, as substâncias fotocromicas orgânicas podem ter pelo menos uma absorção máxima dentro da faixa visível que varia de 400 a menos de 500 nanômetros. Em Numa outra modalidade não limitante, a substância pode ter dois máximos de absorção dentro desta faixa visível. Os referidos materiais podem exibir uma cor amarelo-laranja quando expostos à luz ultravioleta em um solvente ou matriz apropriada. Exemplos não limitantes dos referidos materiais podem incluir determinados cromenos, tais como mas não limitados a benzopiranos e naftopiranos. Muitos dos referidos cromenos estão descritos nas Patentes U.S. Nos. 3,567,605; 4,826,977; 5.066,818; 4,826,977; 5.066,818; 5,466,398; 5,384,077; 5,238,931; e 5,274,132.

[0969] Em outra modalidade não limitante, a substância fotocromica pode ter uma absorção máxima dentro da faixa visível que varia de 400 a 500 nanômetros e uma absorção máxima dentro da faixa visível que varia de 500 a 700 nanômetros. Os

referidos materiais podem exibir cores que variam de amarelo/marrom a roxo/cinza quando expostos à luz ultravioleta em um solvente ou matriz apropriado. Exemplos não limitantes das referidas substâncias podem incluir determinados compostos benzopiranos com substituintes na posição 2 do anel pirano e um anel heterocíclico substituído ou não substituído, como um anel benzotieno ou benzofurano fundido à porção benzeno do benzopirano. Outros exemplos não limitantes dos referidos materiais são descritos na Patente U.S. No. 5,429,774.

[0970] Em algumas modalidades não limitantes, a substância fotocromica para uso na presente invenção podem incluir ditizonatos de organo-metal fotocromicos, tais como, mas não limitados a arilhidrazidatos (arilazo)-tiofórmicos, tais como, mas não limitados a ditizonatos de mercúrio que são descritos, por exemplo, na Patente US No. 3,361,706. Fulgidas e fulgimidas, tais como, sem limitação, 3-furil e 3-tienil-fulgidas e fulgimidas que são descritas na Patente US No. 4,931.220 na coluna 20, linha 5 a coluna 21, linha 38, podem ser usadas na presente invenção . As partes relevantes das patentes acima descritas são aqui incorporadas por referência.

[0971] Em outras modalidades não limitantes, os artigos fotocromicos da presente invenção podem incluir uma substância fotocromica ou uma mistura de mais do que uma substância fotocromica. Em outras modalidades não limitantes, várias misturas de substâncias fotocromicas podem ser usadas para alcançar as cores ativadas tais como um cinza quase neutro ou marrom.

[0972] A quantidade de substância fotocromica empregada pode variar. Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de substância fotocromica e a relação de substâncias (por exemplo, quando misturas são usadas) pode ser de modo que o polimerizado ao qual a substância é aplicada, ou no qual ela é incorporada, exibe a desejada cor resultante, por exemplo, uma cor substancialmente neutra tal como tonalidades de cinza ou marrom quando ativados com luz solar não filtrada, isto é, o mais próximo possível de uma cor neutra, dadas as cores das substâncias fotocromicas ativadas. Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de substância

fotocrômica usada pode depender da intensidade da cor das espécies ativadas e da cor final desejada.

[0973] Em algumas modalidades não limitantes, a substância fotocrômica pode ser aplicada a ou incorporada no polimerizado por vários métodos conhecidos na técnica. Em uma modalidade não limitante, a substância fotocrômica pode ser dissolvida ou dispersada dentro do polimerizado. Em outras modalidades não limitantes, a substância fotocrômica pode ser embebida dentro do polimerizado por métodos conhecidos na técnica. O termo "embebição" ou "embeber" inclui permeação da substância fotocrômica sozinha no polimerizado, absorção de transferência assistida por solvente da substância fotocrômica em um polímero poroso, transferência de fase de vapor e outros mecanismos de transferência. Em uma modalidade não limitante, o método de absorção pode incluir o revestimento do artigo fotocrômico com a substância fotocrômica; aquecer a superfície do artigo fotocrômico; e remover o revestimento residual da superfície do artigo fotocrômico. Em modalidades alternativas não limitantes, o processo de embebição pode incluir a imersão do polimerizado em uma solução quente da substância fotocrômica ou por transferência térmica.

[0974] Em algumas modalidades não limitantes, a substância fotocrômica pode ser uma camada separada entre camadas adjacentes do polimerizado, por exemplo, como uma parte de um filme de polímero; ou a substância fotocrômica pode ser aplicada como um revestimento ou como parte de um revestimento disposto na superfície do polimerizado.

[0975] A quantidade de substância fotocrômica ou da composição contendo a mesma aplicada a ou incorporada dentro do polimerizado pode variar. Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade pode ser de modo que um efeito fotocrômico discernível a olho nu com a ativação é produzido. A referida quantidade pode ser descrita em geral como uma quantidade fotocrômica. Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade usada pode depender da intensidade de cor desejada com a irradiação da mesma e o método usado para incorporar ou aplicar a substância

fotocrômica. Em geral, quanto mais substância fotocrômica aplicada ou incorporada, maior a intensidade da cor. Em algumas modalidades não limitantes, a quantidade de substância fotocrômica incorporada em ou aplicada sobre um polimerizado ótico fotocrômico pode ser a partir de 0,15 a 0,35 miligramas por centímetro quadrado de superfície na qual a substância fotocrômica é incorporada ou aplicada.

[0976] Em outra modalidade, a substância fotocrômica pode ser adicionada ao poliuretano antes de polimerizar e/ou cura por fundição do material. Na referida modalidade, a substância fotocrômica usada pode ser escolhida de modo que seja resistente a interações potencialmente adversas, por exemplo, com o isocianato presente. As referidas interações adversas podem resultar na desativação da substância fotocrômica, por exemplo, prendendo as mesmas de forma aberta ou fechada.

[0977] Exemplos não limitantes adicionais de substâncias fotocrômicas adequadas para uso na presente invenção podem incluir pigmentos fotocrômicos e substâncias orgânicas fotocrômicas encapsuladas em óxidos de metal tais como os descritos nas Patentes US Nos. 4,166,043 e 4,367,170; substâncias orgânicas fotocrômicas encapsuladas em um polimerizado orgânico tais como os descritos na Patente US No. 4,931.220.

[0978] A presente invenção será adicionalmente descrita por referência aos exemplos a seguir. A não ser que de outro modo indicado, todas as partes e porcentagens são por peso.

[0979] EXEMPLOS

[0980] As propriedades físicas determinadas abaixo foram medidas como a seguir:

[0981] A Transmitância de luz (%) foi medida de acordo com ASTM E903-82;

[0982] O Índice de amarelecimento foi medido de acordo com ASTM D 1925-70;

[0983] O índice de refração foi medido em um refratômetro Abbe de comprimento de onda múltiplo, modelo DR-M2, fabricado pela ATAGO Co., Ltd .; o índice de refração de líquidos foi medido de acordo com ASTM-D 1218; e o índice de refração dos sólidos foi medido de acordo com ASTM-D 542;

[0984] A Densidade (gramas/cm<sup>3</sup>) de sólidos foi medida de acordo com ASTM-D 792-00;

[0985] A abrasão de Taber (% de turbidez) foi medida por até 100 ciclos usando uma Máquina de Abrasão de Taber com uma roda de abrasão CS-10F com 500 gramas de peso, para um tamanho de amostra de 3 polegadas por 3 polegadas por 1/8 de polegada (7,62 cm por 7,62 cm 0,32 cm) de acordo com ASTM D 1044-99;

[0986] A abrasão Bayer (% de turbidez) foi medida de acordo com ASTM F 735-94 (Reaprovada 2001);

[0987] A resistência à propagação de trinca do fator K foi medida de acordo com o Departamento de Defesa dos EUA MIL-PRF-25690B (29 de janeiro de 1993).

[0988] A resistência à tensão em rendimento, o alongamento percentual em rendimento e o Módulo de Young foram medidos a cerca de 25 ° C, de acordo com ASTM-D 638-03;

[0989] A Resistência a Impacto de Gardner foi medida de acordo com ASTM-D 5420-04;

[0990] A resistência à impacto Multiaxial Dynatup foi medida de acordo com ASTM-D 3763-02;

[0991] A Dureza Shore D foi medida de acordo com um durômetro Shore D;

[0992] O teste QUV-B foi conduzido por 333 horas ou 1000 horas (conforme especificado) de acordo com ASTM G-53;

[0993] A Temperatura de transição de vidro (T<sub>g</sub>) foi medida usando Análise Mecânica Dinâmica; e

[0994] O Coeficiente Linear de Expansão Térmica foi medido usando um analisador duPont Thermomechanical (TMA) de acordo com ASTM E 228-95.

[0995] As abreviações a seguir foram usadas aqui:

[0996] CHDM: 1,4-ciclohexano dimetanol;

[0997] Des N 3400: 60% de dímero de diisocianato de hexametileno e 40% de trímero de diisocianato de hexametileno oferecidos no comércio pela Bayer;

[0998] Des W ou DESMODUR W: 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) oferecido no comércio pela Bayer;

[0999] MDI: Metileno difenil 4,4'-diisocianato;

[01000] PDO: 1,5-pentanodiol;

[01001] Policaprolactona diol: policaprolactona diol Tone 0210 tendo um peso molecular de 1000 g/mol oferecido no comércio pela Solvay;

[01002] Policarbonato diol 1: KM-10-1733 policarbonato diol preparado a partir de hexanodiol tendo um peso molecular de 1000 g/mol oferecido no comércio pela Stahl (também conhecido como PC-1733);

[01003] Policarbonato diol 2: KM10-1667 policarbonato diol preparado a partir de hexanodiol tendo um peso molecular de 1000 g/mol oferecido no comércio pela Stahl;

[01004] TMDI: diisocianato de trimetilhexametileno;

[01005] TMP: trimetilolpropano; e

[01006] TMXDI: diisocianato de meta-tetrametilxilileno.

[01007] Exemplo A

[01008] Poliuretanos e poli(ureiauretano)s de Formulações 1 a 133 foram preparados a partir dos componentes em quantidades listadas nas Tabelas 1-18.

[01009] Os poliuretanos (formulações não incluindo água) foram preparados em um recipiente de vidro sob manta de nitrogênio com agitação. O poliisocianato foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 100 °C antes da adição dos

outros componentes. A mistura foi aquecida a uma temperatura de cerca de 110 °C durante cerca de 10 minutos e mantida a esta temperatura durante cerca de 30 minutos.

[01010] O(s) poli(ureiauretano)s (formulações incluindo água) também foram preparados em um recipiente de vidro sob manta de nitrogênio com agitação. O poliisocianato foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 60 °C.

[01011] Para as Formulações 123-127, 131, 132 e 133, a água foi adicionada ao poliisocianato e a temperatura foi mantida por cerca de 30 minutos para formar um pré-polímero de ureia funcional de isocianato. Os outros componentes foram adicionados e a mistura foi aquecida a uma temperatura de cerca de 90 °C por cerca de 10 minutos e mantida na referida temperatura por cerca de 30 minutos.

[01012] Para as Formulações 128-130, cerca de 0,15 equivalentes de trimetilolpropano foi adicionado ao poliisocianato e a temperatura foi mantida por cerca de 120 minutos para formar um pré-polímero de ureiauretano funcional de isocianato. Os outros componentes foram adicionados e a mistura foi aquecida a uma temperatura de cerca de 110 °C por cerca de 120 minutos e mantida na referida temperatura por cerca de quatro horas.

[01013] Cada uma das misturas de poliuretano e poli(ureiauretano) foi desgaseificada para remover dióxido de carbono e fundida em uma célula de fundição de 30,5 cm x 33 cm x 0,3 cm (12" x 13" x 0,125") que foi pré-aquecida a uma temperatura de cerca de 121 °C. A célula preenchida foi então curada em um forno por um período de cerca de 48 horas a cerca de 121 °C.

[01014] Tabela 1

Formulação No,	Poliisocianato		Poliol ramificado		Diol		Teor de Uretano (% peso)	Teor cíclico (% peso)	Peso molecular por Reticulação (g/mole)	Teor de segmento rígido (% peso)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
1	Des W	1,00	TM P	0,3	1,4-butanodiol	0,7	33,49	45,98	1762	70,00

2	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,7	32,59	44,7 4	1810	71,00
3	Des W	1,00	TM P	0,6	1,5- pentanodiol	0,4	32,99	45,2 9	1788	41,00
4	Des W	1,00	TM P	0,3	1,6- hexanodiol	0,7	31,73	43,5 6	1860	71,00
5	Des W	1,00	TM P	0,3	Xileno glicol	0,35	30,41	76,0 0	1940	71,00
					CHDM	0,35				
6	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,35	31,37	58,0 0	1881	72,00
					CHDM	0,35				
7	Des W	1,00	TM P	0,3	1,6- hexanodiol	0,35	30,97	57,3 4	1905	72,00
					CHDM	0,35				
8	Des W	1,00	TM P	0,3	1,8- octanodiol	0,7	30,14	41,3 7	1958	73,00
9	Des W	1,00	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,7	28,70	39,4 0	2056	74,00
10	Des W	1,00	TM P	0,3	1,8- octanodiol	0,35	29,40	40,3 6	2007	74,00
					1,10- decanodiol	0,35				
11	Des W	1,00	TM P	0,8	CHDM	0,2	32,53	53,6 0	1814	22,00
12	Des W	1,00	TM P	0,3	CHDM	0,7	30,24	70,5 0	1951	73,00
13	Des W	1,00	TM P	0,8	1,5- pentanodiol	0,2	33,26	45,6 7	1774	21,00
14	Des W	1,00	TM P	0,3	1,7- heptanodiol	0,7	30,91	42,4 4	1909	72,00
15	Des W	1,00	TM P	0,3	1,9- nonanodiol	0,7	29,40	40,3 6	2007	73,00
16	Des W	1,00	TM P	0,3	1,12- dodecanodi ol	0,7	27,39	37,6 0	2154	75,60
17	Des W	1,00	TM P	0,6	1,10- decanodiol	0,4	30,59	42,0 0	1929	45,00
18	Des W	1,00	TM P	0,4	1,10- decanodiol	0,4	29,75	40,8 4	1983	45,00
					CHDM	0,2				

19	Des W	1,00	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,65	26,52	36,4 0	2225	63,00
					Policarbon ato diol 1	0,05				
20	TM DI	1,00	TM P	0,3	CHDM	0,7	34,91	47,9 2	1690	73,00

[01015] Tabela 2

Formulaç ão No,	Poliisocianato		Poliol ramificado		Diol		Teor de ureta no (% peso)	Teor cíclic o (% peso )	Peso molecular por Reticulaç ão (g/mole)	Teor de segmen to rígido (% peso)
	Tipo	Equivalent es	Tip o	Equivalent es	Tipo	Equivalent es				
21	Des W	1,00	TM P	0,3	1,4-butanodiol	0,6	27,54	37,8 1	2142	49,00
					Policarbonato diol 1	0,1				
22	Des W	1,00	TM P	0,3	Isopropilideno díciclohexanol	0,7	25,79	35,4 1	2287	77,00
23	Des W	1,00	TM P	0,4	1,10- decanodiol	0,5	25,08	34,4 4	2352	46,00
					Policarbonato diol 1	0,1				
24	Des W	1,00	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,6	24,64	33,8 3	2395	46,00
					Policarbonato diol 1	0,1				
25	Des W	1,00	TM P	0,3	1,4-butanodiol	0,5	23,38	32,1 0	2523	54,00
					Policarbonato diol 1	0,2				
26	Des W	1,00	TM P	0,4	1,10- decanodiol	0,6	29,30	40,2 3	2013	65,00
27	Des W	0,5	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,7	29,13	39,9 9	2025	
	MDI	0,5								
28	Des W	1,00	TM P	0,3	1,12- ciclododecano diol	0,7	27,48	37,7 2	2147	

29	TM DI	1,00	TM P	0,2	CHDM	0,8	34,35	47,1 6	1718	73,00
30		1,00	TM P	0,3	Decanodiol	0,45	29,34	40,2 8	2011	
			Xileno Glicol		0,25					
31	Des W	0,3	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,7	31,50	43,2 4	1873	
	TM DI	0,7								
32	Des W	0,8	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,5	27,62	37,9 2	2136	75,00
			Bis(2- hidroxietil) tereftalato		0,2					
34	Des W	0,75	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,7	28,91	39,6 9	2041	
	MDI	0,25								

[01016] Tabela 3

Formulação No,	Poliisocianato		Poliol ramificado		Diol		Teor de uretano (% peso)	Teor cíclico (% peso)	Peso molecular por Reticulação (g/mole)	Teor de segmento rígido (% peso)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
35	Des W	0,85	TM	0,3	1,10- decanodiol	0,7	28,83	39,5 8	2047	
	MDI	0,15	P							
36	TMXDI	1,00	TM P	0,3	1,4- butanodiol	0,7	35,31	48,4 7	1671	
37	Des W	1,00	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,6	28,91	39,6 9	2041	75,00
					1,4- ciclohexano dimetanol	0,1				
38	Des W	1,00	TM P	0,3	1,10- decanodiol	0,6	28,24	38,7 8	2089	74,00
					Isopropilideno	0,10				

					Diciclohexanol						
39	Des W	1,00	TM P	0,3	1,8-octanodiol	0,45	29,61	40,6 5	1993	70,00	
					1,10-decanodiol	0,25					
40	Des W	1,00	TM P	0,35	1,10-decanodiol	0,65	29,00	39,8 1	2035	74,00	
41	Des W	1,00	TM P	0,3	1,8-octanodiol	0,4	29,50	40,5 0	2000		
					1,10-decanodiol	0,30					
42	Des W	1,00	TM P	0,3	1,8-octanodiol	0,5	29,71	40,7 9	1986	73,00	
					1,10-decanodiol	0,20					
43	Des W	1,00	TM P	0,3	1,4-butanodiol	0,1	28,12	38,6 1	2098	75,00	
					1,12-dodecanodiol	0,60					
44	Des W	1,00	TM P	0,3	1,10-decanodiol	0,35	26,60	36,5 2	2218	76,00	
					Isopropilideno diciclohexanol	0,35					
45	Des N 3400	1,00			1,10-decanodiol	1,	20,93	28,7 3	2820		
46	Des N 3400	1,00			1,10-decanodiol	0,8	21,15	29,0 4	2790		
					CHDM	0,20					
47	Pré-polímero	1,00			1,4-butanodiol	0,75	13,29	18,2 4	4441		
					CHDM	0,25					

[01017] Tabela 4

	Poliisocianato	Poliol ramificado	Diol				
--	----------------	-------------------	------	--	--	--	--

Formulação No,	Tip o	Equivalent es	Tip o	Equivalent es	Tipo	Equivalent es	Teor de uretano (% peso)	Teor cíclico (% peso)	Peso molecular por Reticulação (g/mole)	Teor de segmento rígido (% peso)
48	Des W	1,00	TM P	0,3	1,4-butanodiol	0,35	33,04	45,35	1786	70,00
					1,5-pentanodiol	0,35				
49	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5-pentanodiol	0,6	32,22	44,23	1831	71,00
					1,8-octanodiol	0,10				
50	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5-pentanodiol	0,6	31,97	43,89	1845	71,00
					1,10-decanodiol	0,10				
51	Des W	1,00	TM P	0,3	1,4-butanodiol	0,2	32,84	45,09	1796	71,00
					1,5-pentanodiol	0,50				
52	Des W	1,00	TM P	0,3	1,4-butanodiol	0,5	33,23	45,62	1775	70,00
					1,5-pentanodiol	0,20				
53	Des W	1,00	TM P	0,3	1,4-butanodiol	0,6	32,99	45,29	1789	70,00
					CHDM	0,10				
54	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5-pentanodiol	0,6	32,23	44,25	1830	71,00
					CHDM	0,10				
55	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5-pentanodiol	0,5	31,88	43,77	1850	71,00
					CHDM	0,20				
56	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5-pentanodiol	0,5	30,09	41,32	1960	71,00
					Bis(2-hidroxi-etil) tereftalato	0,20				

57	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,6	31,19	42,8 2	1892	73,00
					Isopropilide no dicrolohexa no	0,10				
58	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,5	22,99	31,5 6	2566	35,00
					Policarbona to diol 1	0,2				
59	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,6	26,96	37,0 1	2188	50,00
					Policarbona to diol 1	0,1				
60	Des W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,3	26,25	36,0 4	2247	64,00
					CHDM	0,3				
					Policarbona to diol 1	0,10				
61	Des W	1,00	TM P	0,4	1,5- pentanodiol	0,1	22,55	30,9 5	2617	37,00
					CHDM	0,3				
					Policarbona to diol 1	0,20				

[01018] Tabela 5

Formulaç ão No,	Poliisocianato		Poliol ramificado		Diol		Teor de ureta no (% peso)	Teor cíclic o (% peso )	Peso molecula r por Reticulaç ão (g/mole)	Teor de segmen to rígido (% peso)
	Tipo	Equivalent es	Tip o	Equivalent es	Tipo	Equivalent es				
62	Des W	1,00	TM P	1,0	Policarbonat o diol 1	0,05	30,24	41,5 2	616	0,00
63	Des W	1,00	TM P	1,0	Policarbonat o diol 1	0,25	31,81	43,6 7	560	0,00
64	Des W	1,00	TM P	0,9	Policarbonat o diol 1	0,1	27,53	37,8 0	716	0,00

65	Des W	1,00	TM P	1,0	Polycarbonat o diol 1	0,01	32,82	45,0 6	543	0,00
66	Des W	1,00	TM P	1,00			33,54	46,0 5	1759	0,00
67	Des W	1,00	TM P	0,35	1,5- pentanodiol	0,65	32,66	44,8 3	1562	66,00
68	Des W	1,00	TM P	0,40	1,5- pentanodiol	0,6	32,72	44,9 3	1363	61,00
69	Des W	1,00	TM P	0,70	1,5- pentanodiol	0,3	33,13	45,4 8	770	31,00
70	Des W	1,00	TM P	0,65	1,5- pentanodiol	0,35	33,06	45,3 9	1785	36,00
71	Des W	1,00	TM P	0,55	1,5- pentanodiol	0,45	32,92	45,2 0	1792	46,00
72	Des W	1,00	TM P	0,50	1,5- pentanodiol	0,5	32,86	45,1 1	1796	51,00
73	Des W	1,00	TM P	0,45	1,5- pentanodiol	0,55	32,79	45,0 2	1799	56,00
74	Des W	1,00	TM P	0,70	1,10- decanodiol	0,3	31,28	42,9 4	1886	35,00
75	Des W	1,00	TM P	0,65	1,10- decanodiol	0,35	30,93	42,4 7	1907	
76	Des W	1,00	TM P	0,55	1,10- decanodiol	0,45	30,26	41,5 4	1950	51,00
77	Des W	1,00	TM P	0,50	1,10- decanodiol	0,5	29,93	41,1 0	1971	55,00
78	Des W	1,00	TM P	0,45	1,10- decanodiol	0,55	30,26	41,5 4	1950	
79	Des W	1,00	TM P	0,25	1,10- decanodiol	0,75	28,41	39,0 0	2077	79,00
80	Des W	1,00	TM P	0,20	1,10- decanodiol	0,8	28,12	38,6 0	2098	83,00
81	Des W	1,00	TM P	0,15	1,10- decanodiol	0,85	27,84	38,2 2	2119	88,00
82	Des W	1,00	TM P	0,10	1,10- decanodiol	0,9	27,56	37,8 4	2141	61,00
83	Pré- políme ro	1,00			1,4- butanodiol	1,00	20,12	27,6 2	2933	

84	Pré-polímero	1,00			1,4-butanodiol	0,75	19,66	27,00	3001	
					CHDM	0,25				
85	Des W	0,41	PE G	0,03	1,4-butanodiol	0,3565	56,78	77,95	1039	
					Policaprolactona diol	0,003				
					Pluronic	0,03				
86	Des W	1,00	TM P	0,30	1,5-pentanodiol	0,46	21,71	29,80	2718	31,00
					Policarbonato diol 1	0,24				
87	Des W	1,00	TM P	0,30	1,5-pentanodiol	0,47	22,02	30,22	2680	
					Policarbonato diol 1	0,23				
88	Des W	1,00	TM P	0,30	1,5-pentanodiol	0,48	22,33	30,66	2642	
					Policarbonato diol 1	0,22				

[01019] Tabela 6

Formulação No,	Poliisocianato		Poliol ramificado		Diol		Teor de uretano (% peso)	Teor cíclico (% peso)	Peso molecular, por Reticulação (g/mole)	Teor de segmento rígido (% peso)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
89	Des W	1,00	TM P	0,30	1,5-pentanodiol	0,49	22,65	31,10	2604	
					Policarbonato diol 1	0,21				
90	Des W	1,00	TM P	0,30	1,5-pentanodiol	0,51	23,33	32,03	2529	
					Policarbonato diol 1	0,19				
91	Des W	1,00	TM P	0,30	1,5-pentanodiol	0,52	23,69	32,52	2491	

					Policarbona to diol 1	0,18					
92	De s W	1,00	TM P	0,30	1,5- pentanodiol	0,53	24,05	33,0 2	2453		
					Policarbona to diol 1	0,17					
93	De s W	1,00	TM P	0,30	1,5- pentanodiol	0,54	24,43	33,5 4	2415		
					Policarbona to diol 1	0,16					
94	De s W	1,00	TM P	0,30	1,5- pentanodiol	0,55	24,82	34,0 7	2377	42,00	
					Policarbona to diol 1	0,15					
95	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,5	22,80	31,3 0	2020		
					Policarbona to diol 2	0,2					
96	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,65	29,43	40,4 1	2005	59,00	
					Policarbona to diol 2	0,05					
97	De s W	1,00	TM P	0,3	1,4- butanodiol	0,65	30,11	41,3 4	1959		
					Policarbona to diol 2	0,05					
98	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodiol	0,6	26,83	36,8 4	2199		
					Policarbona to diol 2	0,1					
99	De s W	1,00	TM P	0,3	1,4- butanodiol	0,5	23,31	32,0 0	2532		
					Policarbona to diol 1	0,2					
100	De s W	1,00	TM P	0,3	1,4- butanodiol	0,6	27,49	37,7 3	2147		
					Policarbona to diol 1	0,1					
101	De s W	1,00	TM P	0,30	1,4- butanodiol	0,46	21,97	30,1 6	2686		

					Policarbonato diol 1	0,24				
102	Des W	1,00	TM P	0,30	1,4-butanodiol	0,47	22,29	30,60	2647	
					Policarbonato diol 1	0,23				
103	Des W	1,00	TM P	0,30	1,4-butanodiol	0,48	22,62	31,05	2609	
					Policarbonato diol 1	0,22				
104	Des W	1,00	TM P	0,30	1,4-butanodiol	0,49	22,96	31,52	2570	
					Policarbonato diol 1	0,21				
105	Des W	1,00	TM P	0,30	1,4-butanodiol	0,51	23,67	32,49	2493	
					Policarbonato diol 1	0,19				

[01020] Tabela 7

Formulação No,	Poliisocianato		Poliol ramificado		Diol		Teor de uretano (% peso)	Teor cíclico (% peso)	Peso molecular por Reticulação (g/mole)	Teor de segmento rígido (% peso)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
106	Des W	1,00	TM P	0,30	1,4-butanodiol	0,52	24,04	33,00	2455	
					Policarbonato diol 1	0,18				
107	Des W	1,00	TM P	0,30	1,4-butanodiol	0,53	24,42	33,52	2416	
					Policarbonato diol 1	0,17				
108	Des W	1,00	TM P	0,30	1,4-butanodiol	0,54	24,81	34,07	2378	
					Policarbonato diol 1	0,16				

109	De sW	1,00	TM P	0,30	1,4- butanodiol	0,55	25,22	34,6	2339	
					Policarbonato diol 1	0,15				
110	De sW	1,00	TM P	0,05	CHDM	0,95	29,22	40,1	2019	
111	De sW	1,00	TM P	0,05	Isopropilideno bis [(2-(2,6- dibromo- fenoxi)etanol	0,95	13,43	18,4	12900	96,00
112	De sW	1,00	TM P	0,05	CHDM	0,5	29,42	40,3	2006	96,00
					Xileno glicol	0,45				
113	De sW	1,00	TM P	0,05	1,8-octanodiol	0,95	29,08	39,9	2029	
114	De sW	1,00	TM P	0,05	1,10- decanodiol	0,95	27,29	37,4	2162	
115	De sW	1,00	TM P	0,05	CHDM	0,95	26,69	36,6	10965	
					Policarbonato diol 1	0,05				
116	De sW	1,00	TM P	0,05	1,4- butanodiol	0,95	33,48	78,0	10570	95,00
117	De sW	1,00	TM P	0,05	1,5- pentanodiol	0,95	32,26	44,3	11000	96,00
118	De sW	1,00	TM P	0,30	Policaprolacto na diol	0,2	23,31	32,0	2531	
					1,5- pentanodiol	0,5				
119	De sW	1,00	TM P	0,30	Policaprolacto na diol	0,15	25,10	34,4	2351	
					1,5- pentanodiol	0,55				
120	De sW	1,00	TM P	0,30	Dibutil-1,3- propanodiol	0,7	28,03	38,4	2105	75,00
121	De sW	1,00	TM P	0,30	Neopentil glicol	0,7	32,58	44,7	1811	71,00
122	De sW	1,00	TM P	0,30	Étileno glicol	0,7	35,50	48,8	1661	70,00

[01021] Tabela 8

Formulação No.	Transmitância de Luz (%)	Índice de amarelecimento	Índice de refração	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
1	91,84	0,44	1,524	1,1417
2	91,91	0,34	1,531	1,1307
3	91,9	0,33	1,531	1,1388
4	91,88	0,4	1,531	1,1209
5	91,58	0,66	1,544	1,1346
6	91,84	0,37	1,533	1,1261
7	91,87	0,34	1,531	1,1144
8	91,8	1,65	1,524	1,1051
9	91,93	0,5	1,527	1,0912
10	91,72	1,7	1,527	1,0929
15			1,524	1,0969
16			1,52	1,0685
17			1,525	1,1002
18			1,517	1,0976
19			1,521	1,0886
20			1,517	1,0979
21			1,517	1,1327
23			1,523	1,1043
24			1,517	1,0971
25			1,521	1,1372
26			1,525	1,0876
29			1,512	1,0984
30			1,531	1,1049
31			1,508	1,072

32			1,527	1,1123
37			1,522	1,086
38			1,522	1,0831
39			1,524	1,0921
40			1,525	1,0846
41			1,522	1,0866
42			1,524	1,0928
43			1,525	1,076
44			1,526	1,0796
58				1,145

[01022] Tabela 9

Formulação No.	Abrasão de Taber		Abrasão Bayer % de Turbidez	Fator K	Módulo de tensão em rendimento libra/polegada <sup>2</sup> )	Alongamento em rendimento (%)	Resistência à Impacto de Gardner (Polegadas-libras)
	# Ciclos	% de Turbidez					
1	100	28,5	29,45	1245,6	336000	41	427
2	60+	30,8	31,48	1362,4	367000	19/38	628
3	100	20,5	22,55	781,83	350000	3,9/19	100
4	100	29	35,87	1313,6	311000	56	595
5	100	27,8	26,53	902,82	338000	4,7	168
6	100	24,7	28,75	1152,1	339000	32	214
7	100	28,6	33,05	1230,1	327000	34	236
8	100+	31,1	39,92	1522,3	287000	55	584
9	100+	32,4	47,7	3564,8	251000	14	576
10	100+	31	44,75	3104,1	258000	17	593
15	60+	32,7	42,17	2073	259000	16	512
16	60	45,9	45,5	3621	238000	19	365
17	100	28,7	32,7	940	295000	8,4	158
18		26,4	34,68	1227	286000	14	220
19		33,9	45,9	4309	260000	14	595
20		25,1	42,88	1765	378000	4,3	553
21		28	40,77	3211	312000	14	536
23		38	43,08	4628	265000	12	461

24		39,1	43,17	4869	251000	15	497
25		24,5	37,83	4528	246000	14	627
26		38,1	38,78	1415	262000	19	179
28		42,6		834	327000	3	
29		40,4	33,88	2351	369000	4,4	146
30		22,4	38,78	1150	274000	16	204
31		41,8	25,32	2252	216000		433
32		41,83	46,55	1852	278000	14	518

[01023] Tabela 10

Formulação No.	Abrasão de Taber		Abrasão Bayer % de Turbidez	Fator K	Módulo de tensão em rendimento libra/polegada <sup>2</sup>	Alongamento em rendimento (%)	Resistência à Impacto de Gardner (Polegadas- libras)
	# Ciclos	% de Turbidez					
38		45,82	41,72	1319	264000	15	614
39		46,58	38,47	1749	256000	18	632
40		45,78	44,52	1651	255000	22	531
41		45,02	41,7	1771	247000	16	356
42		36,23	41,12	1777	249000	18	581
43		43,12	40,85	4005	238000	15	598
44		41,88	35,67	997	279000	4,6	71
48					295000	5,4	192
49					295000	6,1	327
50					284000	8,6	104
51					290000	5,6	426
52					294000	8,3	71
53					299000	5,3	112
54					292000	5,3	111
55					292000	5,9	164
56					314000	5,7	40
57					299000	5,1	70
58					215000	20	365
59				4035	283000	10	299
60				1598	284000	18	379
61					260000	17	546

62				876	346000	3,2	24
63				737	334000	4,2	14
64				1119	349000	2,9	27
65				669	357000	2,8	
66				638	368000	2,4	12
67							216

[01024] Tabela 11

Formulação No.	Abrasão de Taber		Abrasão Bayer % de de Turbidez	Fator K	Módulo de tensão em rendimento libra/polegada <sup>2</sup> )	Alongamento em rendimento (%)	Resistência à Impacto de Gardner (Polegadas- libras)
	# Ciclos	% de Turbidez					
68							203
69							133
70							80
71							56
72							106
73							136
74							40
75							38
76							63
77							64
78							125
79							333
80							376
81							376
82							346
83				2235			
84				2185			
86							317
87							328
88							451
89					227000	15	472
90					244000	11	445
91					255000	21	411
92					263000	19	426
93					266000	9	443

94					270000	12	403
95					259000	13	406
96					280000	19	255
97					299000	5	290
98					272000	13	405
99							346
100							333
101							363
102							364

[01025] Tabela 12

Formulação No.	Abrasão de Taber		Abrasão Bayer % de Turbidez	Fator K	Módulo de tensão em rendimento libra/polegada <sup>2</sup> )	Alongamento em rendimento (%)	Resistência à Impacto de Gardner (Polegadas-libras)
	# Ciclos	% de Turbidez					
103							367
104							367
105							360
106							404
107							362
108							371
109							327
110							97
113							334
114							552
118							82

[01026] Tabela 13

Formulação No.	Resistência à impacto Dynatup	Dureza Shore D	Temperatura de transição de vidro	Coefficiente de expansão térmica (in/in)
1	17,6	79	126	
2	24,28	88	119	81,91
3	4,04	88	140	

4	25,4	86	117,1	
5	8,6	88	156	
6	15,2	86	132	
7	27,2	86	129,9	
8	31,5	82	106	
9	38,4	80	99,1	94,65
10	35,5	81	102	
15	24,8	80,	105	
16	34,4	79	93	
17	13,9	88	123,9	
18	40,9	83	119	
19	44,3	81	89,1	
20	26,1	83	75,1	70,01
21	39,6	81	97	
23	17,9	79	87	101,11
24	33,4	80	79,2	97,2
25	44,9	78	76,1	95,66
26	28,6	84	106	
29	5,34	85	71,1	72,36
30	30,7	85	120,1	
31	41	79	52,1	96,91
32	46,5	82	104	
38	33,2	81	111,1	
39	32,9	81	103,9	
40	41,9	81	101,1	
41	27,5	80		
42	25,1	81		

43	35,3	80	97	
44	3,15	86		
48	25,2			
49	4,24			
50	26,3			
51	21,6			
52	31,6			
53	22,2			
54	26,7			
55	41,6			
56	20,7			

[01027] Tabela 14

Formulação No.	Resistência à impacto Dynatup	Dureza Shore D	Temperatura de transição de vidro	Coefficiente de expansão térmica (in/in)
57	17,2			
58	62,3		66	
59	36,6			
60	37,4			
61	38,9			
62			152	
63			134	
64			150	
65			174	

66			166	
67			161	
89	42,6			
90	48,4			
91	50,2			
92	48			
93	56,5			
94	45,1			
95	47,5			
96	47,5			
97	34,3			
98	39,2			

[01028] Tabela 15

Formulação No.	Poliisocianato		Poliol ramificado		Diol		Teor de uretano (% peso)	Teor de ciclico (% peso)	Peso molecular por Reticulação (g/mole)	Teor de segmento rígido (% peso)	Água (Equivalentes)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes					
123	DesW	1,00	TMP	0,3	1,5-pentanodiol	0,554	29,67	40,74	1988		0,19
					Policarbonato diol 1	0,57					
124	DesW	1,00	TMP	0,3	1,5-pentanodiol	0,374	27,73	38,07	2128		0,22
					Policarbonato diol 1	0,11					

125	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodi ol	0,5	34,22	46,9 8	1724		0,20
126	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodi ol	0,45	30,85	42,3 5	1913		0,20
					Policarbo nato diol 1	0,05					
127	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodi ol	0,4	28,08	38,5 5	2101		0,20
					Policarbo nato diol 1	0,1					
128	De s W	1,00	TM P	0,30	CHDM	0,6	31,25	42,9 1	1888		0,1
129	De s W	1,00	TM P	0,90			34,24	47,0 0	1723		0,1
130	De s W	1,00	TM P	0,30	CHDM	0,55	31,79	43,6 4	1856		0,15
131	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodi ol	0,55	30,17	41,4 2	1956		0,10
					Policarbo nato diol 1	0,05					
132	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodi ol	0,5	27,52	37,7 8	2144		0,10
					Policarbo nato diol 1	0,1					
133	De s W	1,00	TM P	0,3	1,5- pentanodi ol	0,55	33,80	46,4 0	1746		0,15

[01029]

Tabela 16

Formulação No.	Transmitância de Luz (%)	Amarelo Index	Índice de refração	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
125				1,119
126				1,125
127				1,133
128				1,113
129				1,128
130				1,113
131				1,127
132				1,129

[01030] Tabela 17

Formulação No.	Abrasão de Taber		Abrasão Bayer % de Turbidez	Fator K	Módulo de tensão em rendimento libra/polegada <sup>2</sup> )	Alongamento em rendimento (%)	Resistência à Impacto de Gardner (Polegadas- libras)
	# Ciclos	% de Turbidez					
125					355000	13	51
126				1113	305000	4	24
127				1551	282000	12	244
128				853	369000	16	56
129				686	441000	7,5	8
130				766	389000	15	37
131					290000	7,7	126
132					289000	19	328
133					289000	11	224

[01031] Tabela 18

Formulação No.	Resistência à impacto Dynatup	Dureza Shore D	Temperatura de transição de vidro	Coefficiente de expansão térmica (in/in)
125			137	
126	14,6		115	
127	30		67	
128	3,31		161	
129	3			
130	8,67		153	
131	32,5			
132				
133	9,29			

[01032] As amostras acima exibiram baixo amarelecimento, alta transmitância de luz, alta resistência ao impacto e boa resistência balística.

[01033] Um laminado de 15,2 cm x 15,2 cm (6 "x 6") de 5,1 cm (2") da Formulação 2 moldada abaixo voltada para fora, laminado em uma camada de 2,5 cm (1") da Formulação 9 moldada abaixo e 1,3 cm (0,5") da Formulação 60 moldada parou ou desviou quatro tiros consecutivos de AK-47, 7,62 mm x 39 mm, a partir de 45 pés (45 pés). Cada camada foi moldada como descrito acima. Nenhuma camada de vidro foi usada no laminado. O laminado foi aquecido em uma autoclave a cerca de 149 °C (300 °F) por cerca de 2 horas.

[01034] Amostras de acrílico estirado aeroespacial Polycast 84 (oferecido no comércio pela Spartech de Clayton, Missouri) e amostras de polímero do Exemplo A, Formulação 2 (sintetizadas a 110 °C e curadas a 143 °C como discutido acima) foram avaliadas quanto às propriedades físicas, conforme definido na Tabela 19 abaixo. A amostra do Exemplo A, Formulação 2, apresentava menor densidade, maior resistência ao impacto e alongamento, e era mais resistente que a amostra testada de acrílico esticado. O policarbonato LEXAN # 8574K26 (oferecido no comércio pela McMaster Carr Supply Co. de Cleveland, Ohio) e amostras de polímero do Exemplo A, Formulação 84 (sintetizada a 110 °C e curada a 143 °C como discutido acima) foram avaliadas quanto às

propriedades físicas, estabelecido na Tabela 20 abaixo. O Exemplo A, Formulação 84 teve melhor resistência ao solvente, resistência aos UV e maior resistência ao impacto do que a amostra testada de LEXAN.

[01035] Tabela 19

Propriedade	Acrílico estirado	Amostra da Formulação 2 do Exemplo A
Transmissão de luz	92	92
% de Turbidez	<1%	<0,1%
Densidade	1,18	1,13
Resistência à Solvente /75% de ácido sulfúrico aquoso	1000-4000 psi tensão	
Fator K	2400	1500
Teste de Impacto de Gardner (Polegadas-libras)	16	628
Impacto Multiaxial de Alta Velocidade	3,6 (não processado)	26,5
% de alongamento (em ruptura)	<5	38%
% de alongamento (1000 horas QUV-B)	<5	40%
Resistência à tensão	11,250	11,800
Módulo de tensão	450,000	367,000
Temperatura de transição de vidro	205	119 °C (247°F)
Temperatura de distorção por calor	encolhe acima de 180°F	113 °C (235°F)
Resistência à abrasão: % de Turbidez, 100 ciclos Máquina de Abrasão de Taber	30	15

Índice de refração	1,49	1,519
Durômetro Shore D	94	90

[01036] Tabela 20

Propriedade	Polycarbonato	Amostra da Formulação 84 do Exemplo A
Transmissão de luz	88	92
Densidade	1,2	1,08
Resistência do solvente	Pobre OH, H+, Acetona	Bom OH, H+, Acetona
Energia de Falha Média no Impacto de Gardner	588 polegada-libra	> 640 polegadas-libras (> 72 J)
Impacto Multiaxial de Alta Velocidade	72 joules	105 Joules
% de Turbidez, 100 ciclos Máquina de Abrasão de Taber	60%	15%
Índice de refração	1,586	1,519
Módulo de tensão	320,000	300,000
Resistência à tensão	8000 psi	8500 psi
% de alongamento (em ruptura)	100%	200%
% de alongamento (1000 horas QUV-B)	severa degradação amarelo quebradiço	97%
Temperatura de distorção por calor	275°F	220°F
Temperatura de transição de vidro	305F	240F
Durômetro Shore D	85	80

[01037] Teste de DMA

[01038] A amostra da Formulação 114 (preparada a partir de 0,95 equivalentes de 1,10-decanodiol, 0,05 equivalentes de trimetilolpropano e 1,0 equivalentes de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W)) usando Análise Mecânica Dinâmica (DMA) para módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan. A análise DMA foi conduzida em uma amostra sólida presa (5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm) (2" x 2" x 1/8") que vibrou a uma frequência de 1 Hz em uma ampla faixa de temperatura aumentada a uma taxa de 3 °C min. Como mostrado na Figura 16, a amostra exibiu uma transição de baixa temperatura no módulo de perda a cerca de -70 °C, o que é incomum para polímeros de vidro e indica movimento de torção molecular a essa baixa temperatura. Uma segunda transição está presente a cerca de 14 °C. A temperatura de transição de vidro do referido polímero é de 71 °C, o que é um máximo no gráfico Delta tan. A essa temperatura, o polímero é mais eficiente na conversão de vibrações mecânicas em calor; portanto, é nessa temperatura que o polímero atinge o máximo em propriedades de amortecimento. O módulo de armazenamento é a energia conservada pelo polímero e pode estar relacionada ao módulo de Young ou à rigidez do polímero.

[01039] Teste de Balística

[01040] Exemplo AA

[01041] Uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") de espessura da Formulação 2 do Exemplo A acima foi curada por aquecimento a 143 °C (290°F) por 48 horas. Quatro balas de calibre 0,40 que foram disparadas a partir de 9,1 m 30 pés a uma velocidade de 300 metros/segundos (987 pés/segundos) ricocheteou para fora da superfície da amostra e o plástico não rachou. Uma fotografia de uma vista em perspectiva da amostra de teste é mostrada na Figura 17.

[01042] Exemplo AB

[01043] Uma amostra de uma formulação de 15,2 cm x 15,2 cm x 1 cm (6" x 6" x 3/8") de espessura da Formulação 2 do Exemplo A acima foi curada por aquecimento a 143 °C (290 °F) por 48 horas. Um revólver de calibre 12 que disparou a partir de 6,1 m (20 pés) a uma velocidade de 393 metros/segundos (1290

pés/segundos) usando projéteis de chumbo para caça pesada ricocheteou para fora da superfície da amostra e o plástico não rachou. Uma fotografia de uma vista elevada dianteira da amostra de teste é mostrada na Figura 18.

[01044] Exemplo AC

[01045] Uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") da Formulação 93 do Exemplo A acima foi curada por aquecimento a 143 °C (290 °F) por 48 horas. Três balas de 9 mm que foram disparadas a partir de 6,1 m (20 pés) a uma velocidade de 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) ficaram presas na amostra. Uma fotografia de uma vista elevada dianteira da amostra de teste é mostrada na Figura 19.

[01046] Exemplo AD

[01047] Uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") da Formulação 94 do Exemplo A acima foi curada por aquecimento a 143 °C (290 °F) por 48 horas. Uma bala de 9 mm que disparou a partir de 6,1 m (20 pés) a uma velocidade inicial de 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) ficaram presas na amostra. Fotografias da amostra de teste são mostradas nas Figuras 20 e 21. A Figura 20 é uma vista em perspectiva da amostra mostrando a bala embutidas na superfície da amostra. A Figura 21 é uma vista elevada lateral da amostra mostrando a entrada da bala dentro da amostra.

[01048] Exemplo AE

[01049] Uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") da Formulação 2 do Exemplo A acima foi curada por aquecimento a 143 °C (290 °F) por 48 horas. Uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") da Formulação 9 do Exemplo A acima foi curada por aquecimento a 143 °C (290 °F) por 48 horas. Uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 1,75 cm (6" x 6" x 0,5") de espessura da Formulação 58 do Exemplo A acima foi curada por aquecimento a 143 °C (290 °F) por 48 horas. Um compósito foi preparado por montar uma camada de 2,5 cm (1") de espessura da amostra da Formulação 2, uma camada de 2,5 cm (1") de espessura da amostra da Formulação 9,

e uma camada de 1,25 cm (0,5") da amostra da Formulação 58 de modo que a camada da Formulação 2 estava voltada para o rifle.

[01050] Quatro balas de 7,62 x 39 mm tendo um núcleo de aço foram disparadas a partir de um rifle AK-47 a partir de uma distância de 27,4 m (30 jardas) a uma velocidade inicial de 823 metros/segundos (2700 pés/segundos). A primeira bala parou na camada do meio da Formulação 9, em geral paralela à direção de disparo inicial. As segunda até a quarta balas pararam na camada mais distante da Formulação 58, em geral paralelo à direção de disparo inicial. Fotografias da amostra de teste são mostradas nas Figuras 22 e 23. A Figura 22 é uma vista elevada dianteira de uma porção da amostra mostrando pontos de entrada da bala e duas balas embutidas na superfície da amostra. A Figura 23 é uma vista em perspectiva traseira da amostra mostrando as duas balas saindo alojadas na camada da amostra da Formulação 58.

[01051] Exemplo AF

[01052] Amostras preparadas a partir das Formulações 58 e 89-97 do Exemplo A acima realizadas de modo similar, isto é, todas "pegaram" as balas. Uma amostra preparada a partir da Formulação 94 mostrou a menor quantidade de penetração da amostra com cerca de 1/8" da parte de trás da bala que se projetou a partir da superfície. Não foi observada protuberância dúctil na parte traseira da amostra preparada a partir da Formulação 94. A penetração foi bastante reduzida em comparação com as amostras preparadas a partir das Formulações 58 e 89-92.

[01053] Exemplo B

[01054] Exemplo comparativo não limitante da Temperatura de processamento de 80 °C vs. 110 °C

[01055] Os dióis de cadeia curta (dióis alifáticos com 4 a 8 átomos de carbono como discutido acima) são tipicamente imiscíveis em isocianatos devido à diferença de polaridade e diferença de tensão superficial entre os dois materiais. Foi verificado que quando o diol e o isocianato de cadeia curta são misturados a 80 °C ou menos, eles levam mais tempo para se tornar uma solução clara do que a 110 °C ou mais.

Embora as soluções possam parecer claras, foi observado que há uma falta de homogeneidade que se manifesta em artigos curados com forças de impacto muito mais baixas do que quando as soluções são feitas a 110 °C ou acima. Além disso, ao fundir ou moldar por injeção de reação em um molde de vidro, qualquer resfriamento que ocorra por vazamento e exposição ao ar ou a temperatura do molde esteja abaixo de 100 °C exacerba o problema de falta de homogeneidade, pois o resfriamento adicional aumenta a falta de homogeneidade. Se as temperaturas caírem ainda mais, o diol e o isocianato de cadeia curta se separarão e aparecerão como turbidez. Essa turbidez em geral não desaparece em um forno aquecido de 120 °C a 140 °C depois de vazar em um molde e aquecer por 24 a 48 horas. Variações mais altas na resistência ao impacto também foram observadas quando as temperaturas de processamento caem abaixo de 100 °C. Acima de 110 °C, as forças iniciais de Impacto Gardner para polímeros da presente invenção são mais altas inicialmente e mostram menos variação nas forças de impacto de lote para lote quando processadas acima de 110 °C. Os exemplos abaixo ilustram o efeito da temperatura.

[01056] Exemplo B1

[01057] Os seguintes componentes 20,1 gramas de 1,5 pentanodiol, 7,5 gramas de trimetilolpropano e 72,45 gramas de DESMODUR W contendo 20% de isômero trans-trans de 4,4'-metileno-bis- (ciclohexil isocianato) foram carregados em um recipiente de vidro equipado com um termômetro e um agitador aéreo. A carga foi levada a uma temperatura de 110 °C a 120 °C enquanto se misturava e aplicava-se vácuo (2 mm de mercúrio (266 Pa)) para remover as bolhas. O lote foi misturado por 10 a 20 minutos após atingir 110 °C a 120 °C.

[01058] O lote foi fundido em um molde de vidro aquecido que foi pré-aquecido em um forno a 140 °C. O polímero foi curado por 48 horas a 140 °C sem catalisador. Após a cura, o molde foi removido do forno e deixado esfriar até a temperatura ambiente. A folha de plástico foi então removida do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para o teste de impacto Gardner. A força inicial do Impacto de Gardner foi em média de 260 polegadas-libras (30 J).

[01059] Exemplo B2

[01060] Os seguintes componentes: 20,1 gramas de 1,5 pentanodiol, 7,5 gramas de trimetilolpropano e 72,45 gramas de DESMODUR W contendo 20% de isômero trans-trans de 4,4'-metileno-bis- (isocianato de ciclohexil) foram carregados em um recipiente de vidro com termômetro e agitador aéreo. A carga foi elevada até uma temperatura de 80 °C a 90 °C enquanto se misturava e se aplicava vácuo (2 mm de mercúrio (266 Pa)) para remover bolhas. O lote foi misturado durante 1 a 2 horas após atingir 80 °C a 90 °C até o lote parecer límpido.

[01061] O lote foi fundido em um molde de vidro aquecido que havia sido pré-aquecido em um forno a 140 °C. O polímero foi curado por 48 horas a 140 °C sem catalisador. Após a cura, o molde foi removido do forno e deixado esfriar até a temperatura ambiente. A folha de plástico foi removida do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2 "x 2" x 1/8") para o teste de impacto Gardner. A resistência inicial ao impacto Gardner foi em média de 62 polegada-libras (7 J).

[01062] Exemplo B3

[01063] Os componentes a seguir 17,9 gramas de 1,4 butanodiol, 7,4 gramas de trimetilolpropano e 74,47 gramas de DESMODUR W contendo 20% de trans-trans de isômero de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) foram carregados dentro de um recipiente de vidro equipado com um termômetro e agitador aéreo. A carga foi trazida até uma temperatura de 110 °C a 120 °C enquanto foi misturada e aplicado vácuo (2 mm de mercúrio (266 Pa)) para remover bolhas. O lote foi misturado por 10 a 20 minutos após alcançar 110 °C a 120 °C.

[01064] O lote foi fundido em um molde de vidro aquecido que foi pré-aquecido em um forno a 140 °C. O polímero foi curado por 48 horas a 140 °C sem catalisador. Após a cura, o molde foi removido a partir do forno e permitido esfriar a temperatura ambiente. A folha de plástico foi removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner.

A resistência de Impacto de Gardner inicial teve uma média de 180 polegadas-libras (21 J).

[01065] Exemplo B4

[01066] Os componentes a seguir: 17,9 gramas de 1,4 butanodiol, 7,4 gramas de trimetilolpropano e 74,47 gramas de DESMODUR W contendo 20% de trans-trans de isômero de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) foram carregados dentro de um recipiente de vidro equipado com um termômetro e agitador aéreo. A carga foi trazida até uma temperatura de 80 °C a 90 °C enquanto foi misturada e aplicado vácuo (2 mm de mercúrio (266 Pa)) para remover bolhas. O lote foi misturado por 1 hora a 2 horas após alcançar 80 °C a 90 °C até que estivessem claros.

[01067] O lote foi fundido em um molde de vidro aquecido que foi pré-aquecido em um forno a 140 °C. O polímero foi curado por 48 horas a 140 °C sem catalisador. Após a cura, o molde foi removido a partir do forno e permitido esfriar a temperatura ambiente. A folha de plástico foi removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner inicial teve uma média de 10 - 15 polegadas-libras (1 J – 1,5 J).

[01068] Exemplo C

[01069] Para estimar a porcentagem geral de domínios cristalinos alinhados em amostras de poliuretanos de acordo com a presente invenção, amostras da Formulação No. 2 (0,7 equivalentes de 1,5-pentanodiol (PDO), 0,3 equivalentes de trimetilolpropano (TMP) e 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W)) e Formulação No. 136 (0,95 equivalentes de PDO, 0,05 equivalentes de TMP e 1 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W)) foram testados usando Calorimetria de Leitura Diferencial (DSC) a 2 °C/min e Análise Termogravimétrica (TGA).

[01070] Cada amostra foi preparada por misturar todos os componentes na respectiva formulação a cerca de 110 °C por cerca de 30 minutos,

desgaseificado sob vácuo por cerca de 5 a cerca de 10 minutos, então fundida em um molde de vidro aquecido a cerca de 93 °C (200 °F) por cerca de 48 horas e resfriada a temperatura ambiente (25 °C) e liberada a partir do molde. A amostra da Formulação No. 2 foi envelhecida a cerca de 25 °C por cerca de sete meses.

[01071] A amostra da Formulação No. 136 (envelhecida a cerca de 25 °C por cerca de duas semanas) foi usado como uma amostra de controle, e a sua porcentagem de domínios cristalinos alinhados foi usada como a referência por 100% cristalinidade. Com relação a 100% de cristalinidade da amostra da Formulação No. 136, o percentual de domínios cristalinos alinhados na Formulação No. 2 foi calculado para ser 42%. Um pico endotérmico em torno de ~260 °C foi observado para ambas as amostras e atribuído para fusão de seus domínios ordenados. Os dados de DSC para cada uma das amostras das Formulações Nos. 2 e 136 são apresentados na Tabela 21 abaixo e nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Os dados de Análise Termogravimétrica (TGA) para a amostra da Formulação 136 são apresentados na Figura 26.

[01072] Tabela 21

Sumário dos resultados do Teste de DSC		
Amostra No.	136	2
Equivalentes e Componentes da Formulação	0,95 PDO + 0,05 TMP + 1 Des W	0,7 PDO + 0,3 TMP + 1 Des W
Tg ( °C)	99	
Pico endotérmico ( °C)	260	260
Capacidade de calor (J/g)	3,77	1,63
Domínio cristalino estimado (%)	100 (Controle)	42

[01073] Exemplo D: Teste de Balística

[01074] Exemplo D1:

[01075] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo na Tabela 22:

[01076] Tabela 22

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,10-decanodiol	TMP	Des W	205,30	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	87	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7	0,3	1,0		
Massa do Monômero	60,90	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	29,66%	6,43%	63,91%		
Massas do monômero para o experimento	88,99	19,29	191,72		
% de peso do segmento rígido	74,40				
% de peso de uretano	28,74				

Peso molecular por Reticulação (g/mole) (Mc)	2053,00				
--	---------	--	--	--	--

[01077] Os 1,10 decanodiol, trimetilolpropano e DESMODUR W foram pré-aquecidos a 80 °C e adicionados ao recipiente de vidro. Sob uma manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30,5 cm x 30,5 cm 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A célula preenchida foi curada por 48 horas a 143 °C.

[01078] A referida formulação em uma espessura de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") passou por uma pistola de calibre 0,40 que disparou a partir de 9,1 m (30 pés) e velocidade de 987 pés/segundos sem ruptura. A partir de 6,1 m (20 pés) a bala foi também parada e nenhuma ruptura foi observada. A formulação também passou múltiplos disparos de 9 mm, 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) a partir de 6,1 m (20 pés) sem ruptura. Além disso, a formulação também passou por três tiros consecutivos de espingarda calibre 12 (1290 pés/segundo) de 9,1 m (30 pés) em uma espessura de 3/8" 46 cm x 30 cm x 1 cm (18" x 12 "x 3/8") usando chumbo pesado. Em cada teste, as balas ricochetearam para fora do alvo.

[01079] Exemplo D2:

[01080] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo na Tabela 23:

[01081] Tabela 23

	Sólidos	Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)

Nome do Monômero	PC-1733	1,5-pentanodio I	TMP	Des W	239,04	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	440	52,08	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,15	0,55	0,3	1,0		
Massa do Monômero	66,00	28,64	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	27,61 %	11,98 %	5,52 %	54,89 %		
Massas do monômero para o experimento	82,83	35,95	16,57	164,66		
% de peso do segmento rígido	35,84					
% de peso de uretano	24,68					
Peso molecular por	2390,4					

Reticulação (g/mole) (Mc)						
------------------------------	--	--	--	--	--	--

[01082] Os 1,5 pentanodiol, PC-1733, e trimetilolpropano e DESMODUR W pré-aquecidos a 80 °C foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30,5 cm x 30,5 cm 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A célula preenchida foi curada por 48 horas a 143 °C.

[01083] A referida formulação passou por vários disparos de 9 mm, 115 grãos, 1350 pés/s, por "capturar" em volume do polímero em uma amostra de 6" x 6" x 1" (15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm). A penetração da bala foi de aproximadamente 0,6 cm (0,25"), sem protuberância dúctil na parte de trás da amostra. A mesma formulação de amostra de 10,1 cm x 10,1 cm x 2,5 cm (4" x 4" x 1") também passou por vários disparos de calibre 0,40 nos quais a bala não foi pega ou ricocheteada. A bala estava apoiada, ligeiramente deformada, na base da amostra. Com uma espessura de 1 cm (3/8"), essa formulação passou por três tiros de espingarda de calibre 12 de 9,1 m (30 pés). A maioria dos disparos foi incorporado na superfície da amostra.

[01084] Exemplo D3:

[01085] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo na Tabela 24:

[01086] Tabela 24

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4-butanodiol	TMP	Des W	175,94	300,00

OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	45,06	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7	0,3	1,0		
Massa do Monômero	31,54	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	17,93%	7,50%	74,57%		
Massas do monômero para o experimento	53,78	22,51	223,71		
% de peso do segmento rígido	70,13				
% de peso de uretano	33,53				
Peso molecular por Reticulação (g/mole) (Mc)	1759,42				

[01087] Os 1,4-butanodiol, trimetilolpropano e DESMODUR W pré-aquecidos a 80 °C foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30,5 cm x 30,5 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A célula preenchida foi curada por 48 horas a 143 °C.

[01088] A referida formulação em uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") passou por múltiplos disparos de calibre 0,40 a partir de 9,1 m (30 pés) sem ruptura. A velocidade do calibre 0,40 era de 987 pés/segundos (300 m). Na espessura de 3/8" a 18,2 m (60 pés), passou por múltiplos impactos de espingarda de calibre 12 com tiro de calibre pesado a 1290 pés/segundos (393 metros/segundos) de velocidade de boca. Com 20 pés (6,1 m) e 9,1 m (30 pés), a referida formulação com 2,5 cm (1") de espessura foi quebrada quando disparada com uma pistola de 9 mm, bala de 115 grãos e velocidade de 411 metros/segundos (1350 pés/segundos).

[01089] Exemplo D4:

[01090] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo na Tabela 25:

[01091] Tabela 25

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,5-pentanodiol	TMP	Des W	180,85	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	52,075	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7	0,3	1,0		
Massa do Monômero	36,45	13,20	131,20		

% de peso do Monômero	20,16%	7,30%	72,55%		
Massas do monômero para o experimento	60,47	21,90	217,64		
% de peso do segmento rígido	70,94				
% de peso de uretano	32,62				
Peso molecular por Reticulação (g/mole) (Mc)	1808,53				

[01092] Os 1,5-pentanodiol, trimetilolpropano e DESMODUR W pré-aquecidos a 80 °C foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30,5 cm x 30,5 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A célula preenchida foi curada por 48 horas a 143 °C.

[01093] A referida formulação em uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") passou por uma pistola de calibre 0,40 que disparou a partir de 9,1 m (30 pés) e 987 pés/segundos (300 m) de velocidade sem ruptura. A partir de 6,1 m (20 pés) a bala foi também parada mas algumas pequenas rachaduras foram observadas. A formulação também passou múltiplos disparos de 9 mm, 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) a partir de 6,1 m (20 pés) sem ruptura. Adicionalmente, a formulação também passou três tiros consecutivos de espingarda de calibre 12 (1290 pés/segundos)

(393 metros/segundos) a partir de 9,1 m (30 pés) em uma espessura de 1 cm (3/8”) usando disparo de chumbo pesado de jogo.

[01094] Exemplo D5:

[01095] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo na Tabela 26:

[01096] Tabela 26

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	KM10-1733	1,5-pentanodiol	TMP	Des W	258,44	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	440	52,075	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,2	0,5	0,3	1,0		
Massa do Monômero	88,00	26,04	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	34,05%	10,07%	5,11%	50,77%		

Massas do monômero para o experimento	102,15	30,22	15,32	152,30		
% de peso do segmento rígido	44,20					
% de peso de uretano	22,83					
Peso molecular por Reticulação (g/mole) (Mc)	2584,38					

[01097] Os 1,5 pentanodiol, KM10-1733 policarbonato diol, e trimetilolpropano e DESMODUR W pré-aquecidos a 80 °C foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30,5 cm x 30,5 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 143 °C. A célula preenchida foi curada por 48 horas a 121 °C.

[01098] A referida formulação passou por vários disparos de 9 mm, 115 grãos, 1350 pés/segundo (393 metros/segundo) ao "capturar" um volume do polímero em uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6"x 6" x 1"). A penetração da bala foi de aproximadamente 1,2 cm (0,5") com uma ligeira protuberância dúctil na parte de trás da amostra. A mesma amostra 10,1 cm x 10,1 cm x 2,5 cm (4" x 4" x 1") também passou por vários disparos de calibre 0,40 em que a bala não foi pega ou ricochetada. A mesma estava apoiada, ligeiramente deformada na base da amostra. Com uma espessura de 1 cm (3/8"), a referida formulação passou por três tiros de espingarda de calibre 12 de 9,1 m (30 pés). A maioria dos disparos foi embutido na superfície da amostra.

[01099] Todos os disparos de 9 mm foram disparados com velocidade de boca de 115 grãos e 411 m/s (1350 pés/segundo) de uma pistola Ruger de 9 mm. Todos os disparos de calibre 0,40 foram feitos a uma velocidade de boca de 300 m (987 pés/segundo) de uma pistola de calibre 0,40 da Smith & Wesson. Todas as espingardas de calibre 12 foram disparadas usando uma espingarda de calibre 12 Remington usando chumbo, carga pesada de caça, a uma velocidade de boca de 393 m/s (1290 pés/segundo). As amostras foram disparadas presas a um bloco de madeira de 12” de espessura usando Velcro® sem moldura para segurar a amostra. Os disparos foram realizados ao ar livre a temperaturas variando de cerca de 15 °C (60 °F) a cerca de 27 °C (80 °F).

[01100] Exemplo E

[01101] As amostras preparadas a partir da Formulação 2 do Exemplo A acima foram preparadas e testadas para resistência de Impacto de Gardner como no Exemplo A acima. A amostra E1 foi preparada usando 35 por cento em peso de trans,trans de isômero de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato). A amostra E2 foi preparada usando a 17 por cento em peso de trans,trans de isômero de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato). A resistência de Impacto de Gardner de amostra E1 foi 150 polegadas-libras (17 J). A resistência de Impacto de Gardner de amostra E2 foi 40 polegadas-libras (5 J). A amostra E1 preparada usando uma porcentagem maior de trans,trans 4,4'-metileno-bis- (ciclohexil isocianato) apresentou maior resistência ao impacto de Gardner do que a amostra E2, que foi preparada usando uma menor porcentagem ponderada de trans,trans 4,4'-Metileno-bis- (ciclohexil isocianato).

[01102] Exemplo F

[01103] As amostras foram preparadas a partir da Formulação 1 do Exemplo 1 acima, adicionalmente incluindo 3% em peso do sistema estabilizador de luz líquido CIBA TINUVIN B75 (oferecido no comércio pela Ciba Specialty Chemicals) (que é uma mistura de 20 por cento em peso de IRGANOX 1135, 40 por cento em peso de TINUVIN 571 e 40 por cento em peso de TINUVIN 765). A resistência de Impacto de

Gardner inicial foi 75 polegadas-libras (9 J). Após 1000 horas QUV-B, a resistência de Impacto de Gardner foi 75 polegadas-libras (9 J). A resistência à tensão inicial foi 13,400 psi (92,4 MPa) e após 1000 horas QUV-B foi 13,100 psi (90,3 MPa). O percentual de alongamento inicial foi 40% e após 1000 horas QUV-B foi 50%.

[01104] Exemplo G

[01105] Exemplos de Poliuretano Elastoplástico

[01106] Exemplo G1

[01107] Os reagentes a seguir: 131,2 gramas de DESMODUR W, 13,41 gramas de trimetilolpropano, 26,015 gramas de 1,5 pentanodiol, e 81,712 gramas de policarbonato diol de peso molecular 1000 Stahl KM-1733 com base em hexanodiol foram misturados juntos, aquecidos a 80 °C e desgaseificados. Dez ppm de diacetato de dibutil estanho foi adicionado e misturado até que a solução ficou homogênea. A mistura foi vertida em um molde de vidro e curada por 48 horas a 143 °C (290 °F). Após a cura, a célula foi permitida esfriar a temperatura ambiente (25 °C) e o polímero foi liberado a partir do molde. O polímero teve um Módulo de Young de 215,000 psi (cerca de 1482 MPa). O teor de % em peso de uretano foi 23,4%. O peso molecular por reticulação foi 2548 gramas/mole. O teor de % em peso cíclico foi 32%.

[01108] Um artigo de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") espessura preparado a partir do referido polímero parou uma bala de 9 mm, 125 grãos, disparada a uma velocidade inicial de 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) (a partir de 6,1 m (20 pés) distância por capturar a bala no polímero. A parte de trás da bala penetrou aproximadamente 0,3 cm (1/8") dentro da amostra com um pequeno aumento na parte traseira.

[01109] Exemplo G2

[01110] Os reagentes a seguir: 131,2 gramas de DESMODUR W, 13,41 gramas de trimetilolpropano, 28,096 gramas de 1,5 pentanodiol, e 65,370 gramas de policarbonato diol de peso molecular 1000 Stahl KM-1733 com base em hexanodiol foram misturados juntos, aquecidos a 80 °C e desgaseificados. Dez ppm de diacetato de

dibutil estanho foi adicionado e misturado até que a solução ficou homogênea. A mistura foi vertida em um molde de vidro e curada por 48 horas a 143 °C (290 °F). Após a cura, a célula foi permitida esfriar a temperatura ambiente (25 °C) e o polímero foi liberado a partir do molde. O polímero teve um Módulo de Young de 215,000 psi (cerca de 1482 MPa). O teor de % em peso de uretano foi 24,8%. O peso molecular por reticulação foi 2404 gramas/mole. O teor de % em peso cíclico foi 34%.

[01111] Um artigo de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") preparado a partir do referido polímero parou uma bala de 9 mm, 125 grãos, disparando a uma velocidade inicial de 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) a uma distância de 6,1 m (20 pés), prendendo a bala no polímero. Quatro quintos (4/5) do comprimento da bala penetraram na amostra, com a parte traseira da bala se projetando para fora da superfície impactada a aproximadamente 1/8" (0,3 cm).

[01112] Exemplo G3

[01113] Os reagentes a seguir: 131,2 gramas de DESMODUR W, 13,41 gramas de trimetilolpropano, 28,617 gramas de 1,5 pentanodiol, e 61,284 gramas de policarbonato diol de peso molecular 1000 Stahl KM-1733 com base em hexanodiol foram misturados juntos, aquecidos a 80 °C e desgaseificados. Dez ppm de diacetato de dibutil estanho foi adicionado e misturado até que a solução ficou homogênea. A mistura foi vertida em um molde de vidro e curada por 48 horas a 143 °C (290 °F). Após a cura, a célula foi permitida esfriar a temperatura ambiente (25 °C) e o polímero foi liberado a partir do molde. O polímero teve um Módulo de Young de 215,000 psi (cerca de 1482 MPa). O teor de % em peso de uretano foi 25,15%. O peso molecular por reticulação foi 2369 gramas/mole. O teor de % em peso cíclico foi 34,53%.

[01114] Um artigo de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") preparado a partir do referido polímero parou uma bala de 9 mm, 125 grãos, disparando a uma velocidade inicial de 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) a uma distância de 6,1 m (20 pés), prendendo a bala no polímero. Quatro quintos (4/5) do comprimento da

bala penetraram na amostra, com a parte traseira da bala se projetando para fora da superfície impactada a aproximadamente 1/8" (0,3 cm).

[01115] Exemplos de Poli(ureiauretano)

[01116] Exemplo G4

[01117] Os reagentes a seguir: 318,26 gramas de DESMODUR W e 0,84 gramas de trimetilolpropano contendo 0,5% de diacetato de dibutil estanho foram carregados dentro de um recipiente de vidro e aquecidos e agitados a 75 °C. Água desionizada (4,37 gramas) foi adicionada, misturada, e reagida para formar segmentos rígidos de poliureia dentro do pré-polímero de poliuretano. Espuma de dióxido de carbono foi removida sob vácuo. A temperatura foi então aumentada para 80 °C e reagida por 30 minutos. Desgaseificação foi realizada usando 2 mm de mercúrio a vácuo e 63,42 gramas de 1,5 pentanodiol foi adicionado junto de 32,76 gramas de trimetilolpropano. A mistura foi agitada e o vácuo aumentado lentamente. A temperatura exotérmica alcançou 95 °C em cujo tempo a mistura foi vertida dentro de um molde de vidro de 15,2 cm x 15,2 cm x 0,3 cm (6" x 6" x 1/8"). O material foi curado a 143 °C (290 °F) por 48 horas. O material foi liberado a partir do molde a temperatura ambiente (25 °C) produzindo um plástico claro altamente transparente.

[01118] Exemplo G5

[01119] Os reagentes a seguir: 2,23 gramas de trimetilolpropano foi reagido com 76,133 gramas de DESMODUR W contendo 10 ppm de diacetato de dibutil estanho a 80 °C para formar um poliuretano ramificado terminado com grupos isocianatos. Água (0,9 gramas) foi adicionada ao lote após a temperatura ser reduzida para 60 °C, e reagido por duas horas para formar a porção poliureia do pré-polímero de poliuretano poliurea. O dióxido de carbono foi então removido com vácuo e 38 gramas de trimetilolpropano foi adicionado, misturado, desgaseificado sob vácuo e vertido em um molde de vidro como descrito acima a 75 °C. Após a cura por 48 horas a 143 °C (290 °F), o plástico foi removido a partir do molde a temperatura ambiente (25 °C) produzindo um

plástico altamente transparente de alto módulo. O Módulo de Young foi 441,000 psi medido em uma Máquina de teste Instron a uma velocidade de cruzeta de 6"/minuto.

[01120] Exemplo G6

[01121] Os reagentes a seguir: 2,23 gramas de trimetilolpropano foi reagido com 131,2 gramas de DESMODUR W usando 10 ppm de diacetato de dibutil estanho por peso do lote total para produzir um pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato ramificado. Água desionizada (1,34 gramas) foi adicionada e reagida a 60 °C. O dióxido de carbono foi removido via degaseificação a vácuo. A temperatura foi aumentada para 75 °C e 39,66 gramas de ciclohexanodimetanol foi adicionado como um extensor de cadeia. Após mistura e degaseificação, o líquido foi vertido em um molde de vidro como descrito acima e curado a 143 °C (290 °F) por 48 horas. A desmoldagem foi realizada a temperatura ambiente (25 °C) e produziu uma folha de plástico de elevada qualidade ótica.

[01122] Exemplo H

[01123] Exemplo H1

[01124] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a

seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4-butanodiol	TMP	Des W	175,94	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	45,06	44,00	131,2		

Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	31,54	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	17,93%	7,50%	74,57%		
Massas do monômero para o experimento	53,78	22,51	223,71		

[01125] Os 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada e fundida em uma célula de fundição pré-aquecida de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C e 6 horas a 150 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 102 polegadas-libras (12 J).

[01126] Exemplo H2

[01127] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4- butanodiol	TMP	Des W	175,94	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		

Peso do Equivalente	45,06	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	31,54	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	17,93%	7,50%	74,57%		
Massas do monômero para o experimento	53,78	22,51	223,71		
% de peso do segmento rígido	70,13				
% de peso de uretano	33,53				
Mc	1759,42				

[01128] Os 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição pré-aquecida de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 110 polegadas-libras (13 J).

[01129] Exemplo H3

[01130] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4-butanodiol	TMP	Des W	175,94	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	45,06	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	31,54	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	17,93%	7,50%	74,57%		
Massas do monômero para o experimento	53,78	22,51	223,71		
% de peso do segmento rígido	70,13				
% de peso de uretano	33,53				
Mc	1759,42				

[01131] Os 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e

com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 131 polegadas-libras (15 J).

[01132] Exemplo H4

[01133] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a

seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,5-pentanodiol	TMP	Des W	180,85	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	52,075	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	36,45	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	20,16%	7,30%	72,55%		
Massas do monômero para o experimento	60,47	21,90	217,64		
% de peso do segmento rígido	70,94				

% de peso de uretano	32,62				
Mc	1808,53				

[01134] Os 1,5-pentanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 135 polegadas-libras (15 J).

[01135] Exemplo H5

[01136] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,5-pentanodiol	TMP	Des W	178,43	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	52,075	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,4000	0,600	1,000		
Massa do Monômero	20,83	26,40	131,20		
% de peso do Monômero	11,67%	14,80%	73,53%		

Massas do monômero para o experimento	35,02	44,39	220,59		
% de peso do segmento rígido	41,09				
% de peso de uretano	33,07				
Mc	892,15				

[01137] Os 1,5-pentanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 71 polegadas-libras (8 J).

[01138] Exemplo H6

[01139] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	CHDM	1,5-pentanodiol	TMP	Des W	187,86	300,00
OH #	-	-	-	-		

Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	72,11	52,075	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Massa do Monômero	25,24	18,23	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	13,43%	9,70%	7,03%	69,84%		
Massas do monômero para o experimento	40,30	29,11	21,08	209,51		
% de peso do segmento rígido	37,88					
% de peso de uretano	31,41					
Mc	1878,65					

[01140] Os 1,5-pentanodiol, CHDM, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 143 polegadas-libras (16 J).

[01141] Exemplo H7

[01142] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	CHDM	TMP	Des W	194,88	352,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	72,11	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	50,48	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	25,90%	6,77%	67,32%		
Massas do monômero para o experimento	91,17	23,84	236,98		
% de peso do segmento rígido	73,03				
% de peso de uretano	30,28				
Mc	1948,77				

[01143] Os CHDM, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3

cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 63 polegadas-libras (7 J).

[01144] Exemplo H8

[01145] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)
Nome do Monômero	CHDM	1,4-butanodiol	TMP	Des W	185,41
OH #	-	-	-	-	
Ácido #	-	-	-	-	
Peso do Equivalente	72,11	45,06	44,00	131,2	
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000	
Massa do Monômero	25,24	15,77	13,20	131,20	
% de peso do Monômero	13,61%	8,51%	7,12%	70,76%	
Massas do monômero para o experimento	40,84	25,52	21,36	212,29	
% de peso do segmento rígido	38,38				
% de peso de uretano	31,82				
Mc	1854,10				

[01146] Os 1,4-butanodiol, CHDM, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida

compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 47 polegadas-libras (5 J).

[01147] Exemplo H9

[01148] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a

seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,6-hexanodiol	TMP	Des W	185,76	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	59,09	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	41,36	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	22,27%	7,11%	70,63%		
Massas do monômero para o experimento	66,80	21,32	211,88		
% de peso do segmento rígido	71,71				

% de peso de uretano	31,76				
Mc	1857,63				

[01149] Os 1,6-hexanodiol, trimetilopropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 130 polegadas-libras (15 J).

[01150] Exemplo H10

[01151] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,6-hexanodiol	1,4-butanodiol	TMP	Des W	180,85	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	59,09	45,06	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Massa do Monômero	20,68	15,77	13,20	131,20		

% de peso do Monômero	11,44%	8,72%	7,30%	72,55%		
Massas do monômero para o experimento	34,31	26,16	21,90	217,64		
% de peso do segmento rígido	91,09					
% de peso de uretano	32,62					
Mc	1808,53					

[01152] Os 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 53 polegadas-libras (6 J).

[01153] Exemplo H11

[01154] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	CHDM	1,6-hexanodiol	TMP	Des W	190,32	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	72,11	59,09	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Massa do Monômero	25,24	20,68	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	13,26%	10,87%	6,94%	68,94%		
Massas do monômero para o experimento	39,78	32,60	20,81	206,81		
% de peso do segmento rígido	96,51					
% de peso de uretano	31,00					
Mc	1903,20					

[01155] Os 1,6-hexanodiol, CHDM, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 124 polegadas-libras (14 J).

[01156] Exemplo H12

[01157] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4-ciclohexanodiol	TMP	Des W	185,06	352,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	58,08	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	40,66	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	21,97%	7,13%	70,90%		

Massas do monômero para o experimento	77,33	25,11	249,56		
% de peso do segmento rígido	71,60				
% de peso de uretano	31,88				
Mc	1850,56				

[01158] Os 1,4-ciclohexanodiol, trimetilopropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~95 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em a célula de fundição de 15 cm x 15 cm x 0,3 cm (6" x 6" x 0,25") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner foi 7 polegadas-libras (1 J).

[01159] Exemplo H13

[01160] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Etileno glicol	TMP	Des W	166,12	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	31,035	44,00	131,2		

Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	21,72	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	13,08%	7,95%	78,98%		
Massas do monômero para o experimento	39,23	23,84	236,93		
% de peso do segmento rígido	68,36				
% de peso de uretano	35,52				
Mc	1661,25				

[01161] Os etileno glicol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 4 polegadas-libras (4 J).

[01162] Exemplo H14

[01163] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

		Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
	Sólidos		

Nome do Monômero	1,4-butanodiol	pentaeritritol	Des W	172,95	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	45,06	34,04	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	31,54	10,21	131,20		
% de peso do Monômero	18,24%	5,90%	75,86%		
Massas do monômero para o experimento	54,71	17,71	227,58		
% de peso do segmento rígido	71,34				
% de peso de uretano	34,11				
Mc	2306,04				

[01164] Os 1,4-butanodiol, pentaeritritol, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~150 °C. O pentaeritritol nunca dissolveu.

[01165] Exemplo H15

[01166] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a

seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4-benzenodimetanol	TMP	Des W	192,76	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	69,085	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	48,36	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	25,09%	6,85%	68,06%		
Massas do monômero para o experimento	75,26	20,54	204,19		
	95,81				
% de peso do segmento rígido	72,73				

% de peso de uretano	30,61				
Mc	1927,60				

[01167] Os 1,4-benzenodimetanol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 63 polegadas-libras (7 J).

[01168] Exemplo H16

[01169] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	CHDM	1,4-benzenodimetanol	TMP	Des W	193,82	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	72,11	69,085	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Massa do Monômero	25,24	24,18	13,20	131,20		

% de peso do Monômero	13,02%	12,48%	6,81%	67,69%		
Massas do monômero para o experimento	39,07	37,43	20,43	203,08		
% de peso do segmento rígido	98,38					
% de peso de uretano	30,44					
Mc	1938,18					

[01170] Os 1,4-benzenodimetanol, CHDM, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 75 polegadas-libras (9 J).

[01171] Exemplo H17

[01172] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4-benzenodimetano	1,4-butanodio	TMP	Des W	184,35	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	69,085	45,06	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Massa do Monômero	24,18	15,77	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	13,12%	8,55%	7,16%	71,17%		
Massas do monômero para o experimento	39,35	25,66	21,48	213,51		
% de peso do	93,16					

segmento rígido						
% de peso de uretano	32,00					
Mc	1843,51					

[01173] Os 1,4-benzenodimetanol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner foi 62 polegadas-libras (7 J).

[01174] Exemplo H18

[01175] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)
Nome do Monômero	1,4- benzenodimetanol	1,6- hexanodiol	TMP	Des W	189,26
OH #	-	-	-	-	
Ácido #	-	-	-	-	
Peso do Equivalente	69,085	59,09	44,00	131,2	
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000	

Massa do Monômero	24,18	20,68	13,20	131,20	
% de peso do Monômero	12,78%	10,93%	6,97%	69,32%	
Massas do monômero para o experimento	38,33	32,78	20,92	207,97	
% de peso do segmento rígido	95,93				
% de peso de uretano	31,17				
Mc	1892,61				

[01176] Os 1,4-benzenodimetanol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner foi 64 polegadas-libras (7 J).

[01177] Exemplo H19

[01178] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	4,4'-trimetileno dipiperidina	TMP	Des W	213,80	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	99,14	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	69,40	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	32,46%	6,17%	61,37%		
Massas do monômero para o experimento	97,38	18,52	184,10		
% de peso do segmento rígido	75,42				
% de peso de uretano	27,60				
Mc	2137,98				

[01179] Os 4,4'-trimetileno dipiperidina, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. A temperatura inicial foi cerca de 50 °C, e quando agitada saltou para cerca de 60 °C e gelificou em uma massa branca.

[01180] Exemplo H20

[01181] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4-bis(hidroxi)etil piperazina	TMP	Des W	205,38	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	87,12	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	60,98	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	29,69%	6,43%	63,88%		
Massas do monômero para o experimento	89,08	19,28	191,64		

% de peso do segmento rígido	74,41				
% de peso de uretano	28,73				
Mc	2053,84				

[01182] Os 1,4-bis(hidroxiethyl) piperazina, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C, quando a viscosidade aumentou a um ponto onde não podia mais ser agitada. A mistura não foi clara e 1,4-bis(hidroxiethyl) piperazina não fundido foi presente na mistura.

[01183] Exemplo H21

[01184] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			
Nome do Monômero	N,N'-bis(2-hidroxiethyl) oxamida	1,4-butanodiol	TMP	Des W
OH #	-	-	-	-
Ácido #	-	-	-	-
Peso do Equivalente	88,08	45,06	44,00	131,2
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000
Massa do Monômero	30,83	15,77	13,20	131,20
% de peso do Monômero	16,14%	8,26%	6,91%	68,69%
Massas do monômero para o experimento	22,60	11,56	9,68	96,17

	-	11,61	4,83	47,94
% de peso do segmento rígido	40,18			
% de peso de uretano	30,89			
Mc	1909,99			

[01185] Os N,N'-bis(2-hidroxietil) oxamida, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C, quando a viscosidade aumentou a um ponto onde não podia mais ser agitada. A mistura não foi clara e N,N'-bis(2-hidroxietil) oxamida não fundida esteve presente na mistura.

[01186] Exemplo H22

[01187] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	3,6-ditio-1,2-octanodiol	TMP	Des W	208,52	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	91,6	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	64,12	13,20	131,20		

% de peso do Monômero	30,75%	6,33%	62,92%		
Massas do monômero para o experimento	92,25	18,99	188,76		
	-				
% de peso do segmento rígido	74,79				
% de peso de uretano	28,29				
Mc	2085,20				

[01188] Os 3,6-ditria-1,2-octanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C, quando a viscosidade aumentou a um ponto onde não podia mais ser agitada. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 15 cm x 15 cm x 0,3 cm (6" x 6" x 0,25") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 81 polegadas-libras (9 J).

[01189] Exemplo H23

[01190] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos	Peso do Polímero (g)
--	---------	----------------------

Nome do Monômero	3,6-ditia- 1,2- octanodiol	bis(4-(2- hidroxietoxi)- 3,5- dibromofenil) sulfona	CHDM	TMP	Des W	258,90
OH #	-	-	-	-	-	
Ácido #	-	-	-	-	-	
Peso do Equivalente	91,6	326,985	72,11	44,00	131,2	
Equivalentes desejados	0,2333	0,2333	0,2333	0,300	1,000	
Massa do Monômero	21,37	76,30	16,83	13,20	131,20	
% de peso do Monômero	8,26%	29,47%	6,50%	5,10%	50,68%	
Massas do monômero para o experimento	24,77	88,41	19,50	15,30	152,03	300,00
% de peso do segmento rígido	99,10					
% de peso de uretano	22,79					
Mc	2588,96					

[01191] Os 3,6-ditio-1,2-octanodiol, bis(4-(2-hidroxietoxi)-3,5-dibromofenil) sulfona, CHDM, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi degaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C.

[01192] Exemplo H24

[01193] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	2,2-tiodietanol	TMP	Des W	187,17	200,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	61,10	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,7000	0,300	1,000		
Massa do Monômero	42,77	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	22,85%	7,05%	70,10%		
Massas do monômero para o experimento	45,70	14,11	140,20		

% de peso do segmento rígido	71,92				
% de peso de uretano	31,52				
Mc	1871,67				

[01194] Os 2,2-tiodietanol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~95 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 15 cm x 15 cm x 0,3 cm (6" x 6" x 0,25") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner foi 5 polegadas-libras. (1 J) e a amostra foi quebradiça.

[01195] Exemplo H25

[01196] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	tiodietanol	1,4-butanodiol	TMP	Des W	181,56	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	61,1	45,06	44,00	131,2		

Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Massa do Monômero	21,39	15,77	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	11,78%	8,69%	7,27%	72,26%		
Massas do monômero para o experimento	35,34	26,06	21,81	216,79		
% de peso do segmento rígido	37,07					
% de peso de uretano	32,50					
Mc	1815,56					

[01197] Os tiodietanol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 39 polegadas-libras (4 J).

[01198] Exemplo H26

[01199] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	tiodietanol	1,6-hexanodiol	TMP	Des W	186,47	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	61,1	59,09	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Massa do Monômero	21,39	20,68	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	11,47%	11,09%	7,08%	70,36%		
Massas do monômero para o experimento	34,41	33,27	21,24	211,08		
% de peso do segmento rígido	36,09					
% de peso de uretano	31,64					

Mc	1864,67					
----	---------	--	--	--	--	--

[01200] Os tiodietanol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm (12" x 12" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 55 polegadas-libras (6 J).

[01201] Exemplo H27

[01202] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,4-butanodiol	Des N 3400	Des W	182,80	300,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	45,06	153,00	131,2		
Equivalentes desejados	1,0000	0,300	0,700		
Massa do Monômero	45,06	45,90	91,84		
% de peso do Monômero	24,65%	25,11%	50,24%		

Massas do monômero para o experimento	73,95	75,33	150,72		
% de peso do segmento rígido	96,42				
% de peso de uretano	32,28				
Mc	1828,00				

[01203] Os 1,4-butanodiol, Des N 3400 e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C. A mistura foi desgaseificada, e fundida em a célula de fundição de 15 cm x 15 cm x 0,3 cm (6" x 6" x 0,25") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 35 polegadas-libras (4 J).

[01204] Exemplo H28

[01205] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos				Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	H <sub>2</sub> O	1,4-butanodiol	TMP	Des W	163,32	300,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		

Peso do Equivalente	9,01	45,06	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Massa do Monômero	3,15	15,77	13,20	131,20		
% de peso do Monômero	1,93%	9,66%	8,08%	80,33%		
Massas do monômero para o experimento	5,79	28,97	24,25	240,99		
% de peso do segmento rígido	79,41					
% de peso de uretano	36,12					
$M_c$	1633,25					

[01206] Os 1,4-butanodiol, TMP, DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C), e água desionizada foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C e permitida compatibilizar. Após a compatibilização, condensação (água) foi observada nos lados do recipiente.

[01207] Exemplo H29

[01208] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
TMP	44,7	0,05	2,2	1,3
1,4-butanodiol	45	0,95	42,8	24,3
Des W	131	1,0	131	74,4

[01209] Os 1,4-butanodiol, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~110 °C. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 38 cm x 38 cm x 0,3 cm (15" x 15" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi 300 polegadas-libras (35 J). O WU foi 33,5%, o Wc foi 46% e o Mc foi 10,569 g/mol.

[01210] Exemplo H30

[01211] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
TMP	44,7	0,05	2,2	1,2
1,5-pentanodiol	52	0,95	49,5	27,1
Des W	131	1,0	131	71,7

[01212] Os 1,5-pentanodiol, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~110 °C. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 38 cm x 38 cm x 0,3 cm (15" x 15" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner

média foi 400 polegadas-libras (46 J). O WU foi 32,3%, o Wc foi 44,3% e o Mc foi 10,973 g/mol.

[01213] Exemplo H31

[01214] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
TMP	44,7	0,05	2,2	1,0
1,10-decanodiol	87	0,95	82,8	38,3
Des W	131	1,0	131	60,6

[01215] Os 1,10-decanodiol, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~110 °C. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 38 cm x 38 cm x 0,3 cm (15" x 15" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência de Impacto de Gardner média foi > 640 polegadas-libras (> 74 J). O WU foi 27,3%, o Wc foi 37,5% e o Mc foi 12,974 g/mol. A Resistência à impacto Dynatup foi 77 Joules.

[01216] Exemplo H32

[01217] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
TONE 210	406,4	0,2	81,3	32,3
1,5-pentanodiol	52	0,5	26,0	10,3
TMP	44,7	0,3	13,4	5,3
Des W	131	1,0	131	52,0

[01218] Os TONE 210, 1,5-pentanodiol, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~110 °C. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 38 cm x 38 cm x 0,3 cm (15" x 15" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. O WU foi 23,4%, o Wc foi 32% e o Mc foi 2542 g/mol.

[01219] Exemplo H33

[01220] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
TONE 210	406,4	0,15	61,0	26,1
1,5-pentanodiol	52	0,55	28,6	12,2
TMP	44,7	0,3	13,4	5,7
Des W	131	1,0	131	56,0

[01221] Os TONE 210, 1,5-pentanodiol, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~110 °C. A mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 38 cm x 38 cm x 0,3 cm (15" x 15" x 0,125") pré-aquecida a 121 °C. A fundição foi curada por 48 horas a 121 °C. O WU foi 25,2%, o Wc foi 34,6% e o Mc foi 2342 g/mol.

[01222] Exemplo I

[01223] Amostras de Formulações 1-10 do Exemplo A, Plexiglas a partir de McMasterCarr, Poli 84 acrílico estirado e LEXAN de categoria comercial foram testados para Fator K de acordo com as condições a seguir:

[01224] Célula de carga: 2000 lbf

Umidade(%): 50

Temperatura: 23 °C (73 °F)

Teste de velocidade: 320 lbf/min

Espessura: 0,120"

Teste #	ID da amostra	Largura (polegada)	Espessura (polegada)	Ruptura (polegada)	Carga (libras)	Tempo (sec)	Fator K
34	1A	2,138	0,123	0,575	345,800	345,800	1296,220
36	1B	2,144	0,122	0,600	318,400	318,400	1241,140
35	1C	2,135	0,128	0,700	294,200	294,200	1199,424
31	2A	1,995	0,123	0,750	304,400	304,400	1477,415
33	2B	1,990	0,131	0,650	322,100	322,100	1330,586
32	2C	1,965	0,132	0,750	278,700	278,700	1279,169
29	3A	1,986	0,125	0,475	216,400	216,400	777,079
30	3B	1,972	0,130	0,425	228,200	228,200	746,028
1	3C	1,988	0,127	0,750	175,600	117,067	822,370
26	4A	2,017	0,125	0,600	327,500	327,500	1321,788
27	4B	2,009	0,120	0,750	276,500	276,500	1359,195
28	4C	2,023	0,123	0,675	283,500	283,500	1259,891
24	5A	2,023	0,122	0,600	20,9,4	157,050	866,505
23	5B	2,020	0,120	0,750	179,900	107,940	874,598
25	5C	2,056	0,166	0,700	205,100	205,100	967,357
14	6A	2,053	0,124	0,650	291,000	218,250	1225,187
16	6B	2,039	0,122	0,670	245,900	245,900	1086,512

15	6C	2,068	0,127	0,690	271,100	232,371	1144,531
12	7A	2,024	0,127	0,620	277,600	185,067	1125,576
13	7B	2,034	0,130	0,750	288,300	192,200	1288,378
11	7C	2,019	0,128	0,750	278,700	101,345	1276,297
10	8A	2,006	0,124	0,960	238,400	158,933	1388,038
9	8B	2,021	0,124	0,800	284,600	87,569	1402,845
2	8C	2,009	0,118	0,750	355,400	266,550	1776,120
6	9A	2,003	0,118	0,520	1179,000	428,727	4681,823
8	9B	2,020	0,123	0,670	345,800	106,400	1525,675
7	9C	1,992	0,118	0,450	1220,000	395,676	4486,874
3	10A	2,010	0,116	0,750	782,300	586,725	3956,318
4	10B	2,021	0,119	0,450	742,600	270,036	2655,849
5	10C	2,023	0,119	0,450	756,000	274,909	2700,237
21	11A	2,011	0,132	0,650	272,200	98,982	1106,454
22	11B	2,006	0,130	0,650	220,700	115,148	910,576
20	11C	2,011	0,130	0,650	255,000	78,462	1048,797
19	12A	2,019	0,134	0,650	873,600	268,800	3470,984
17	12B	2,021	0,132	0,680	798,900	290,509	3313,758
18	12C	2,023	0,133	0,710	863,400	313,964	3655,555
37	13A	2,036	0,125	1,500	1435,000	521,818	15960,66
38	13B	2,024	0,126	1,500	1401,000	262,688	15670,10
39	13C	2,024	0,133	1,500	1456,000	273,000	15489,38

[01225] Exemplo J

[01226] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	1,5-pentanodiol	TMP	Des W		2100,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	52,075	44,00	131,2		
Equivalentes desejados	0,4000	0,600	1,000		
Massa do Monômero	20,83	26,40	131,20	178,43(sum)	
% de peso do Monômero	11,67%	14,80%	73,53%		
Massas do monômero para o experimento	245,15	310,71	1544,13		
% de peso do segmento rígido	41,09	0,4(131 + 52)/178,43			

% de peso de uretano	33,07	59 g/eq./ 178,43g/eq.			
Mc	892,15	178,43/ 0,2 moles TMP			

[01227] Os 1,5-pentanodiol, trimetilolpropano, e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~115 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 14" x 14" x 0,375" pré-aquecida a 121 °C. Um primeiro conjunto de amostras foi curado por 48 horas a 121 °C. Um segundo conjunto de amostras foi curado por 48 horas a 121 °C e por 12 horas a 145 °C. Cada conjunto de amostras foi avaliado quanto a resistência à fadiga por tensão por imersão por 30 minutos em 75% de solução aquosa de ácido sulfúrico. O segundo conjunto de amostras passou 30 minutos a 4000 psi.

[01228] Exemplo K

[01229] Trimetilolpropano (0,05 equivalentes), 1,10-decanodiol (0,95 equivalentes) e DESMODUR W (1,0 equivalentes, pré-aquecido a 80 °C) foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a 110 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 12" x 12" x 0,125" pré-aquecida a 143 °C. A célula preenchida foi curada por 48 horas a 121 °C. A resistência à impacto Multiaxial Dynatup foi 77 Joules, medida de acordo com ASTM-D 3763-02. A resistência à impacto Multiaxial Dynatup da amostra de LEXAN foi 72 Joules.

[01230] Exemplo L

[01231] Exemplo L1

[01232] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,3 equivalentes de 1,5-pentanodiol, 1,0 equivalente de DESMODUR W e 10 ppm de diacetato de dibutil estanho como reagentes em um recipiente de vidro sob

vácuo. A temperatura de reação foi mantida a 143 °C por 10 horas e 0,4 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,3 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados. Após cerca de 30 minutos a 110 °C, a mistura foi fundida entre moldes de vidro revestidos para liberação e curada por 72 horas a 143 °C (290 °F). O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A resistência de Impacto de Gardner foi 256 polegadas-libras (29 J).

[01233] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,5 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W e 10 ppm de diacetato de dibutil estanho como reagentes em um recipiente de vidro sob vácuo. A temperatura de reação foi mantida a 143 °C por 10 horas e 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,3 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados. Após cerca de 30 minutos a 110 °C, a mistura foi fundida entre moldes de vidro revestidos para liberação e curada por 72 horas a 143 °C (290 °F). O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A resistência de Impacto de Gardner foi 256 polegadas-libras (29 J).

[01234] A amostra preparada a partir de um pré-polímero de uretano funcional de isocianato tendo uma quantidade mais alta (0,5 equivalentes) de 1,5-pentanodiol teve uma resistência de Impacto de Gardner mais elevada. Embora sem intenção de estar ligado a qualquer teoria, acredita-se que a miscibilidade entre os componentes é aprimorada por pré-reagir uma porção do diol de cadeia curta com o poliisocianato.

[01235] Exemplo L2

[01236] Amostras Preparadas usando Pré-polímero de isocianato funcional

[01237] Amostra A

[01238] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,3 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) em um recipiente de reação de vidro sob vácuo e manta de nitrogênio. Os componentes de pré-polímero foram pré-

aquecidos a uma temperatura de 110 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes de misturar. O recipiente de reação de vidro foi pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes de pré-polímero. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por 15 minutos. Em seguida, 0,4 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,3 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados. Os 0,4 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,3 equivalentes de trimetilolpropano foram pré-aquecidos a uma temperatura de 80 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes da adição dos mesmos à mistura. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 15 minutos até uma temperatura de aproximadamente 120 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob uma pressão a vácuo de -28 mm Hg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 256 polegadas-libras (29 J).

[01239] Amostra B

[01240] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,3 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W em um recipiente de reação de vidro sob vácuo e manta de nitrogênio. Os componentes de pré-polímero foram pré-aquecidos a uma temperatura de 110 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes de misturar. O recipiente de reação de vidro foi pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes de pré-polímero. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por 15 minutos. Em seguida, 0,1 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,6 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados. Os 0,1 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,6

equivalentes de trimetilolpropano foram pré-aquecidos a uma temperatura de 80 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes da adição dos mesmos à mistura. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 15 minutos até uma temperatura de aproximadamente 120 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -29 mm Hg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 100 polegadas-libras (11,3 J).

[01241] Amostra C

[01242] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,3 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W em um recipiente de reação de vidro sob vácuo e manta de nitrogênio. Os componentes de pré-polímero foram pré-aquecidos a uma temperatura de 110 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes de misturar. O recipiente de reação de vidro foi pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes de pré-polímero. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por 15 minutos. Em seguida, 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,5 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados. Os 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,5 equivalentes de trimetilolpropano foram pré-aquecidos a uma temperatura de 80 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes da adição dos mesmos à mistura. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 15 minutos até uma temperatura de aproximadamente 120 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -28 mm Hg. Em seguida, a mistura foi

fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 56 polegadas-libras (6,3 J).

[01243] As amostras A-C foram avaliadas quanto a temperatura de transição de vidro (Tg), resistência de Impacto de Gardner, Índice de amarelecimento (YI), Transmitância de luz (%T), Resistência à tensão em rendimento, Alongamento de tensão em ruptura, e Módulo de Young. A temperatura de transição de vidro (Tg) foi medida usando DMA. Barras retangulares com dimensões nominais: ~60 mm de comprimento x 13 mm de largura x ~3 mm de espessura foram montadas sobre a TAI DMA 2980 no modo de flexão de três pontos (50 mm de vão) e lido a 3 °C/min. A partir de -90 a 180 °C a uma frequência de 1 Hz, 20 µm de amplitude, 120% de autotensão, 10 mN de força estática e um ponto de dados coletados por 4 segundos. Resistência à tensão em rendimento, Alongamento de tensão em ruptura e Módulo de Young foram medidos a cerca de 25 °C de acordo com ASTM-D-638-03 para cinco amostras de cada uma das amostras A-C. Antes de testar, as amostras foram condicionadas por cerca de 40 horas a cerca de 23 °C e 50% de RH. As dimensões médias da amostra foram 17,78 cm x 1,285 cm x 0,345 cm (7" x 0,506" x 0,136"). A velocidade de cruzeta foi 6,0 polegadas/min (15,24 cm/min). Os resultados são determinados abaixo:

Amostra #	DMA Tg (°C)	Resistência a Impacto de Gardner (Polegadas-libras)	Índice de Amarelecimento (YI)	%T	Resistência à tensão em rendimento (PSI)	Alongamento de tensão em ruptura (%)	Módulo de tensão (Youngs) (PSI)

A	116	126	0,71	89,63	12700	20	301000
A		140					
A		77					
B	134	28	1,2	91,48	14200	15	328000
C	130	61	1,21	90,58	13900	14	321000

[01244] Amostra D

[01245] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,1 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W em um recipiente de reação de vidro sob vácuo e manta de nitrogênio. O recipiente de reação de vidro foi pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes de pré-polímero. A temperatura inicial de reação dos componentes foi 67 °C e aquecido a 90 °C. Os componentes de pré-polímero foram pré-aquecidos a uma temperatura de 110 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes de misturar. A temperatura foi aumentada para 125 °C sobre aproximadamente 135 minutos até que a temperatura dos componentes de pré-polímero foi aproximadamente 121 °C. Em seguida, 0,9 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados à mistura. Os 0,9 equivalentes de trimetilolpropano foram pré-aquecidos a uma temperatura de 130 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes da adição dos mesmos à mistura. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 27 polegadas-libras (3 J).

[01246] Amostra E

[01247] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W em um recipiente de vidro sob vácuo e manta de nitrogênio. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por duas horas e 0,8 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados. Após cerca de 30 minutos a 110 °C, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C, e então curado por 72 horas a 143 °C (290 °F). O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 20 polegadas-libras (2,2 J). Resistência de fator de ruptura do Fator K foi 800 libras/polegada 3/2. A amostra foi avaliada quanto a resistência à fadiga por tensão por imersão em 75% de solução aquosa de ácido sulfúrico. Nenhuma degradação da amostra foi observada após dois meses a 4000 psi (27,6 MPa) de tensão.

[01248] As amostras D e E foram avaliadas para Módulo de tensão, temperatura de transição de vidro e resistência de Impacto de Gardner na maneira discutida acima para amostras A-C, assim como densidade, Fator K, Percentual de turbidez (Abrasão de Taber), Resistência do solvente usando cloreto de metileno de acordo com MIL-PRF-25690B (29 de Janeiro de 1993) e Emenda I (25 de Junho de 1995), resistência à fadiga por tensão usando 75% de ácido sulfúrico, e coeficiente de expansão térmica. Densidade (gramas/cm<sup>3</sup>) de sólidos foi medida de acordo com ASTM-D 792-00. Abrasão de Taber (% de Turbidez) foi medida por 100 ciclos usando a Máquina de Abrasão de Taber tendo uma roda de abrasão CS-10F com 500 gramas de peso, para uma amostra de tamanho 7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm (3" por 3" por 1/8") de acordo com ASTM D 1044-99. Resistência de propagação de ruptura de Fator K foi medida de acordo com Departamento de Defesa dos EUA MIL-PRF-25690B (29 de Janeiro de 1993). A

resistência à fadiga por tensão foi medida por imersão em 75% de solução aquosa de ácido sulfúrico a 3500 psi de acordo com MIL-PRF-25690B (29 de Janeiro de 1993) e Emenda I (25 de Junho de 1995). Coeficiente de expansão térmica linear foi medida usando um analisador Termomecânico duPont (TMA) de acordo com ASTM E 228-95. Os resultados são determinados abaixo:

	Amostra D	Amostra E
	0,1PDO/ 0,9 TMP/DesW	0,21PDO/ 0,9 TMP/Des W
Módulo de tensão (PSI)	421,000	395,000
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,131	1,125
Tg (°C)	174	163
Fator K	752	868
% de Turbidez (Abrasão - 100 ciclos)	15,8	15,8
Impacto (polegada-libra)	22	22
Resistência do solvente cloreto de metileno	24 horas	25 horas
Resistência a tensão por fadiga (75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> @ 3500 psi)		11 dias +
Coeficiente de expansão térmica (PPM/°C)	68,06	63,14

[01249] Amostra F

[01250] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de

DESMODUR W em um recipiente de vidro sob vácuo e manta de nitrogênio. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por duas horas, então a amostra foi resfriada a temperatura ambiente (cerca de 25 °C). A amostra foi reaquecida a 110 °C e 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol foi adicionada. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por 12 horas e 0,6 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados. Após cerca de 30 minutos a 110 °C, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C, e então curado por 72 horas a 143 °C (290 °F). O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 100 polegadas-libras (11,3 J). Uma amostra de uma polegada de espessura foi mantida na frente de uma placa de superfície branca e não foram observadas estriações quando luz foi direcionada sobre a amostra ("Teste visual de estriação").

[01251] Amostra G

[01252] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W em um recipiente de vidro sob vácuo e manta de nitrogênio. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por duas horas, então a amostra foi resfriada a temperatura ambiente (cerca de 25 °C). A amostra foi reaquecida a 110 °C e 0,15 equivalentes de 1,5-pentanodiol foi adicionada. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por 12 horas e 0,6 equivalentes de trimetilolpropano e 0,05 equivalentes de 1,5-pentanodiol foram adicionados. Após cerca de 30 minutos a 110 °C, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C, e então curado por 72 horas a 143 °C (290 °F). O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico

foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 110 polegadas-libras (12,4 J). Uma amostra de uma polegada de espessura foi mantida na frente de uma placa de superfície branca e não foram observadas estriações quando luz foi direcionada sobre a amostra.

[01253] Teste de Balística

[01254] Uma amostra de 15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") de espessura de cada uma das Formulações A-G do Exemplo L2 acima foi curada por aquecimento a 143 °C (290 °F) por 48 horas. Uma bala de calibre 0,40 que disparou a partir de 9,1 m (30 pés) a uma velocidade de 300 metros/segundos (987 pés/segundos) ricocheteou para fora da superfície de cada amostra e o plástico não rachou. Uma bala de 9 mm que disparou a partir de 6,1 m (20 pés) a uma velocidade de 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) ricocheteou para fora da superfície de cada amostra e o plástico não rachou.

[01255] Amostras Preparadas Sem Pré-polímero

[01256] Amostra H Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
TMP	44,7	0,90	40,2	22,8
1,5-pentanodiol	52	0,10	5,20	2,95
Des W	131	1,0	131	74,2

[01257] Os 1,5-pentanodiol, TMP e DESMODUR W (cada um pré-aquecido a 80 °C) foram adicionados a um recipiente de reação de vidro (sob manta de nitrogênio) que foi pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 30 minutos e aquecido até uma temperatura de aproximadamente 118 °C

enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -29 mm Hg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 27 polegadas-libras (3 J).

[01258] Amostra I

[01259] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
TMP	44,7	0,79	35,3	19,9
1,5-pentanodiol	52	0,21	10,9	6,2
Des W	131	1,0	131	73,9

[01260] Os 1,5-pentanodiol, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados a um recipiente de reação de vidro (sob manta de nitrogênio) pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 30 minutos e aquecido a uma temperatura de aproximadamente 118 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -29 mmHg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi

removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner. A resistência de Impacto de Gardner foi 100 polegadas-libras (11 J). O % de peso do segmento rígido foi 21,69, o % de peso de uretano foi 33,25, e o Mc foi 673,8 g/mol.

[01261] Amostra J

[01262] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
1,4-butanodiol	45,1	0,63	28,4	14,1
PC-1733	407,6	0,07	28,5	14,2
TMP	44,7	0,30	13,4	6,7
Des W	131,2	1,0	131,2	65,1

[01263] Os 1,4-butanodiol, PC-1733 policarbonato diol, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados a um recipiente de reação de vidro (sob manta de nitrogênio) pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 20 minutos e aquecido a uma temperatura de aproximadamente 121 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -28 mm Hg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 120 °C. A mistura foi curada por 2 horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A folha de plástico foi então removida a partir do molde de vidro e cortada em amostras de 5,1 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (2" x 2" x 1/8") para Teste de Impacto de Gardner.

A resistência de Impacto de Gardner foi 520 polegadas-libras (29 J). O % de peso do segmento rígido foi 55%, o % de peso de uretano foi 29,276, e o Mc foi 2015,3 g/mol.

[01264] Amostra K

[01265] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
CHDM	72,1	0,80	57,7	24,6
PC-1733	407,6	0,10	40,8	17,4
TMP	44,7	0,10	4,5	1,9
Des W	131,2	1,0	131,2	56,0

[01266] Os CHDM, PC-1733, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados a um recipiente de reação de vidro (sob manta de nitrogênio) pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 20-25 minutos e aquecido a uma temperatura de aproximadamente 121 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -28 mm Hg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. O Wc foi 27,5%, o % de peso de uretano foi 25,33, e o Mc foi 7094,5.

[01267] Amostra L

[01268] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
CHDM	72,1	0,70	50,5	20,2
PC-1733	407,6	0,15	61,1	24,5
TMP	44,7	0,15	6,7	2,7
Des W	131,2	1,0	131,2	52,6

[01269] Os CHDM, PC-1733, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados a um recipiente de reação de vidro (sob manta de nitrogênio) pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 20-25 minutos até uma temperatura de aproximadamente 122 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -28 mmHg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. O % de peso do segmento rígido foi 23,85, o % de peso de uretano foi 25,2, e o Mc foi 4680.

[01270] Amostra M

[01271] Um poliuretano foi preparado a partir dos componentes a seguir:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
CHDM	72,1	0,70	50,5	21,8
PC-1733	407,6	0,10	40,8	17,6
TMP	44,7	0,20	8,9	3,9

Des W	131,2	1,0	131,2	56,7
-------	-------	-----	-------	------

[01272] Os CHDM, PC-1733, TMP e DESMODUR W (pré-aquecidos a 80 °C) foram adicionados a um recipiente de reação de vidro (sob manta de nitrogênio) pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 20-25 minutos até uma temperatura de aproximadamente 121 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -28 mmHg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C. A mistura foi curada por duas horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. O % de peso do segmento rígido foi 61,5%, o % de peso de uretano foi 25,5, e o Mc foi 3505,7.

[01273] Exemplo L3

[01274] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,3 equivalentes de 1,5-pentanodiol, 1,0 equivalente de DESMODUR W 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) e 5 ppm de diacetato de dibutil estanho como reagentes. Os The DESMODUR W e 1,5-pentanodiol foram cada um pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 80 °C sob uma atmosfera de nitrogênio por pelo menos cerca de quatro horas antes de misturar. Os componentes foram misturados usando um Sistema de Processamento Max Uretano Modelo No. 601-000-282 oferecido pela Max Machinery, Inc. de Healdsburg, CA para os Testes 1-3 e Sistema de Processamento de Uretano Max Modelo No. 601-000-333 para os Testes 4 - 6.

[01275] O sistema de Processamento de Uretano Max foi usado para aquecer as matérias-primas às temperaturas especificadas desejadas, manter a temperatura das matérias-primas entregues à cabeça da mistura, desgaseificar cada componente e entregar as quantidades especificadas de cada matéria-prima a um

misturador dinâmico de pinos para mistura e distribuição. Consulte "Max Urethane Processing System", uma publicação da Max Machinery, Inc. (2005), incorporada por referência aqui.

[01276] Subsequentemente, o pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi reagido com 0,4 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,3 equivalentes de trimetilolpropano (Formulação 2), 0,1 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,6 equivalentes de trimetilolpropano (Formulação 3), ou 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,5 equivalentes de trimetilolpropano (Formulação 81), como indicado abaixo. Cada um dos reagentes foi aquecido a uma temperatura indicada abaixo antes de misturar. O coeficiente de fluxo de cada reagente e a temperatura na cabeça de mistura de cada ensaio estão especificadas na Tabela 27 abaixo. A velocidade de mistura foi de 13.000 rpm.

[01277] Ensaio 1

[01278] Tabela 27

		Temperatura do tanque (°C)		Temperatura	
Amostra #	Formulação	Pré-polímero	PDO	TM P	cabeça de mistura
1	2	110	89	89	110
2	2	110	89	89	110
3	2	110	89	89	110
4	2	110	89	89	110
5	2	120	100	100	120
6	2	120	100	100	120
7	2	126	100	100	126
8	2	127	100	100	127
9	2	126	100	100	126
10	2	110	100	100	110

11	2	110	100	100	110
12	2	110	100	100	110
13	3	110	100	100	110
14	3	110	100	100	110
15	3	121	110	110	121
16	3	121	110	110	121
17	81	121	110	110	121
18	81	121	110	110	121
19	2	121	110	110	110
20	2	121	110	110	110
21	2	121	110	110	110
22	2	121	110	110	110
23	2	121	110	110	110
24	2	121	110	110	110
25	2	121	110	110	110
Amostra #	Formulaçã o	Pré- polímero	PDO	TMP	cabeça de mistura
26	2	121	110	110	110
27	2	121	110	110	110
28	2	121	110	110	110
29	2	121	110	110	110
30	81	121	110	110	110
31	81	121	110	110	110
32	81	121	110	110	110
33	81	121	110	110	110
34	81	121	110	110	110
35	81	121	110	110	110

36	81	121	110	110	110
37	81	121	110	110	110
38	81	121	110	110	110
39	81	121	110	110	110
40	3	121	110	110	110
41	3	121	110	110	110
42	3	121	110	110	110
43	3	121	110	110	110
44	3	121	110	110	110
45	3	121	110	110	110
46	3	121	110	110	110
47	3	121	110	110	110
48	3	121	110	110	110
49	3	121	110	110	110
50	3	121	110	110	110
51	3	121	110	110	110
52	3	121	110	110	110
53	3	121	110	110	110
54	2	121	110	110	110
55	2	121	110	110	110
56	2	121	110	110	110
57	2	121	110	110	110
58	2	121	110	110	110
59	2	121	110	110	110
60	3	121	110	110	110
61	3	121	110	110	110
62	81	121	110	110	110

63	3	121	110	110	110
64	81	121	110	110	110
65	2	121	110	110	110
66	2	121	110	110	110
67	2	121	110	110	110
68	2	121	110	110	110
69	3	121	110	110	110
70	3	121	110	110	110
71	3	121	110	110	110
72	3	121	110	110	110
73	81	121	110	110	110
74	81	121	110	110	110
75	81	121	110	110	110
	81	121	110	110	110

[01279] O coeficiente de fluxo em gramas por minuto do pré-polímero, trimetilolpropano e 1,5-pentanodiol dentro da cabeça de mistura são determinados na Tabela abaixo. As misturas foram fundidas entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 140 °C e curado para as respectivas vezes e temperaturas determinadas na Tabela 28 abaixo. Após a cura, cada molde foi removido a partir do forno e permitido esfriar a temperatura ambiente.

[01280] Tabela 28

Amostra #	Forma.	Coeficiente de fluxo (g/min)				Cura	
		Pré-polímero	TMP	PDO	Total	Temp (°C)	Tempo (horas)
1	2	2500	353,93	228,04	3081,97	132	-

2	2	3500	495,50	319,25	4314,75	132	-
3	2	3900	552,13	355,74	4807,87	132	-
4	2	3500	495,50	319,25	4314,75	99/127	5/14
5	2	3500	495,50	319,25	4314,75	132	-
6	2	3500	495,50	319,25	4314,75	25/99/160	.5/2/14
7	2	3500	495,50	319,25	4314,75	99/127	1,25/14
8	2	3500	495,50	319,25	4314,75	99/127	0,5/14
9	2	3000	424,71	273,64	3698,36	121/160	2,75/15,5
10	2	3000	424,71	273,64	3698,36	110/160	2/15,5
11	2	3000	424,71	273,64	3698,36	100/160	4,5/15,5
12	2	3500	495,50	319,25	4314,75	100/160	4,5/15,5
13	3	3500	638,55	123,90	4262,45	100/160	1/15,5
14	3	3500	638,55	123,90	4262,45	100/160	1/15,5
15	3	3000	106,20	547,33	3653,53	100/160	1,5/15,5
16	3	3000	106,20	547,33	3653,53	100/160	1,5/15,5
17	81	3000	212,38	456,11	3668,49	100/160	1,25/15,5
18	81	3000	212,38	456,11	3668,49	100/160	1,25/15,5
19	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
20	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
21	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
22	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
23	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
24	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
25	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
26	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5

[01281] Tabela 28 continuação

#	Amostra	Forma	Coeficiente de fluxo (g/min)			Cura	
			Pré-polímero	TMP	PDO	Total	Temp. (°C)

27	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
28	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
29	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
30	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
31	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
32	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
33	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
34	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
35	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
36	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
37	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
38	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
39	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
40	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
41	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
42	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
43	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
44	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
45	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	2/15,5
46	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	2/15,5
47	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	2/15,5
48	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	2/15,5
49	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
50	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
51	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
52	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
53	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
54	2	3500	495,50	319,25	4314,75	121/160	0,5/15,5

[01282] Tabela 28 continuação

Amostra		Coeficiente de fluxo (g/min)				Cura	
#	Forma.	Pré-polímero	TMP	PDO	Total	Temp. ( °C)	Tempo (horas)
55	2	2500	353,93	228,04	3081,97	121/160	0,5/15,5
56	2	2000	283,14	182,43	2465,57	121/160	0,5/15,5
57	2	1500	212,36	136,82	1849,18	121/160	0,5/15,5
58	2	3000	424,71	273,64	3698,36	121/160	2/15,5
59	2	2500	353,93	228,04	3081,97	121/160	2/15,5
60	3	3000	106,20	547,33	3653,53	121/160	2/15,5
61	3	2500	88,50	456,11	3044,61	121/160	2/15,5
62	81	2500	176,98	380,09	3057,07	121/160	2/15,5
63	3	2000	70,80	364,89	2435,69	121/160	2/15,5
64	81	2000	141,59	304,07	2445,66	121/160	2/15,5
65	2	800	72,97	113,26	986,23	121/160	2/15,5
66	2	800	72,97	113,26	986,23	121/160	2/15,5
67	2	800	72,97	113,26	986,23	121/160	2/15,5
68	2	800	72,97	113,26	986,23	121/160	2/15,5
69	3	800	145,95	28,32	974,27	121/160	2/15,5
70	3	800	145,95	28,32	974,27	121/160	2/15,5
71	3	800	145,95	28,32	974,27	121/160	2/15,5
72	3	800	145,95	28,32	974,27	121/160	2/15,5
73	81	800	121,63	56,63	978,26	121/160	2/15,5
74	81	800	121,63	56,63	978,26	121/160	2/15,5
75	81	800	121,63	56,63	978,26	121/160	2/15,5
	81	800	121,63	56,63	978,26	121/160	2/15,5

[01283] As amostras selecionadas foram avaliadas para várias propriedades físicas. Índice de amarelecimento (YI) e Transmitância de luz (%T) após 333 horas (equivalente a cerca de um ano) exposição a QUV-B foi determinada de acordo com ASTM G-53. Os resultados são determinados na Tabela 29 abaixo.

[01284] Tabela 29

ID da AMOSTRA	Inicial		Após 333 horas QUV B		Final – Inicial	
	YI	%T	YI	%T	YI	%T
66	1,53	91,66				
70	1,63	91,96				
74	1,54	90,84				
67			6,34	89,68		
67			6,06	89,36		
Média			6,2	89,52	4,67	-2,14
71			9,62	89,89		
71			8,43	88,76		
Média			9,025	89,325	7,395	-2,635
75			9,15	88,64		
75			7,24	89,41		
Média			8,195	89,025	6,655	-1,815

[01285] Ensaio 2

[01286] Para o Teste 2, misturas foram preparadas usando os componentes como no Teste 1 acima, exceto pelas respectivas condições de mistura e de fundição que são determinadas nas Tabelas 30-31 abaixo.

[01287] Tabela 30

Amostra	Formulação.	Temperatura dos tanques ( °C)			Temperatura da cabeça de mistura ( °C)
		Pré-polímero	PDO	TMP	
1	2	100	110	110	121
2	2	121	110	110	121
3	2	121	110	110	121
4	2	121	110	110	121
5	3	121	110	110	121

6	2	121	110	110	121
7	2	123	111	110	121
8	2	123	111	110	121
9	2	121	110	110	121
10	2	121	110	110	121
11	2	121	110	110	121
12	2	121	110	110	121
13	3	121	110	110	121
14	3	121	110	110	121
15	81	121	110	110	121
16	2	121	110	110	121
17	3	121	110	110	121
18	81	121	110	110	121
19	2	121	110	110	121
20	2	121	110	110	121
21	3	121	110	110	121
22	3	121	110	110	121
23	81	121	110	110	121

[01288] Tabela 30 continuação

Amostra #	Formulação.	Temperatura dos tanques ( °C)			Temperatura da cabeça de mistura ( °C)
		Pré-polímero	PDO	TMP	
24	2	121	110	110	121
25	3	121	110	110	121
26	3	121	110	110	121
27	81	121	110	110	121
28	81	121	110	110	121

29	2	121	110	110	121
30	3	121	110	110	121
31	81	121	110	110	121
32	2	121	110	110	121
33	2	121	110	110	121
34	3	121	110	110	121
35	3	121	110	110	121
36	81	121	110	110	121
37	2	121	110	110	121
38	3	121	110	110	121
39	81	121	110	110	121
40	2	121	110	110	121
41	3	121	110	110	121
42	2	121	110	110	121
43	2	121	110	110	121
44	3	121	110	110	121
45	2	121	110	110	121
46	2	121	110	110	121
47	2	121	110	110	121
48	2	121	110	110	121
49	3	121	110	110	121
50	2	121	110	110	121
51	2	121	110	110	121

[01289] Tabela 30 continuação

Amostra		Temperatura dos tanques ( °C)			Temperatura da
#	Formulação.	Pré-polímero	PDO	TMP	cabeça de mistura ( °C)

52	2	121	110	110	121
53	2	121	110	110	121
54	2	121	110	110	121
55	2	121	110	110	121
56	2	121	110	110	121
57	2	121	110	110	121
58	3	121	110	110	121
59	81	121	110	110	121

[01290] Tabela 31

Amostra	Coeficientes de fluxo (g/min)				Volume da cabeça de mistura (cc)	Tempo de estadia (segundos)	Cura	
	Pré-polímero	TM P	PD O	Total			Temp (°C)	tempo
1	800	113,26	72,97	986,23	70	4,26	250/320	5,5/14,25
2	800	113,26	72,97	986,23	140	8,52	250/320	5,25/14,25
3	800	113,26	72,97	986,23	140	8,52	250/320	/14,25
4	820	116,09	74,80	1010,88	22	1,31	250/320	/14,25
5	820	29,03	149,60	998,63	22	1,32	250/320	/14,25
6	1500	212,36	136,82	1849,18	140	4,54	250/320	/14,25
7	2500	353,93	228,04	3081,97	140	2,73	250/320	/14,25
8	3500	495,50	319,25	4314,75	140	1,95	250/320	/14,25

9	800	113, 26	72,9 7	986, 23	140	8,52	320	/14,25
10	800	113, 26	72,9 7	986, 23	140	8,52	320	/14,25
11	3500	319, 25	495, 50	4314 ,75	140	1,95	230/32 0	
12	3500	319, 25	495, 50	4314 ,75	140	1,95	230/32 0	
13	2500	456, 11	88,5 0	3044 ,61	140	2,76	230/32 0	
14	2500	456, 11	88,5 0	3044 ,61	140	2,76	230/32 0	
15	3000	456, 11	212, 38	3668 ,49	140	2,29	230/32 0	

[01291] Tabela 31 continuação

Amostra	Coeficientes de fluxo (g/min)				Volume da cabeça de mistura (cc)	Tempo de estadia (segundos)	Cura	
	Pré-polímero	TM P	PD O	Total			Temp (°C)	tempo
16	3500	319, 25	495, 50	4314 ,75	140	1,95	230/32 0	
17	2500	456, 11	88,5 0	3044 ,61	140	2,76	230/32 0	
18	3000	456, 11	212, 38	3668 ,49	140	2,29	230/32 0	
19	800	72,9 7	113, 26	986, 23	140	8,52	230/32 0	
20	800	72,9 7	113, 26	986, 23	140	8,52	230/32 0	
21	800	145, 95	28,3 2	974, 27	140	8,62	230/32 0	

22	800	145, 95	28,3 2	974, 27	140	8,62	230/32 0
23	800	121, 63	56,6 3	978, 26	140	8,59	230/32 0
24	3500	319, 25	495, 50	4314 ,75	140	1,95	230/32 0
25	2500	456, 11	88,5 0	3044 ,61	140	2,76	230/32 0
26	2500	456, 11	88,5 0	3044 ,61	140	2,76	230/32 0
27	3000	456, 11	212, 38	3668 ,49	140	2,29	230/32 0
28	3000	456, 11	212, 38	3668 ,49	140	2,29	230/32 0
29	800	72,9 7	113, 26	986, 23	140	8,52	230/32 0
30	800	145, 95	28,3 2	974, 27	140	8,62	230/32 0
31	800	121, 63	56,6 3	978, 26	140	8,59	230/32 0

[01292] Tabela 31 continuação

Amo stra	Coeficientes de fluxo (g/min)				Volume da cabeça de mistura (cc)	Tempo de estadia (segundos)	Cura	
	Pré- polímero	TM P	PD O	Total			Temp (°C)	tem po
32	2500	228, 04	353, 93	3081 ,97	140	2,73	230/32 0	
33	2500	228, 04	353, 93	3081 ,97	140	2,73	230/32 0	
34	2000	364, 89	70,8 0	2435 ,69	140	3,45	230/32 0	

35	2000	364, 89	70,8 0	2435 ,69	140	3,45	230/32 0
36	2500	380, 09	176, 98	3057 ,07	140	2,75	230/32 0
37	1250	114, 02	176, 96	1540 ,98	70	2,73	230/32 0
38	1000	182, 44	35,4 0	1217 ,84	70	3,45	230/32 0
39	1250	190, 04	88,4 9	1528 ,54	70	2,75	230/32 0
40	820	74,8 0	116, 09	1010 ,88	140	8,31	230/32 0
41	820	149, 60	29,0 3	998, 63	140	8,41	230/32 0
42	1200	109, 46	169, 89	1479 ,34	140	5,68	230/32 0
43	410	37,4 0	58,0 4	505, 44	70	8,31	230/32 0
44	410	74,8 0	14,5 1	499, 32	70	8,41	230/32 0
45	600	54,7 3	84,9 4	739, 67	70	5,68	230/32 0
46	600	54,7 3	84,9 4	739, 67	70	5,68	230/32 0
47	1750	159, 63	247, 75	2157 ,38	70	1,95	230/32 0
48	1500	136, 82	212, 36	1849 ,18	70	2,27	230/32 0

[01293] Tabela 31 continuação

Ano stra	Coefficientes de fluxo (g/min)		Tempo de estadia (segundos)	Cura
-------------	--------------------------------	--	--------------------------------	------

#	Pré-polímero	TM P	PD O	Total	Volume da cabeça de mistura (cc)		Temp (°C)	tem po
49	1250	228,05	44,25	1522,30	70	2,76	230/320	
50	1500	136,82	212,36	1849,18	70	2,27	230/320	
51	800	72,97	113,26	986,23	70	4,26	230/320	
52	800	72,97	113,26	986,23	70	4,26	230/320	
53	800	72,97	113,26	986,23	70	4,26	230/320	
54	800	72,97	113,26	986,23	70	4,26	230/320	
55	800	72,97	113,26	986,23	70	4,26	230/320	
56	800	72,97	113,26	986,23	70	4,26	230/320	
57	1250	114,02	176,96	1540,98	70	2,73	230/320	
58	1500	273,67	53,10	1826,76	70	2,30	230/320	
59	1250	190,04	88,49	1528,54	70	2,75	230/320	

[01294] As amostras selecionadas foram avaliadas para várias propriedades físicas. Os resultados de resistência de Teste de Impacto de Gardnering de acordo com ASTM D-5420-04 das amostras selecionadas são determinados na Tabela 32 abaixo e na Figura 27. Para as amostras abaixo tendo estabilizadores adicionados à formulação (Y), 0,5% por peso de antioxidante IRGANOX 1076 foi adicionada durante a preparação do pré-polímero, com base no peso total do pré-polímero, e 1% por peso de SANDUVOR VSU e 0,5% por peso de SANDUVOR 3058 foram adicionados durante a

mistura do pré-polímero com os outros monômeros. Como mostrado na Figura 27, tempo de estadia aumentada dos reagentes na cabeça de mistura pode proporcionar resistência aprimorada de Impacto de Gardner em artigo moldado preparado a partir de amostras de acordo com a presente invenção.

[01295] Tabela 32

Amostra	Formulação	Ensaio	Tempo de estadia (sec)	Estabilizadores	A resistência à impacto (polegadas-libras/J)
20	2	20	8,52	N	288/33
22	3	22	8,62	N	48/5
23	81	23	8,59	N	74/8
37	2	37	2,73	Y	115/13
38	3	38	3,45	Y	43/5
45	2	45	5,68	Y	195/22
47	2	47	1,95	Y	104/12
50	2	50	2,27	Y	40/5
53	2	53	4,26	Y	195/22
54	2	54	4,26	Y	161/18
55	2	55	4,26	Y	193/22
56	2	56	4,26	Y	164/19
44	3	44	8,41	Y	60/7

[01296] O Índice de amarelecimento (YI) e a Transmitância de luz (%T) para as amostras selecionadas foram determinados de acordo com ASTM G-53. Além disso, foram determinados os resultados para o teste de amostras selecionadas

testadas inicialmente e após a exposição ao QUV-B por 333 horas da maneira discutida acima. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 33 e 34 abaixo.

[01297] Tabela 33

AMOSTRA	DADOS INICIAIS	
	YI	%T
20	1,38	92,04
22	0,97	91,36
23	0,95	91,13
37	1,88	91,38
38	2,04	91,26
45	2,64	90,43
47	2,52	91,9
50	2,46	90,6
53	2,5	92,15
54	2,37	92,02
55	2,1	91,01
56	2,41	92,1

[01298] Tabela 34

AMOSTRA	INICIAL DATA		333h QUV DATA	
	YI	%T	YI	%T
29	2,28	91,47	2,86	91,10
30	1,68	90,87	2,48	90,48
39	1,95	90,84	2,31	90,83
51	2,15	90,68	2,48	90,63

[01299] A Temperatura de transição de vidro (Tg) das amostras selecionadas foi medida usando DMA. Barras retangulares com dimensões nominais: ~60 mm de comprimento x 13 mm de largura x ~3 mm de espessura foram montadas sobre a TAI DMA 2980 no modo de flexão de três pontos (50 mm de vão) e lido a 3 °C/min. a partir de -90 a 180 °C a uma frequência de 1 Hz, 20 µm de amplitude, 120% de autotensão, 10 mN de força estática e um ponto de dados coletados por 4 segundos. Os resultados são determinados na Tabela 35 abaixo e nas Figuras 28-34.

[01300] Tabela 35

Amostra	Tan gama (temperatura baixa), Temperatura Delta tan max, Tan beta (°C)
19	-66, 19, 114
21	-67, 24, 131
31	-74, 20, 127
46	-70, 14, 109
48	-68, 18, 109
49	-67, 20, 129
52	-67, 15, 108

[01301] A Figura 28 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com Teste 2, amostra 19. A Figura 29 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com Teste 2, amostra 21. A Figura 30 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com Teste 2, amostra 31. A Figura 31 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com Teste 2, amostra 46. A Figura 32 é um gráfico de módulo de armazenamento,

módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com Teste 2, amostra 48. A Figura 33 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com Teste 2, amostra 49. A Figura 34 é um gráfico de módulo de armazenamento, módulo de perda e Delta tan como uma função da temperatura medida usando DMA para a fundição de um poliuretano preparado de acordo com Teste 2, amostra 52.

[01302] A Tabela 36 e A Figura 35 mostram os resultados do teste das amostras selecionadas para o Módulo de Young (psi) como uma função do tempo de estadia na cabeça de mistura (segundos).

[01303] Tabela 36

Formulação No.	Amostra No.	Módulo de Young (psi)	Tempo de estadia em cabeça de mistura (segundos)
2	19	313000	8,52
3	21	337000	8,62
81	31	341000	8,59
2	46	320000	5,68
2	48	317000	2,27
3	49	337000	2,76
2	52	317000	4,26

[01304] Os resultados de resistência de Teste de Impacto de Gardnering de acordo com ASTM D-5420-04 das amostras selecionadas são determinados na Tabela 37 abaixo. Estabilizadores foram incluídos como discutido acima.

[01305] Tabela 37

Amostra	Formulação	Ensaio			

			Tempo de estadia (sec)	Estabilizadore s	Resistência à impacto (polegadas -libras/J)
20	2	20	8,52	N	288/33
22	3	22	8,62	N	48/5
23	81	23	8,59	N	74/8
37	2	37	2,73	Y	115/13
38	3	38	3,45	Y	43/5
44	3	44	8,41	Y	60/7
45	2	45	5,68	Y	195/22
47	2	47	1,95	Y	104/12
50	2	50	2,27	Y	40/5
53	2	53	4,26	Y	195/22
54	2	54	4,26	Y	161/18
55	2	55	4,26	Y	193/22
56	2	56	4,26	Y	164/19

[01306] A Resistência à Impacto de Gardner foi medida de acordo com ASTM D-5420-04 para as rodadas de amostra como indicado na Tabela 38 abaixo. As amostras foram testadas após a cura e após dois ou 78 horas de QUV-B exposição de acordo com ASTM G-53.

[01307] Tabela 38

[01308] Sumário dos Resultados para o Teste de Impacto de Gardner de acordo com ASTM D5420-04

FORMULAÇÃO #	2	2	78	78			2	2	2
Amostra #	1	2	3	4					

	control e	sta b	control e	sta b			AP T	APT w/ stab	AP T
Altura de Falha Média	360	243	19	24			50	10	18

## [01309] Ensaio 3

[01310] Para o Teste 3, misturas foram preparadas usando os componentes como no Teste 1 acima, exceto pelas respectivas condições de mistura e de fundição são determinados nas Tabelas 39-40 abaixo. As amostras foram curadas por duas horas a 121 °C (250 °F), então por 16 horas a 160 °C (320 °F). As misturas foram fundidas entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 140 °C e curado por respectivas vezes e temperaturas determinadas na Tabela abaixo. Após a cura, cada molde foi removido a partir do forno e permitido esfriar a temperatura ambiente.

## [01311] Tabela 39

Amostra	Temperatura dos tanques °C			Temperatura da cabeça de mistura ( °C)	Formulação
	Pré- polímero	PDO	TMP		
1	125	110	110	120	3
2	125	110	110	120	3
3	125	110	110	120	2
4	125	110	110	120	2
5	125	110	110	120	2
6	125	110	110	120	2
7	125	110	110	120	2
8	125	110	110	120	2

9	125	110	110	120	2
10	125	110	110	120	2
11	125	110	110	120	2
12	125	110	110	120	2
13	125	110	110	120	2
14	125	110	110	120	2
15	125	110	110	120	2
16	125	110	110	120	2
17	125	110	110	120	2
18	125	110	110	120	2
19	125	110	110	120	2
20	125	110	110	120	2
21	125	110	110	120	2
22	125	110	110	120	2
23	125	110	110	120	2
24	125	110	110	120	2

[01312] Tabela 39 continuação

Amostra	Temperatura dos tanques °C			Temperatura da cabeça de mistura ( °C)	Formulação
	Pré- polímero	PDO	TMP		
#					
25	125	110	110	120	2
26	125	110	110	120	2
27	125	110	110	120	2
28	125	110	110	120	2
29	125	110	110	120	2

30	125	110	110	120	2
31	125	110	110	120	2
32	125	110	110	120	2
33	125	110	110	120	2
34	125	110	110	120	2
35	125	110	110	120	2
36	125	110	110	120	2
37	125	115	120	125	2
38	125	110	110	120	3
39	125	110	110	120	3
40	125	110	110	120	3
41	125	110	110	120	81
42	125	110	110	120	81
43	125	110	110	120	81
44	125	110	110	120	81
45	125	110	110	120	81
46	125	110	110	120	81
47	125	110	110	120	81
48	125	110	110	120	81
49	125	110	110	120	81
50	125	110	110	120	81
51	125	110	110	120	3
52	125	110	110	120	3

[01313] Tabela 39 continuação

Amostra	Temperatura dos tanques °C	Temperatura da	
---------	-------------------------------	-------------------	--

#	Pré-polímero	PDO	TMP	cabeça de mistura ( °C)	Formulação
53	125	110	110	120	3
54	125	110	110	120	3
55	125	110	110	120	3
56	125	110	110	120	3
57	125	110	110	120	3
58	125	110	110	120	3
59	125	110	110	120	3
60	125	110	110	120	3
61	125	110	110	120	3
62	125	110	110	120	81
63	125	110	110	120	2
64	125	110	110	120	2
65	125	110	110	120	2
66	125	110	110	120	2
67	125	110	110	120	262
68	125	110	110	120	262
69	125	110	110	120	263
70	125	110	110	120	263
71	125	110	110	120	264
72	125	110	110	120	264
73	125	110	110	120	265
74	125	110	110	120	265
75	125	110	110	120	2
76	125	110	110	120	2
77	125	110	110	120	2

78	125	110	110	120	2
79	125	110	110	120	2
80	125	110	110	120	2

[01314] Tabela 39 continuação

Amostra	Temperatura dos tanques °C			Temperatura da cabeça de mistura ( °C)	Formulação
	Pré- polímero	PDO	TMP		
81	125	110	110	120	2
82	125	110	110	120	2
83	125	110	110	120	2
84	125	110	110	120	2
85	125	110	110	120	2
86	125	110	110	120	2
87	125	110	110	120	2
88	125	110	110	120	2
89	125	110	110	120	2
90	125	110	110	120	2
91	125	110	110	120	2
92	125	110	110	120	3
93	125	110	110	120	2
94	125	110	110	120	2
95	125	110	110	120	2
96	125	110	110	120	2
97	125	110	110	120	2

[01315] Tabela 40

Amostra #	Formulação	Coeficientes de fluxo (g/min)				Total g/min	volum e da cabeça de mistura (cc)	tempo de estadia (s)
		Pré-polímero	Estabilizador	PDO	TMP			
1	3	1000		35,43	182,6 3	1218,0 6	205	10,10
2	3	1000		35,43	182,6 3	1218,0 6	205	10,10
3	2	800	28	113,3 8	73,05	986,43	205	12,47
4	2	1000		141,7 2	91,32	1233,0 4	205	9,98
5	2	1200		170,0 6	109,5 8	1479,6 4	205	8,31
6	2	1500		212,5 8	136,9 7	1849,5 5	205	6,65
7	2	2000		283,4 4	182,6 3	2466,0 7	205	4,99
8	2	2500		354,3 0	228,2 9	3082,5 9	205	3,99

9	2	2100		297,6	191,7	2589,3		
				1	6	7	205	4,75
10	2	800		113,3				
				8	73,05	986,43	205	12,47
11	2	1500		212,5	136,9	1849,5		
				8	7	5	205	6,65
12	2	2100		297,6	191,7	2589,3		
				1	6	7	205	4,75
13	2	900		127,5		1109,7		
				5	82,18	3	205	11,08
14	2	1100		155,8	100,4	1356,3		
				9	5	4	205	9,07
15	2	1300		184,2	118,7	1602,9		
				4	1	5	205	7,67
16	2	1400		198,4	127,8	1726,2		
				1	4	5	205	7,13

[01316] Tabela 40 continuação

Amostra		Coeficientes de fluxo			Total	Volume da cabeça de mistura	Tempo de estadia (s)
		(g/min)					
#	Formulação	Pré- polímero	PDO	TMP	g/min	(cc)	
17	2	1600	226,75	146,11	1972,86	205	6,23
18	2	1700	240,92	155,24	2096,16	205	5,87
19	2	1800	255,10	164,37	2219,46	205	5,54

20	2	1900	269,27	173,50	2342,77	205	5,25
21	2	800	113,38	73,05	986,43	250	15,21
22	2	900	127,55	82,18	1109,73	250	13,52
23	2	1000	141,72	91,32	1233,04	250	12,17
24	2	1100	155,89	100,45	1356,34	250	11,06
25	2	1200	170,06	109,58	1479,64	250	10,14
26	2	1300	184,24	118,71	1602,95	250	9,36
27	2	1400	198,41	127,84	1726,25	250	8,69
28	2	1500	212,58	136,97	1849,55	250	8,11
29	2	1600	226,75	146,11	1972,86	250	7,60
30	2	1700	240,92	155,24	2096,16	250	7,16
31	2	1800	255,10	164,37	2219,46	250	6,76
32	2	1900	269,27	173,50	2342,77	250	6,40

[01317] Tabela 40 continuação

Amostr a	Formulaç ão	Coeficientes de fluxo (g/min)				Total g/min	volum e da cabeç a de mistur a (cc)	Temp o de estadi a (s)
		Pré- polímer o	Estabilizad or e Pré- polímero	PDO	TMP			
33	2	2000	283,44	3	7	250	6,08	33



#	Formulação	Pré-polímero	Estabilizador e Pré-polímero	PDO	TMP	g/min	(cc)	
48	81	800	824,24	51,74	126,00	977,75	250	15,34
49	81	1500	1545,45	97,02	236,25	1833,27	250	8,18
50	81	2100	2163,63	135,83	330,70	2566,50	250	5,84
51	3	2100	2163,63	297,61	191,76	2589,37	250	5,79
52	3	1500	1545,45	212,58	136,97	1849,55	250	8,11
53	3	800	824,24	113,38	73,05	986,43	250	15,21
54	3	800	824,24	113,38	73,05	986,43	250	15,21
55	3	800	824,24	113,38	73,05	986,43	250	15,21
56	3	800	824,24	113,38	73,05	986,43	250	15,21
57	3	800	824,24	113,38	73,05	986,43	250	15,21
58	3	800	824,24	113,38	73,05	986,43	250	15,21
59	3	800	824,24	113,38	73,05	986,43	250	15,21

60	3	800	824,24	113,3	8	73,05	986,43	250	15,21
61	3	800	824,24	113,3	8	73,05	986,43	250	15,21
62	81	800	824,24	51,74	0	126,0	977,75	250	15,34

[01319] Tabela 40 continuação

Amostr a	Coeficientes de fluxo (g/min)	Total	Volum e da cabeç a de mistur a		Empo de estadi a (s)				
#	Formulaç ão	Pré- polímer o	Estabilizad or e Pré- polímero	PDO	TMP	g/min	(cc)		
63	2	800	824,24	110,4	75,5	8	986,01	250	15,21
64	2	800	824,24	110,4	75,5	8	986,01	250	15,21
65	2	800	824,24	110,4	75,5	8	986,01	250	15,21
66	2	800	824,24	110,4	75,5	8	986,01	250	15,21
67	262	800	824,24	127,5	60,8	6	1012,6	250	14,81

68	262	800	824,24	127,5	60,8	1012,6	250	14,81
69	263	800	824,24	141,7	48,7	1014,6	250	14,78
70	263	800	824,24	141,7	48,7	1014,6	250	14,78
71	264	800	824,24	155,8	36,5	1016,6	250	14,75
72	264	800	824,24	155,8	36,5	1016,6	250	14,75
73	265	800	824,24	170,0	24,3	1018,6	250	14,73
74	265	800	824,24	170,0	24,3	1018,6	250	14,73
75	2	800	824,24	113,3	73,0	986,43	250	15,21
76	2	900	927,27	127,5	82,1	1109,7	250	13,52
77	2	1000	1030,3	141,7	91,3	1233,0	250	12,17

[01320] Tabela 40 continuação

Amostr a	Coeficientes de fluxo (g/min)			Total	Volum e da cabeç a de	Temp o de estadi a (s)

							mistura	
#	Formulação	Pré-polímero	Estabilizador e Pré-polímero	PDO	TMP	g/min	(cc)	
78	2	1100	1133,33	155,8 9	100,45	1356,3 4	250	11,06
79	2	1200	1236,36	170,0 6	109,58	1479,6 4	250	10,14
80	2	1500	1545,45	212,5 8	136,97	1849,5 5	250	8,11
81	2	1700	1751,51	240,9 2	155,24	2096,1 6	250	7,16
82	2	2000	2060,6	283,4 4	182,6 3	2466,07	250	6,08
83	2	2100	2163,63	297,6 1	191,7 6	2589,37	250	5,79
84	2	800	824,24	113,3 8	73,05	986,43	205	12,47
85	2	1000	1030,3	141,7 2	91,32	1233,04	205	9,98
86	2	1200	1236,36	170,0 6	109,5 8	1479,64	205	8,31
87	2	1500	1545,45	212,5 8	136,9 7	1849,55	205	6,65
88	2	1700	1751,51	240,9 2	155,2 4	2096,16	205	5,87

89	2	2000	2060,6	283,4 4	182,6 3	2466,07	205	4,99
90	2	2100	2163,63	297,6 1	191,7 6	2589,37	205	4,75
91	2	800	824,24	113,3 8	73,05	986,43	205	12,47
92	3	800	824,24	28,34	146,1 1	974,45	205	12,62

[01321] Tabela 40 continuação

Amostr a	Formulaç ão	Coeficientes de fluxo (g/min)				Total g/min	volum e da cabeç a de mistur a (cc)	Temp o de estadi a (s)
		Pré- polímer o	Estabilizad or e Pré- polímero	PDO	TMP			
93	2	800	824,24	113,3 8	73,05	986,43	62	3,77
94	2	1000	1030,3	141,7 2	91,32	1233,04	62	3,02
95	2	1200	1236,36	170,0 6	109,5 8	1479,64	62	2,51
96	2	1500	1545,45	212,5 8	136,9 7	1849,55	62	2,01

				283,4	182,6			
97	2	2000	2060,6	4	3	2466,07	62	1,51

[01322] Os Valores de microdureza de Fischer para amostras selecionadas foram determinada de acordo com ISO 14577-1:2002. Os resultados do teste são determinados na Tabela 41 abaixo.

[01323] Tabela 41

Amostra	Microdureza de Fischer
No.	(N/mm <sup>2</sup> )
14	106
15	113
16	113
17	113
18	113
19	114
20	114
21	113
22	113
23	114
24	113
25	112
26	112
27	115
28	114
29	113

30	113
32	113
33	113
34	113
35	112
36	113

[01324] Resistência à Impacto de Gardner (Polegadas-libras) foi medida de acordo com ASTM D-5420-04 para amostra rodadas como indicado na Tabela 42 abaixo.

[01325] Tabela 42

Resultados de Sumário para Teste de Impacto de Gardner de acordo com ASTM D5420-04														
FORMULAÇÃO #	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Amostra #	75	76	77	78	79	80	1	2	3	4	5	6	7	8
Altura de Falha Média (Polegadas-libras)	50	111	145	171	107	72	5	6	0	1	6	9	6	7
							0	6	8	9	8	4	5	5
FORMULAÇÃO #	2	2	2	2	2	2	2	2						
Amostra #	89	90	91	93	94	95	9	9						
							6	7						
Altura de Falha Média	161	109	184	225	61	134	1	2						
							1	4						
							6	3						



CIE Y	89,59	90,16	89,67	90,31	89,10	89,14	90,10	89,22	89,71	899,7	90,07
CIE x	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,311	0,310
CIE y	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,317	0,316
	6	8	6	8	7	6	4	7	6	1	8
	7	8	5	7	8	7	5	7	6	2	8
CIE L*	95,83	96,06	95,86	96,12	95,62	95,64	96,04	95,67	95,88	95,88	96,03
CIE a*	0,00	0,06	0,08	0,07	0,03	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	0,06
CIE b*	0,29	0,39	0,23	0,34	0,35	0,31	0,17	0,32	0,25	0,56	0,39
DW (nm)	580,6	582,4	588,5	583,7	581,4	581,2	587,3	581,6	584,6	579,8	582,3
	3	0	4	9	7	8	6	3	8	1	2
CIE Cab*	0,29	0,39	0,24	0,35	0,35	0,31	0,18	0,32	0,25	0,56	0,39
Pureza (%)	0,23	0,34	0,18	0,29	0,30	0,26	0,12	0,26	0,20	0,50	0,34
CIE Hüge	90,68	81,29	70,71	78,19	85,69	87,82	81,83	86,44	80,50	87,01	81,61
Yi	0,78	1,01	0,71	0,92	0,91	0,82	0,57	0,84	0,72	1,32	1,01

[01328] Tabela 43 continuação

Iluminante: C

Observador: 2°

ID da amostra	25	26	27	28	29	30	32	33	34	35	36
CIE X (%)	88,52	87,87	88,61	88,03	88,07	87,82	88,04	88,63	88,39	88,17	88,41
CIEYX (%)	90,23	89,59	90,34	89,75	89,78	89,53	89,75	90,35	90,10	89,87	90,14
CIE Z (%)	106,1	105,5	106,2	105,6	105,7	105,3	105,7	106,1	105,7	105,6	106,3
	1	4	3	6	8	7	2	106,1	8	3	1
CIE Y	90,23	89,59	90,34	89,75	89,78	89,53	89,75	90,35	90,10	89,87	90,14
CIE x	0,310	0,310	0,310	0,310	0,301	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310
	7	5	7	6	6	6	5	9	9	8	4
CIE y	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,317	0,316	0,316
	8	6	8	6	6	7	6	9	0	8	4
CIE L*	96,09	95,83	96,14	95,89	95,91	95,80	95,89	96,14	96,04	95,94	96,05

CIE a*	0,04	0,00	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,02
CIE b*	0,35	0,24	0,35	0,28	0,27	0,29	0,24	0,44	0,45	0,38	0,16
DW (nm)	582,3	582,3	581,7	582,1	583,4	582,9	584,6	580,9	581,2	582,1	588,0
	6	8	5	8	6	6	0	8	5	8	9
CIE Cab*	0,35	0,24	0,35	0,28	0,27	0,29	0,24	0,44	0,46	0,38	0,16
Pureza (%)	0,30	0,18	0,30	0,22	0,22	0,24	0,19	0,38	0,40	0,33	0,11
CIE Huga	82,76	88,82	84,75	86,58	82,90	83,15	81,32	84,94	83,73	82,32	83,25
Yi	0,92	0,67	0,91	0,76	0,76	0,81	0,70	1,09	1,13	0,99	0,53

[01329] Ensaio 4

[01330] Para o Teste 4, misturas foram preparadas usando os componentes como no Teste 1 acima, exceto em que as respectivas condições de mistura são determinadas nas Tabelas 44-45 abaixo. As amostras foram curadas por duas horas a 121 °C (250 °F), então por 16 horas a 160 °C (320 °F). As misturas foram fundidas entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidas para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 140 °C e curado pelas respectivas vezes e temperaturas determinadas na Tabela abaixo. Após a cura, cada molde foi removido a partir do forno e permitido esfriar a temperatura ambiente.

[01331] Pré-polímero (PP) foi preparado como a seguir:

[01332] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,21 equivalentes de 1,5-pentanodiol, 0,09 equivalentes de trimetilolpropano, 1,0 equivalentes de DESMODUR W 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) e 5 ppm de diacetato de dibutil estanho como reagentes. Os DESMODUR W, 1,5-pentanodiol e trimetilolpropano foram cada um pré-aquecidos a uma temperatura de cerca de 80 °C sob uma atmosfera de nitrogênio por pelo menos cerca de quatro horas antes de misturar. Os componentes foram misturados usando um Sistema de Processamento Max Uretano Modelo No. 601-000-333. O volume da cabeça de mistura foi 205 cc.

[01333] Subsequentemente, o pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi reagido com 0,21 equivalentes de trimetilolpropano e 0,49 equivalentes de 1,5-pentanodiol. Cada um dos reagentes foi aquecido a uma temperatura indicada abaixo antes de misturar. O coeficiente de fluxo de cada reagente e temperatura na cabeça de mistura são especificados abaixo. A velocidade de mistura foi 13,000 rpm.

[01334] Tabela 44

Amostra #	Temperaturas de linha °C			Temperatura da cabeça de mistura ( °C)	Formulação.
	Pré-polímero	PDO	TMP		
1	120	120	120	120	2
2	120	120	120	120	2
3	120	120	120	120	2
4	120	120	120	120	X
5	120	120	120	120	2
6	125	120	125	125	2
7	125	120	125	125	2
8	125	120	125	125	X
9	125	120	125	125	3
10	125	120	125	125	3
11	125	120	125	125	3
12	125	120	125	125	3
13	125	120	125	125	2
14	125	120	125	125	2
15	125	120	125	125	2
16	125	120	125	125	2
17	125	120	125	125	2
18	125	120	125	125	2

19	125	120	125	125	3
20	125	120	125	125	3
21	125	120	125	125	3
22	125	120	125	125	2
23	125	120	125	125	2
24	125	120	125	125	2
25	125	120	125	125	2

[01335] Tabela 44 continuação

Amostra #	Temperaturas de Linha °C			Temperaturas da cabeça de mistura ( °C)	Formulação.
	Pré-polímero	PDO	TMP		
26	125	120	125	125	2
27	125	120	125	125	2
28	125	120	125	125	2
29	125	120	125	125	3
30	125	120	125	125	2
31	125	120	125	125	2
32	125	120	125	125	2
33	125	120	125	125	3
34	125	120	125	125	3
35	125	120	125	125	3
36	125	120	125	125	2
37	125	120	125	125	2
38	125	120	125	125	2
39	125	120	125	125	3
40	125	120	125	125	3
41	125	120	125	125	3

42	125	120	125	125	352
43	125	120	125	125	352
44	125	120	125	125	352
45	125	120	125	125	352
46	125	120	125	125	2
47	125	120	125	125	2
48	125	120	125	125	2
49	125	120	125	125	3
50	125	120	125	125	3
51	125	120	125	125	3

[01336] Tabela 44 continuação

Amostra #	Temperaturas de Linha °C			Temperatura da cabeça de mistura ( °C)	Formulação.
	Pré-polímero	PDO	TMP		
52	125	120	125	125	2
53	125	120	125	125	2
54	125	120	125	125	2
55	125	120	125	125	3
56	125	120	125	125	3
57	125	120	125	125	3

[01337] Tabela 45

Amostr a #	Coeficientes de fluxo				Tempo de estadia (s)
	DesW/NCO Pré- polímero	PDO	TMP	Total	

1	665,43	112,6 6	41,48	819,57	15,01
2	807,32	140,8 3	51,85	1000,0 0	12,30
3	831,78	140,8 3	51,85	1024,4 6	12,01
4	670,10	44,22	101,9 8	816,30	15,07
5	837,62	140,8 3	51,85	1030,3 0	11,94
6	670,10	112,6 6	41,48	824,24	14,92
7	837,62	140,8 3	51,85	1030,3 0	11,94
8	670,10	44,22	101,9 8	816,30	15,07
9	847,54	55,28	127,4 8	1030,3 0	11,94
10	847,54	55,28	127,4 8	1030,3 0	11,94
11	847,54	55,28	127,4 8	1030,3 0	11,94
12	847,54	55,28	127,4 8	1030,3 0	11,94
13	837,62	140,8 3	51,85	1030,3 0	11,94

14	837,62	140,8 3	51,85	1030,3 0	11,94
15	837,62	140,8 3	51,85	1030,3 0	11,94
16	670,10	112,66	41,48	824,24	14,92
17	1005,14	169,00	62,22	1236,3 6	9,95
18	1005,14	169,00	62,22	1236,3 6	9,95
19	678,03	44,22	101,9 8	824,24	14,92
20	678,03	44,22	101,9 8	824,24	14,92
21	678,03	44,22	101,9 8	824,24	14,92
22	586,33	98,58	36,30	721,21	17,05
23	670,10	112,66	41,48	824,24	14,92
24	753,86	126,75	46,67	927,27	13,26
25	837,62	140,83	51,85	1030,3 0	11,94

[01338] Tabela 45 continuação

Amostr a	Coeficientes de fluxo				Tempo de estadia (s)
#	DesW/NCO Pré- polímero	PDO	TMP	Total	

26	1005,14	169,00	62,22	1236,3 6	9,95
27	1256,43	211,25	77,78	1545,4 5	7,96
28	670,10	113,2 3	41,69	825,01	14,91
29	678,03	44,45	102,4 9	824,97	14,91
30	670,10	113,2 3	41,69	825,01	14,91
31	670,10	113,2 3	41,69	825,01	14,91
32	670,10	113,2 3	41,69	825,01	14,91
33	678,03	44,45	102,4 9	824,97	14,91
34	678,03	44,45	102,4 9	824,97	14,91
35	678,03	44,45	102,4 9	824,97	14,91
36	837,62	141,5 3	52,11	1031,26	11,93
37	837,62	141,5 3	52,11	1031,26	11,93
38	837,62	141,5 3	52,11	1031,26	11,93

39	847,54	55,56	128,1 2	1031,21	11,93
40	847,54	55,56	128,1 2	1031,21	11,93
41	847,54	55,56	128,1 2	1031,21	11,93
42	658,88		141,1 2	800,00	15,38
43	658,88		141,1 2	800,00	15,38
44	658,88		141,1 2	800,00	15,38
45	658,88		141,1 2	800,00	15,38
46	645,86	113,2 3	41,69	800,77	15,36
47	645,86	113,2 3	41,69	800,77	15,36
48	645,86	113,2 3	41,69	800,77	15,36
49	653,79	44,45	102,4 9	800,73	15,36
50	653,79	44,45	102,4 9	800,73	15,36
51	653,79	44,45	102,4 9	800,73	15,36

52	807,32	141,5 3	52,11	1000,96	12,29
----	--------	------------	-------	---------	-------

[01339] Tabela 45 continuação

Amostr a	Coeficientes de fluxo				Tempo de estadia (s)
#	DesW/NCO Pré- polímero	PDO	TMP	Total	
53	807,32	141,5 3	52,11	1000,9 6	12,29
54	807,32	141,5 3	52,11	1000,9 6	12,29
55	817,24	55,56	128,1 2	1000,9 1	12,29
56	817,24	55,56	128,1 2	1000,9 1	12,29
57	817,24	55,56	128,1 2	1000,9 1	12,29

[01340] Índice de amarelecimento (YI) e Transmittância de luz (%T) para as amostras selecionadas foram determinados de acordo com ASTM G-53. Também, os resultados para o teste das amostras selecionadas testadas inicialmente e após a exposição a QUV-B por 333 horas em uma maneira discutida acima foram determinados. Os resultados são determinados na Tabela 46 abaixo.

[01341] Valores de microdureza de Fischer para amostras selecionadas foram determinados de acordo com ISO 14577-1:2002. Os valores de Módulo de Young foram derivados a partir dos Valores de microdureza de Fischer por

fórmulas de conversão bem conhecidas daqueles versados na técnica. Os resultados do teste são determinados na Tabela 47 abaixo.

[01342] A resistência à Impacto de Gardner foi medida de acordo com ASTM D-5420-04 para as amostra rodadas como indicado na Tabela 48 abaixo e Figuras 36 e 37 abaixo.

[01343] Exemplo de Formação de Janela de Cabine

[01344] Um tarugo (27 "x 34" x 0,42 ") da Amostra 11 do Ensaio nº 4 (Formulação 3) foi preparado para formar uma curvatura simples ligando um material de espuma de uretano em torno da periferia do tarugo. O tarugo e a espuma de uretano periférica foram então fixados a um molde a vácuo fêmea e aquecidos a uma temperatura de cerca de 135 °C (275 °F) até que o plástico amolecasse e cedesse. O vácuo foi aplicado até que a parte do tarugo estivesse em conformidade com a forma do molde. O vácuo foi mantido e a peça foi resfriada a uma temperatura de cerca de 65 °C (150 °F), altura em que o vácuo foi interrompido e o tarugo moldado foi removido do molde. A faixa de temperatura de formação para cada composição foi determinada por um gráfico de módulo de armazenamento versus temperatura derivada dos testes de Análise Mecânica Dinâmica (DMA). Por exemplo, consulte a Figura 38 para a análise DMA de uma amostra da Amostra 11 do Ensaio nº 4. As temperaturas de moldagem apropriadas geralmente estão próximas do início da temperatura de transição de vidro, mas não à temperatura de transição vidro, para evitar a marcação do molde na peça moldada de plástico. A peça moldada pode ser polida, se desejado.

[01345] Tabela 46

AMOSTRA	inicial YI	QUV YI	Δ YI	INICIAL %T	QUV %T	Δ %T	STAB
1	1,37	1,30	-0,07	90,23	90,33	0,10	Y
18	1,24	1,47	0,23	90,06	90,50	0,44	Y
21	1,19	1,67	0,48	90,33	90,54	0,21	Y
22	1,35	1,31	-0,04	90,87	89,64	-1,23	Y

23	1,69	1,63	-0,06	90,81	90,09	-0,72	Y
24	1,27	1,50	0,23	90,23	90,39	0,16	Y
25	1,29	1,38	0,09	90,22	90,92	0,70	Y
27	0,91	1,37	0,46	90,24	90,61	0,37	Y
35	1,12	1,48	0,36	91,45	91,13	-0,32	Y
37	1,05	1,51	0,46	91,40	91,76	0,36	Y
41	0,86	1,72	0,86	91,46	91,54	0,08	Y
45	1,02	1,72	0,70	91,16	91,55	0,39	Y
48	0,87	1,67	0,80	91,58	91,68	0,10	Y
51	1,06	1,50	0,44	91,45	90,81	-0,64	Y
52	0,93	1,48	0,55	91,60	91,47	-0,13	Y
53	1,09	1,40	0,31	91,44	91,38	-0,06	Y
57	0,99	1,46	0,47	91,30	91,44	0,14	Y

[01346] Tabela 47

Amostra	Microdureza de Fischer (N/mm <sup>2</sup> )	Módulo de Young
		(Kpsi)
1	113	348
18	114	350
21	124	373
22	116	355
23	115	352
24	113	348
25	112	345
27	113	348
41	123	372

45	130	387
48	124	374
51	113	348
52	115	352
57	113	348

[01347] Tabela 48

Formulação #	Amostra #	Tempo de estadia	Resistência à Impacto de Gardner Altura de Falha Média
2	27	7,96	97
2	18	9,95	99
2	25	11,94	47
2	52	12,29	63
2	24	13,26	70
2	23	14,92	72
2	1	15,01	182
2	48	15,36	33
2	22	17,05	63
3	41	11,93	34
3	57	12,29	62
3	35	14,91	40
3	21	14,92	36
3	51	15,36	122
352	45	15,38	19

[01348] Tabela 48 continuação

Resultados do Sumário para o Teste de Impacto de Gardner de acordo com ASTM D5420-04

FORMULAÇÃO #	2	2	3	2	2	2	2	2	3
Amostra #	1	18	21	22	23	24	25	27	35
Altura de Falha Média	182	99	36	63	72	70	47	97	40

[01349] Tabela 48 continuação

FORMULAÇÃO #	3	NEW	2	3	2	3
Amostra #	41	45	48	51	52	57
Altura de Falha Média	34	19	33	122	63	62

[01350] Ensaio 5

[01351] Para o Teste 5, misturas foram preparadas usando os componentes como no Teste 1 acima, exceto pelas respectivas condições de mistura e de fundição que são determinadas nas Tabelas 49 e 50 abaixo.

[01352] Um tarugo de 12 "x 12" x 0,42 "de cada amostra foi mantido na vertical e exposto à chama de uma tocha de propano por 15 segundos. Cada uma das amostras se extinguiu após a remoção da chama. A resistência ao impacto Gardner foi de 100 polegadas-libras para uma amostra de 0,125 polegadas de espessura e 610 polegadas-libras para uma amostra de 0,42 polegadas de espessura.

[01353] Formação de Janela de Cabine

[01354] Um tarugo de 27 "x 34" x 0,42 "de cada uma das Amostras 1-6 do Ensaio 5 foi preparado para formar uma curvatura simples ligando um material de espuma de uretano em torno da periferia do tarugo. O tarugo e a espuma de uretano periférica foram então fixados a um molde a vácuo fêmea e aquecidos a uma temperatura de cerca de 135 °C (275 °F) até que o plástico amolecasse e cedesse. O vácuo foi aplicado

até que a parte do tarugo estivesse em conformidade com a forma do molde. O vácuo foi mantido e a peça foi resfriada a uma temperatura de cerca de 65 °C (150 °F), altura em que o vácuo foi interrompido e o tarugo moldado foi removido do molde. A faixa de temperatura de formação para cada composição foi determinada por um gráfico de módulo de armazenamento versus temperatura derivada do teste de Análise Mecânica Dinâmica (DMA) das amostras correspondentes. A peça moldada pode ser polida, se desejado.

[01355] Tabela 49

Amostra #	Temperatura dos tanques °C			Temperatura da cabeça de mistura ( °C)	Formulação
	Pré-polímero	PDO	TMP		
1	121	110	110	121	2
2	180	110	111	118	2
3	121	110	110	121	3
4	121	110	110	121	3
5	121	110	110	121	81
6	124	108	114	116	81

[01356] Tabela 50

Amostr a #	Formulaç ão	Coeficientes de fluxo (g/min)				Total g/min	volum e da cabeç a de mistur a (cc)	Temp o de estadi a (s)	Temperatu ra de cura (°C)	Tempo de cura (horas)
		Pré- polímer o	Pré- polímero + Estabilizad or	PDO	TMP					
1	2	1000	1030,3	141,7 2	91,32	1233,0 4	140	6,81	110/160	4,38/15, 17
2	2	1000	1030,3	141,7 2	91,32	1233,0 4	140	6,81	110/160	3,80/17, 0

3	3	1000	1030,3	26,87	181,2 6	1208,1 3	140	6,95	110/160	1,90/18, 37
4	3	1000	1030,3	35,43	182,6 3	1218,0 6	140	6,90	110/160	2,53/17, 0
5	81	1000	1030,3	62,03	151,0 5	1213,0 6	140	6,92	110/160	1,65/18, 37
6	81	1000	1030,3	70,86	152,1 9	1223,0 5	140	6,87	110/160	2,02/16, 17

[01357] Ensaio 6

[01358] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,35 equivalentes de 1,5-pentanodiol, 1,0 equivalente de DESMODUR W 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) e 5 ppm de diacetato de dibutil estanho como reagentes de acordo com o Teste 1 acima.

[01359] Subsequentemente, o pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi reagido com 0,05 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,6 equivalentes de trimetilolpropano (Formulação 3), e o percentual em peso indicado de IRGANOX® 1076 octadecil-3-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxifenil)-propionato oferecido pela Ciba, absorvedor de UV HOSTAVIN® VSU N-(2-etoxifenil)-N'-(4-etilfenil)-etileno diamida oferecido pela Clariant Corp., e LOWILITE® 92 mistura de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) sebacato e metil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) sebacato oferecido pela Chemtura foram adicionados, como mostrado nas Tabelas 51 e 52 abaixo. Cada um dos reagentes foi aquecido a uma temperatura de cerca de 125 °C - 130 °C antes de misturar. O coeficiente de fluxo de cada reagente e a temperatura na cabeça de mistura são especificados abaixo. A velocidade de mistura foi 13,000 rpm.

[01360] A janela da cabine pode ser preparada a partir da referida composição de polímero de acordo com o método determinado em detalhes abaixo.

[01361] Tabela 51

				Percentual em peso de aditivo
--	--	--	--	-------------------------------

Formulação #	Rodada #	Espessura de amostra	corante	HOSTAVIN VSU	LOWLITE L 92	IRGANOX 1076
3	1	0,125	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	2	0,125	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	3	0,125	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	4	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	5	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	6	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	7	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	8	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	9	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	10	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	11	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	12	1	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	13	1	3 ppm	2,44	0,75	0,50

[01362] Tabela 52

Coeficientes de fluxo (gramas)			Cabeça de mistura	Tempo de estadia	Primeira Cura	Segunda Cura		
Pré-polímero	TM P	Tot al	Volume (cc)	(s)	Temp (°C)	Tempo (horas)	Temp (°C)	Tempo (horas)

Luz de fonte pontual / fundo branco -Straie

1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	straie de preenchimento de topo, lateral e de fundo
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	Linhas de pré-liberação, straie e preenchimento lateral 1/3 e fundo
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	straie em torno das bordas, grandes redemoinhos
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	muito pouco straie em preenchimento e fundo
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	muito pouco straie em torno das bordas
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	Leve straie em torno das bordas e meio superior
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	Pouco de straie em torno dos lados e fundo, risco na área de visão
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	Leve straie em preenchimento lateral e de fundo
1252, 91	23 3,8 0	148 6,7 1	250	0,099	250	2	320	22	straie pesado através de tudo

1252,	23	148							
91	3,8	6,7	250	0,099	250	2	320	22	straie pesado através de tudo

[01363] Teste de Deflexão e Fator K

[01364] As amostras selecionadas foram avaliadas para Resistência de propagação de ruptura de Fator K e deformação ou deflexão. A resistência de propagação de trinca do fator K foi medida de acordo com o Departamento de Defesa dos EUA MIL-PRF-25690B (29 de janeiro de 1993). A resistência de propagação de trincas do fator K para janelas de cabine de acrílico esticadas geralmente é de cerca de 2400 libras/polegada<sup>3/2</sup>. Em algumas modalidades não limitativas, a resistência à propagação de trincas do Fator K das janelas da cabine preparada de acordo com a presente invenção é de pelo menos 2000 libras/in<sup>3/2</sup>.

[01365] Um teste de flexão foi desenvolvido para simular o fenômeno de fluência abaixo de 3.294 psig (300 vezes a pressão de serviço a 3.500 pés de altitude) por 3 horas. Cada amostra de teste foi de 15,2 cm x 1,3 cm x 0,3 cm (6 "por 1/2" por 1/8 "). Os testes de deflexão foram feitos usando uma máquina de teste Zwick ProLine. Uma pressão de flexão de 3.294 psig (22,7 MPa) foi aplicada na amostra por três horas. A deflexão máxima de cada amostra foi medida. Os resultados são mostrados na Figura 39.

[01366] A Figura 39 é um gráfico de tensão nominal em mm como uma função do tempo de teste para amostras de acrílico estirado convencional e a amostra de acordo com a presente invenção. A Figura 39 mostra a deflexão de amostra # 1 (Formulação 3), Teste A (preparação descrita abaixo) comparada ao acrílico estirado. O referido teve um Módulo de tensão em torno de 60% daquele da amostra de controle de acrílico estirado. Como mostrado na Figura 39, embora a amostra da Formulação 3 tenha se defletido mais no início, a sua taxa de deflexão com o tempo foi muito mais lenta de modo que defletiu menos do que o acrílico estirado após em torno de 2 horas.

[01367] Amostra # 1, Teste A (Formulação 3) foi preparada a partir dos mesmos componentes na mesma maneira que no Teste # 1 do Exemplo L3 discutido acima, como a seguir:

Formulação	3
Temperatura do tanque ( °C) - pré-polímero	180
Temperatura do tanque ( °C) - PDO	110
Temperatura do tanque ( °C) - TMP	111
Temperatura da cabeça de mistura	118
Coeficiente de fluxo (g/min) - Pré-polímero	1000
Coeficiente de fluxo (g/min) - Pré-polímero + Estabilizador	1030,3
Coeficiente de fluxo (g/min) - TMP	182,63
Coeficiente de fluxo (g/min) - PDO	35,43
Coeficiente de fluxo (g/min) - Total	1218,06
Tempo de estadia (sec)	6,90
Cura - Temperatura ( °C)	110/160
Cura - Tempo (horas)	3/17

[01368] Amostra # 2, Teste A de (Formulação 81) (discutida abaixo) foi preparada a partir dos mesmos componentes da mesma maneira que no Teste # 1 do Exemplo L3 discutido acima, como a seguir:

Formulação	81
Temperatura do tanque ( °C) - pré-polímero	180
Temperatura do tanque ( °C) - PDO	110

Temperatura do tanque ( °C) - TMP	111
Temperatura de cabeça de mistura	118
Coeficiente de fluxo (g/min) - Pré-polímero	1000
Coeficiente de fluxo (g/min) - Pré-polímero + Estabilizador	1030,3
Coeficiente de fluxo (g/min) - TMP	152,19
Coeficiente de fluxo (g/min) - PDO	70,86
Coeficiente de fluxo (g/min) - Total	1223,05
Tempo de estadia (sec)	6,87
Cura - Temperatura ( °C)	110/160
Cura - Tempo (horas)	3/17

[01369] Amostra # 1, Teste B de (Formulação 2) (discutida abaixo) foi preparada como a seguir:

[01370] Um pré-polímero de uretano funcional de isocianato foi preparado por reagir 0,3 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) em um recipiente de reação de vidro sob vácuo e manta de nitrogênio. Os componentes de pré-polímero foram pré-aquecidos a uma temperatura de 110 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes de misturar. O recipiente de reação de vidro foi pré-aquecido a uma temperatura de entre 60 °C - 80 °C antes da adição dos componentes de pré-polímero. A temperatura de reação foi mantida a 120 °C por 15 minutos. Em seguida, 0,4 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,3 equivalentes de trimetilolpropano foram adicionados. Os 0,4 equivalentes de 1,5-pentanodiol e 0,3 equivalentes de trimetilolpropano foram pré-aquecidos a uma temperatura de 80 °C, liquefeitos e desgaseificados em um forno a vácuo antes da adição dos mesmos à mistura. O recipiente foi disposto em uma manta de aquecimento pré-aquecida por cerca de 15 minutos até uma temperatura de

aproximadamente 120 °C enquanto a formulação foi agitada e desgaseificada sob a pressão a vácuo de -28 mm Hg. Em seguida, a mistura foi fundida entre moldes de vidro de célula de fundição de 2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm (1" x 15" x 15") revestidos para liberação com um volume de resina de 3600 gramas que foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C. A mistura foi curada por 2 horas em aproximadamente 120 °C, seguido por 22 horas a 160 °C. O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado.

[01371] Quatro formulações (240, 244, 245 e 246 do Exemplo L2 acima) foram projetadas para janelas de cabine para atender à deflexão sob pressão e resistência à propagação de trincas por fator K, bem como boa resistência a solventes / abrasão, bom retardo de chama e baixa fluência. Foram avaliadas as propriedades do fator K e de deflexão dessas formulações, juntamente com a amostra nº 1 do ensaio A (Formulação 3), a amostra nº 2 do ensaio A (Formulação 81) e a amostra nº 1 do ensaio B (Formulação 2) (discutida abaixo). Os testes de deflexão foram conduzidos como discutido acima, e então os valores finais de deflexão foram comparados. Os valores finais de deflexão de todas as quatro novas formulações foram inferiores aos da Amostra nº 1 do Ensaio B (Formulação 2), que atendeu à especificação de deflexão sob pressão. Particularmente, a amostra L do exemplo L2 atingiu um fator k médio de 2.350 lbf/in<sup>3/2</sup>. A Fig. 40 é um gráfico de barras do fator K médio em lbf/in<sup>3/2</sup> e deflexão em mm para amostras selecionadas das amostras A, B, C, J, KL e M, respectivamente, do Exemplo L2 acima.

[01372] Exemplos M

[01373] Exemplo M1

[01374] Um pré-polímero de isocianato funcional (Relação de NCO/OH de 3,8) tendo um peso equivalente de 327 gramas/mole foi preparado por reagir os componentes a seguir:

Componente	Peso %	Peso Equivalente.	Número de equivalentes
DESMODUR W 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato)	54,42	131,2	0,42
DBT FASTCAT 4202 (dilaurato de dibutil estanho)	0,005		
PLURACOL E400NF (polietileno glicol)	5,095	200	0,03
PLURONIC L62D (copolímero de bloco de óxido de etileno/óxido de propileno)	33,97	1180	0,03
TRIMETILOLPROPANO	2,32	45	0,05
CAPA 2077A poliol policaprolactona	1,23	375	0,003
IRGANOX 1010	0,49		
CIASORB UV 5411	0,97		
TINUVIN 328	1,46		
IRGANOX MD 1024	0,05		
Total	100,000000		

[01375] A uma temperatura de cerca de 104 °C por cerca de 5 horas. Todos os componentes foram misturados juntos, exceto os estabilizadores que foram dissolvidos após o pré-polímero ser reagido.

[01376] Cerca de 9 gramas de acrilamida foi dissolvido em cerca de 45 gramas de 1,4-butanodiol a uma temperatura de cerca de 25 °C e misturada com cerca de 365 gramas do pré-polímero acima e cerca de 0,1 por cento em peso de

azobisisobutironitrila (AIBN) com base no total de sólidos. A mistura foi fundida em um molde de vidro e aquecida em um forno a uma temperatura de cerca de 80 °C por cerca de 48 horas com constante agitação. Um polimerizado claro foi formado. A amostra do polímero curado foi avaliada para transmitância de luz e resistência de Impacto de Gardner. A transmitância de luz da amostra foi 91% e a resistência de Impacto de Gardner foi 150 polegadas-libras (17 J).

[01377] Exemplo M2

[01378] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir do pré-polímero de isocianato funcional acima, ciclohexanodimetanol (CHDM) e 1,4-butanodiol como listado abaixo:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Pré-polímero	CHDM	1,4-butanodiol	417,53	200,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	365,71	72,11	45,06		
Equivalentes desejados	1,00	0,25	0,75		
Massa do Monômero	365,71	18,03	33,80		
% de peso do Monômero	87,59%	4,32%	8,09%		
Massas do monômero para o experimento	175,18	8,64	16,19		

[01379] O pré-polímero, CHDM (pré-aquecido a 80 °C) e 1,4-butanodiol foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~40 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 15 cm x 15 cm x 0,6 cm (6" x 6" x 0,25") e taças de alumínio pré-aquecidas a 80 °C. A célula preenchida foi curada por 24 horas a 121 °C.

[01380] Um artigo de 15 cm x 15 cm x 2,5 cm (6" x 6" x 1") de espessura preparado a partir deste polímero parou uma bala de 9 mm, 125 grãos, a uma velocidade inicial de 411 m/s (1350 pés/segundo) a uma distância de 6,1 m (20 pés) com pouco dano à superfície. A mesma amostra também resistiu a um disparo de calibre 0,40 com pouco dano à superfície. As balas não ricochetaram ou se incorporaram no polímero. As balas estavam deitadas parcialmente deformadas no fundo da amostra.

[01381] Exemplo M3

[01382] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir do pré-polímero de isocianato funcional acima, ciclohexanodimetanol (CHDM) e 1,4-butanodiol como listado abaixo:

	Sólidos			Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Pré-polímero	CHDM	1,4-butanodiol	424,30	200,00
OH #	-	-	-		
Ácido #	-	-	-		
Peso do Equivalente	365,71	72,11	45,06		
Equivalentes desejados	1,00	0,50	0,50		

Massa do Monômero	365,71	36,06	22,53		
% de peso do Monômero	86,19%	8,50%	5,31%		
Massas do monômero para o experimento	172,38	17,00	10,62		

[01383] O pré-polímero, CHDM (pré-aquecido a 80 °C) e 1,4-butanodiol foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~40 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 15 cm x 15 cm x 0,6 cm (6" x 6" x 0,25") e taças de alumínio pré-aquecidas a 80 °C. A célula preenchida foi curada por 24 horas a 121 °C.

[01384] Exemplo M4

[01385] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir do pré-polímero de isocianato funcional acima e éter de hidroquinona bis(hidroxiétil) como listado abaixo:

	Sólidos		Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Pré-polímero	Éter Hidroquinona bis(hidroxiétilico)	483,40	250,00
OH #	-	-		
Ácido #	-	-		

Peso do Equivalente	384,29	99,11		
Equivalentes desejados	1,00	1,00		
Massa do Monômero	384,29	99,11		
% de peso do Monômero	79,50%	20,50%		
Massas do monômero para o experimento	198,74	51,26		

[01386] O pré-polímero e éter hidroquinona bis(hidroxietil) foram adicionados ao recipiente de vidro e disposto em uma manta de aquecimento. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~85 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi disposta sob vácuo e desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 15 cm x 15 cm x 0,6 cm (6" x 6" x 0,25") pré-aquecida a 80 °C. A célula preenchida foi curada por 24 horas a 121 °C. A amostra fundida foi clara, mas mostrou alguma turbidez. A resistência de Impacto de Gardner foi 320 polegadas-libras (37 J).

[01387] Exemplo N

[01388] Um pré-polímero de isocianato funcional foi preparado por reagir os componentes a seguir:

Componente	Peso %	Peso Equivalente.	Número de equivalentes

DESMODUR W 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato)	54,42	131,2	0,42
DBT FASTCAT 4202 (dilaurato de dibutil estanho)	0,005		
PLURACOL E400NF (polietileno glicol)	5,095	200	0,03
PLURONIC L62D (copolímero de bloco de óxido de etileno/óxido de propileno)	33,97	1180	0,03
TRIMETILOLPROPANO	2,32	45	0,05
CAPA 2077A poliol policaprolactona	1,23	375	0,003
Total	100,000000		

[01389] A uma temperatura de cerca de 104 °C por cerca de 5 horas. Todos os componentes foram misturados juntos, exceto os estabilizadores que foram dissolvidos após o pré-polímero ser reagido.

[01390] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir do pré-polímero acima e 1,4-butanodiol como listado abaixo:

	Sólidos		Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Pré- polímero	1,4-butanodiol	375,38	100,00
OH #	-	-		

Ácido #	-	-		
Peso do Equivalente	330,32	45,06		
Equivalentes desejados	1,00	1,00		
Massa do Monômero	330,32	45,06		
% de peso do Monômero	88,00%	12,00%		
Massas do monômero para o experimento	88,00	12,00		

[01391] O pré-polímero e 1,4-butanodiol foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~45 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 4" x 4" x 60 mil pré-aquecida a 80 °C. A célula preenchida foi curada por 24 horas a 121 °C.

[01392] Um artigo de 6" x 6" x 1" (15 cm x 15 cm x 2,5 cm) preparado a partir do referido polímero parou uma bala de 9 mm, 125 grãos, disparada a uma velocidade inicial de 411 metros/segundos (1350 pés/segundos) a partir de 6,1 m (20 pés) de distância com pouco dano de superfície. A mesma amostra também resistiu a um disparo de calibre 0,40 com pouco dano à superfície.

[01393] Exemplos O

[01394] Exemplo O1

[01395] Um pré-polímero de isocianato funcional foi preparado por reagir os componentes a seguir:

Pré-polímero Formulação			
-------------------------	--	--	--

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso %	Equivalentes Normalizados a Des W	Peso Normalizado (g)
CAPA 2047	200,0	0,14	27,8	27,8%	0,28	56,68
CAPA 2077	375,0	0,018	6,65	6,7%	0,036	13,56
TMP	44,6	0,027	1,2	1,2%	0,055	2,45
OH Totais =	-	0,18	35,65	-	0,37	72,69
Des W	131,2	0,49	64,35	64,4%	1,0000	131,20
			Total =	78,5%	Pré-polímero Mw =	203,89
					Pré-polímero Wuretano =	28,94%
					Pré-polímero Mc =	11150
					Pré-polímero Wb =	7433

[01396] A uma temperatura de cerca de 104 °C por cerca de 5 horas. Todos os componentes foram misturados juntos, exceto os estabilizadores que foram dissolvidos após o pré-polímero ser reagido.

[01397] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir do pré-polímero e CHDM acima como listado abaixo:

	Sólidos		Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Pré-polímero	CHDM	402,98	800,00
OH #	-	-		
Ácido #	-	-		
Peso do Equivalente	330,87	72,11		
Equivalentes desejados	1,00	1,0000		
Massa do Monômero	330,87	72,11		

% de peso do Monômero	82,11%	9,01%		
Massas do monômero para o experimento	656,85	143,15		

[01398] O pré-polímero e CHDM foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~55 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 13" x 13" x 0,25" pré-aquecida a 80 °C. A célula preenchida foi curada por 24 horas a 121 °C.

[01399] Exemplo O2

[01400] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir do pré-polímero e CHDM acima como listado abaixo:

	Sólidos		Peso do Polímero (g)	Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Pré-polímero	2,2-tiodietanol	391,97	700,00
OH #	-	-		
Ácido #	-	-		
Peso do Equivalente	330,87	61,10		
Equivalentes desejados	1,00	1,0000		
Massa do Monômero	330,87	61,10		
% de peso do Monômero	84,41%	15,59%		

Massas do monômero para o experimento	590,89	109,11		
--	--------	--------	--	--

[01401] O pré-polímero e 2,2-tiodietanol foram adicionados ao recipiente de vidro. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~55 °C e permitida compatibilizar. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 13" x 13" x 0,25" pré-aquecida a 80 °C. A célula preenchida foi curada por 24 horas a 121 °C.

[01402] Exemplo P

[01403] Como um exemplo comparativo, um polímero termoplástico foi preparado usando 1,0 equivalente de 1,10-decanodiol e 1,0 equivalente de DESMODUR W como reagentes e 10 ppm de diacetato de dibutil estanho como catalisador. O polímero foi misturado a 110 °C em um recipiente de vidro sob vácuo. Após cerca de 30 minutos a 110 °C, a mistura foi fundida entre moldes de vidro revestidos para liberação e curado por 72 horas a 143 °C (290 °F). O molde foi removido a partir do forno e o plástico liberado. A resistência de Impacto de Gardner foi menos do que 40 polegadas-libras (5 J) e com uma média de cerca de 16 polegadas-libras (2 J).

[01404] Um polímero de acordo com a presente invenção foi preparado em um modo similar usando uma pequena quantidade de um polioli ramificado, ou seja, 0,05 equivalentes de trimetilolpropano, assim como 0,95 equivalentes de 1,10-decanodiol, e 1,0 equivalentes de DESMODUR W. A resistência de Impacto de Gardner com uma média de 640-pol-libras para o referido termoplástico ramificado com um peso molecular por reticulação de cerca de 12,900 gramas/mole.

[01405] Exemplo Q

[01406] Exemplo comparativo

[01407] Para comparação, um pré-polímero foi preparado por reagir cerca de 0,1 equivalentes de trimetilol propano com cerca de 1,0 equivalente de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W) para formar um poliuretano

poliisocianato dissolvido em um excesso (0,9 eqs.) de DESMODUR W. Cerca de 10 ppm de diacetato de dibutil estanho foi usado como um catalisador. Enquanto se misturava rapidamente à temperatura ambiente, foram adicionados cerca de 0,1 equivalentes de 4,4'-metileno-bis-ciclo-hexilamina, um análogo de diamina de DESMODUR W. Imediatamente, um precipitado branco e escamoso se formou. O precipitado aumentou em concentração durante a noite e não se dissolveu com o aquecimento até cerca de 143 °C (290 °F). O exemplo acima foi repetido na mesma ordem que acima, mas o poliisocianato foi aquecido a cerca de 40 °C. Enquanto se misturava rapidamente, a diamina foi adicionada e formou-se um precipitado branco semelhante que não pôde ser dissolvido após o aquecimento até cerca de 143 °C (290 °F).

[01408] De acordo com a presente invenção, o mesmo poliisocianato acima foi aquecido a cerca de 40 °C. Foram adicionados cerca de 0,1 equivalentes de água enquanto se misturava rapidamente. Foi aplicado vácuo (4 mm Hg) para remover o dióxido de carbono e uma poliureia formada dentro do poliuretano para formar um poliisocianato de poliuretano poliureia que estava levemente nebuloso. O análogo da diamina de DESMODUR W foi formado in situ quando a água foi reagida. Esta mistura foi então reagida com 0,8 equivalentes de trimetilolpropano para formar um plástico de alto módulo com alta clareza óptica. A transmitância de luz de uma amostra de 0,3 cm (1/8" de espessura) foi de 91,8% com menos de 0,1% de neblina. A temperatura de transição vítrea foi de 175 °C.

[01409] De acordo com a presente invenção, o mesmo poliisocianato foi reagido com 0,2 equivalentes de água a cerca de 40 °C e o dióxido de carbono removido via vácuo. O análogo de diamina de DESMODUR W foi formado in situ quando a água foi reagida. Cerca de 0,5 equivalentes de pentanodiol e cerca de 0,2 equivalentes de trimetilolpropano foram reagidos com o poliuretano poliurea poliisocianato para formar um plástico ótico de alta claridade com a transmitância de luz de 91,74% para uma amostra de 0,3 cm (1/8") de espessura e uma temperatura de transição de vidro de cerca de 137 °C.

[01410] Exemplos R

[01411] Exemplo R1

[01412] Em um recipiente de vidro sob manta de nitrogênio com agitação, foram carregados 8,26 % em peso de 3,6-ditia-1,2-octanodiol (91,6 peso do Equivalente); 29,47 % em peso de bis(4-(-hidroxietoxi)-3,5-dibromofenil) sulfona (326,985 peso do Equivalente); 6,50 % em peso de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) (72,1 peso do Equivalente); 5,10 % em peso de trimetilolpropano (TMP) (44 peso do Equivalente); e 50,68 % em peso de 4,4'-metilenobis (ciclohexil isocianato) (DESMODUR W) (131,2 peso do Equivalente) pré-aquecidos a uma temperatura de 80 °C. A mistura foi então aquecido a uma temperatura de 115 °C.

[01413] A mistura foi então desgaseificada e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 33 cm x 0,3 cm (12" x 13" x 0,125") que foi pré-aquecida a uma temperatura de 121 °C. A célula preenchida foi então curada em um forno por um período de 48 horas a 121 °C.

[01414] O índice de refração da lente resultante foi medido como  $n_D=1,5519$ .

[01415] Exemplo R2

[01416] Em um recipiente de vidro sob manta de nitrogênio com agitação, foram carregados 30,75 % em peso de 3,6-ditia-1,2-octanodiol (91,6 peso do Equivalente); 6,23 % em peso de TMP (44,0 peso do Equivalente) e 62,92 % em peso de DESMODUR W (131,2 peso do Equivalente) que foram pré-aquecidos a uma temperatura de 80 °C. A mistura foi aquecida a uma temperatura de 105 °C.

[01417] A mistura foi então desgaseificada e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 33 cm x 0,3 cm (12" x 13" x 0,125") que foi pré-aquecida a uma temperatura de 121 °C. A célula preenchida foi então curada em um forno por um período de 48 horas a 121 °C.

[01418] O índice de refração da lente resultante foi medido como  $n_D=1,5448$  e o impacto como 82,0 polegadas-libras (9 J).

[01419] Exemplo R3

[01420] Em um recipiente de vidro sob manta de nitrogênio com agitação, foram carregados 9,70 % em peso de 1,5-pentanodiol (52,1 peso do Equivalente); 7,03 % em peso de TMP (44,0 peso do Equivalente); 13,43 % em peso de CHDM (72,1 peso do Equivalente) e 69,84% DESMODUR W (131,2 peso do Equivalente) que foram pré-aquecidos a uma temperatura de 80 °C. A mistura foi aquecida a uma temperatura de 105 °C.

[01421] A mistura foi então desgaseificada e fundida em uma célula de fundição de 30 cm x 33 cm x 0,3 cm (12" x 13" x 0,125") que foi pré-aquecida a uma temperatura de 121 °C. A célula preenchida foi então curada em um forno por um período de 48 horas a 121 °C.

[01422] O impacto foi medido como 160,0 polegadas-libras (18 J).

[01423] Exemplo R4

[01424] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 3 com a exceção de que 1,4-butanodiol (45,1 peso do Equivalente) foi usado em vez de 1,5 pentanodiol e CHDM não esteve presente na mistura. 17,28% de 1,4 butanodiol, 7,23% de trimetilolpropano, e 75,48% de DESMODUR W.

[01425] O impacto foi medido como 120,0 polegadas-libras (14 J).

[01426] Exemplo R5

[01427] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 4 com a exceção de que 1,4-benzenodimetanol (69,1 peso do Equivalente) foi usado em vez de 1,4-butanodiol. 25,09 % em peso de 1,4 benzenodimetanol, 6,85 % em peso de trimetilolpropano, e 74,57 % em peso de DESMODUR W.

[01428] O impacto foi medido como 72,0 polegadas-libras (8 J). Foi observado que após quinze minutos no ciclo de cura, o material ficou embaçado. Assim, a temperatura do forno foi aumentada para 143 °C para o restante do ciclo de cura, mas o material permaneceu embaçado.

[01429] Exemplo R6

[01430] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 5 com a exceção de que 1,4-butanodiol (45,1 peso equivalente) foi também adicionado à mistura e a mistura foi aquecida a uma temperatura de 115 °C em vez de 105 °C. 13,12 % em peso de 1,4 benzenodimetanol, 8,55 % em peso de 1,4 butanodiol, e 71,17 % em peso de DESMODUR W.

[01431] O impacto foi medido como 72,0 polegadas-libras (8 J).

[01432] Exemplo R7

[01433] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 6 com a exceção de que 1,6-hexanodiol (59,1 peso do Equivalente) foi usado em vez de 1,4-butanodiol. 12,76 % em peso de 1,4 benzenodimetanol, 10,93 % em peso de 1,6 hexanodiol, e 69,32 % em peso de DESMODUR W.

[01434] O impacto foi medido como 64,0 polegadas-libras (7 J).

[01435] Exemplo R8

[01436] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 7 com a exceção de que tiodietanol (61,1 peso do Equivalente) foi usado em vez de 1,4-benzenodimetanol e a mistura foi aquecida a uma temperatura de 105 °C em vez de 115 °C. 11,78 % em peso de 2,2-tiodietanol, 8,69 % em peso de 1,4 butanodiol, 7,27 % em peso de trimetilopropano, e 70,10 % em peso de DESMODUR W.

[01437] O impacto foi medido como 72,0 polegadas-libras (8 J).

[01438] Exemplo R9

[01439] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 3 com a exceção de que CHDM não esteve presente na mistura e a mistura foi aquecida a uma temperatura de 115 °C em vez de 105 °C. 20,16 % em peso de 1,5 pentanodiol, 7,3 % em peso de trimetilopropano, e 72,55 % em peso de DESMODUR W.

[01440] O impacto foi medido como 200,0 polegadas-libras (23 J).

[01441] Exemplo R10

[01442] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 9 com a exceção de que 1,8-octanodiol (73,1 peso do Equivalente) foi usado em vez de 1,5-pentanodiol. 26,14 % em peso de 1,8 octanodiol, 6,75 % em peso de trimetilol propano, e 67,11 % em peso de DESMODUR W.

[01443] O impacto foi medido como 624,0 polegadas-libras (72 J).

[01444] Exemplo R11

[01445] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 10 com a exceção de que 1,10-decanodiol (87,1 peso do Equivalente) foi usado em vez de 1,8-octanodiol. 29,66 % em peso de 1,10 decanodiol, 6,43 % em peso de trimetilolpropano, e 63,9 % em peso de DESMODUR W.

[01446] O impacto foi medido como 624,0 polegadas-libras (72 J).

[01447] Exemplo R12

[01448] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 11 com a exceção de que etilenoglicol (31,0 peso do Equivalente) foi usado em vez de 1,10-decanodiol e a mistura foi aquecida a uma temperatura de 105 °C em vez de 115 °C. 13,06 % em peso de etileno glicol, 7,95 % em peso de trimetilolpropano, e 78,99 % em peso de DESMODUR W

[01449] O impacto foi medido como 8,0 polegadas-libras (1 J).

[01450] Exemplo R13

[01451] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 11 com a exceção de que 1,12-dodecanodiol foi usado em vez de 1,10-decanodiol. 32,87 % em peso de 1,12 dodecanodiol, 6,14 % em peso de trimetilolpropano, e 60,99 % em peso de DESMODUR W.

[01452] O impacto foi medido como 624,0 polegadas-libras (72 J).

[01453] Exemplo R14

[01454] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 13 com a exceção de que 1,6-hexanodiol (59,1 peso do

Equivalente) foi usado em vez de 1,12-dodecanodiol e a mistura foi aquecida a uma temperatura de 105 °C em vez de 115 °C. 22,24 % em peso de 1,6 hexanodiol, 7,11 % em peso de trimetilolpropano, e 70,65 % em peso de DESMODUR W.

[01455] O impacto foi medido como 144 polegadas-libras (17 J).

[01456] Exemplo R15

[01457] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 9. O impacto foi medido como 80,0 polegadas-libras (9 J).

[01458] Exemplo R16

[01459] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 11 com a exceção de que 101,2 equivalente em peso de 1,10-decanodiol foi usado; e KM-1733 (a 1000 MW carbonato diol produzido a partir de hexanodiol e dietilcarbonato, e oferecido no comércio pela ICI) (428 peso do Equivalente) foram adicionados à mistura. 28,29% 1,10 decanodiol, 9,48 % em peso de PC-1733, 5,69 % em peso de trimetilolpropano, e 56,54 % em peso de DESMODUR W.

[01460] O impacto foi medido como 640,0 polegadas-libras (74 J).

[01461] Exemplo R17

[01462] As Formulações 1 a 11 foram preparadas de acordo com o procedimento do Exemplo 3 com a exceção de que os componentes listados na Tabela 21 foram usados para preparar a mistura de reação. As propriedades resultantes (incluindo resistência à tensão em rendimento, % alongamento em rendimento, resistência à tensão em ruptura, % de alongamento em ruptura, e Módulo de Young foram medidas de acordo com ASTM-D 638-03; Impacto de Gardner foi medida de acordo com ASTM-D 5420-04; Tg foi medida usando Análise Mecânica Dinâmica; e a densidade foi medida de acordo com ASTM-D 792) de formulações 1 a 11 como são mostradas nas Tabelas 27-29.

[01463] Tabela 27

Formulação #	Componente	Peso do Equivalente (g/Eq.)	Equivalentes	Peso	Peso %	Wu (%)	Wc (%)	Mc (g/mole)
1	TMP	44,7	0,3	13,40	6,5	28,7	39,4	2055
	1,10 dodecanodiol	87,1	0,7	60,97	29,7			
	DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	63,8			
2	TMP	44,7	0,3	13,40	6,7	29,4	40,4	2006
	1,10 dodecanodiol	87,1	0,35	30,48	15,2			
	1,8 octanodiol	73,1	0,35	25,58	12,7			
	DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	65,4			
3	TMP	44,7	0,3	13,40	7,61	33,5	46,04	1759
	1,4 butanodiol	45,0	0,7	31,5	17,9			

	DESMOD UR W	131,0	1,0	131, 0	74,4 9			
4	TMP	44,7	0,3	13,4 0	7,40	32,6	44,8	1808
	1,5 pentanodio l	52,0	0,7	36,4	20,1 3			
	DESMOD UR W	131,0	1,0	131, 0	72,4 7			
5	TMP	44,7	0,6	26,8 2	11,6 4	33,0	45,8 1	1786
	1,5 pentanodio l	52,0	0,4	20,8	15,0 6			
	DESMOD UR W	131,0	1,0	131, 0	73,3			
6	TMP	44,7	0,3	13,4 0	7,20	31,7 7	43,6 2	1857
	1,6 hexanodiol	59,0	0,7	41,3	22,2 6			
	DESMOD UR W	131,0	1,0	131, 0	70,5 4			

7	TMP	44,7	0,3	13,4 0	6,81 4	30,4 4		1938
	1,4 CHDM	72,11	0,35	25,2 4	13,0 2			
	1,6 BDM	69,08	0,35	24,1 8	12,4 8			
	DESMOD UR W	131,0	1,0	131, 0	131, 0			

[01464] Tabela 28

Formulação #	Componente	Peso do Equivalente (g/Eq.)	Equivalentes	Peso	Peso %	Wu (%)	Wc (%)	Mc (g/mole)
8	TMP	44,7	0,3	13,4 0	7,03	31,4 1	43,1	1879
	1,4 CHDM	72,11	0,35	25,2 4	13,4 3			
	1,5 pentanodio l	52,0	0,35	18,2 3	9,70			
9	TMP	44,7	0,3	13,4 0	6,94	31,0	42,5 5	1903
	1,4 CHDM	72,11	0,35	25,2 4	13,2 6			

	1,6 hexanodiol	59,09	0,35	20,6 8	10,8 7			
	DESMOD UR W	131,0	1,0	131, 0	68,9 4			
10	TMP	44,7	0,3	13,2 0	6,7	30,2	41,4	1956
	1,8 octanodiol	73,1	0,7	51,1 7	26,2			
	DESMOD UR W	131,0	1,0	1,0	67,1			
11	TMP	44,7	0,3	13,4 0	6,33	28,2 9	38,8 4	2085
	3,6-ditia- 1,2 octanodiol	91,6	0,7	64,1 2	30,7 5			
	DESMOD UR W	131,0	1,0	131, 0	62,9 2			

[01465] Nota: A Fórmula 11 tem um índice de refração de 1,55 e uma resistência de Impacto de Gardner de 65 polegadas-libras.

[01466] Tabela 29

Fórmula	Resistência a tensão Em rendimento (psi)	% de alongamento Em rendimento (psi)	Resistência à tensão Em ruptura (psi)	% de alongamento Em ruptura (psi)	Módulo de Young (psi)	Impacto de Gardner Pol-libras	Tg	Densidade g/cc
1	9190	7,4	6710	57	268,000	600	99,1	1,091
2	9530	7,5	7030	65	282,000	592	102	1,093
3	12,100	9,2	9040	41	336,000	120	126	1,14
4	11,200	8,7	8230	38	321,000	190	119	1,13
5	13,100	9,6	11,000	19	351,000	71	140	1,13
6	11,000	8,7	8300	56	311,000	130	117	1,12

7	13,600	10	12,100	18	360,00 0	75	156	1,13
8	12,100	9,8	9380	32	339,00 0	143	132	1,12
9	11,900	9,4	8880	34	327,00 0	124	130	1,14
10	9880	7,9	7480	55	287,00 0	600	106	1,10
11	-	-	-	-	-	65	-	-

[01467] Exemplo R18

[01468] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 12 com a exceção de que 53,0 em peso do Equivalente de dietileno glicol foi usado em vez de etileno glicol e a mistura foi aquecida a uma temperatura de 115 °C em vez de 105 °C.

[01469] O impacto foi medido como 6,0 polegadas-libras.

[01470] Exemplo R19

[01471] O referido exemplo foi conduzido de acordo com o procedimento no Exemplo 18 com a exceção de que 67,0 em peso do Equivalente dipropileno glicol foi usado em vez de dietileno glicol.

[01472] O impacto foi medido como 8,0 polegadas-libras.

[01473] Após a cura, um conjunto de folhas revestidas com cada um dos polímeros A-D foram testadas por abrasão usando um teste padrão de Abrasão de

Taber com rodas CS10F (um par para todas as amostras), 500 gramas cada roda. As rodas foram renovadas antes de cada ciclo (25 ciclos). As condições de teste foram conduzidas a uma temperatura de que varia a partir de cerca de 70°F a cerca de 75°F e cerca de 50% a cerca de 60% de umidade relativa. A turbidez de luz média dispersa para um determinado número de ciclos de Taber foi determinada, com os resultados mostrados abaixo.

[01474] Procedimento padrão de teste de exposição QUV-B durante um período de 1000 horas, representando o equivalente a cerca de três anos de exposição ao ar livre. Os resultados são mostrados abaixo.

[01475] Amostras expostas – 1000 horas QUV-B Exposição – 3 yr.  
Equivalente Outdoor

Revestido com Amostra	% de Turbidez Em Número De Ciclos				
	0	100	300	500	1000
Polímero A					
Polímero B					
Polímero C					
Polímero D					

[01476] Exemplo S: Teste de Retardamento de Chama

[01477] Exemplo S1

[01478] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo:

		Peso do Polímero (g)	Tamanh o do lote desejado (g)
	Sólidos		

Nome do Monômero	Éter Tetrabromobisfenol A bis(2-hidroxi- etil)	1,6- hexanodio l	TMP	Des W	291,54	100,00
OH #	-	-	-	-		
Ácido #	-	-	-	-		
Peso do Equivalente	315,99	59,09	44,00	131,2		
Equivalente s desejados	0,4000	0,5000	0,100	1,000		
Massa do Monômero	126,40	29,55	4,40	131,20		
% de peso do Monômero	43,35%	10,13%	1,51%	45,00%		
Massas do monômero para o experimento	43,35	10,13	1,51	45,00		
% de peso de uretano	20,24					
Peso molecular por Reticulação	8746,23					

(g/mole)				
(Mc				

[01479] Os 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano e DESMODUR W pré-aquecidos a 80 °C foram adicionados a uma taça de vidro junto de éter tetrabromobisfenol A bis(2-hidroxietil) sólido. Enquanto se agitava em uma placa quente, a mistura foi aquecida até que a mistura se dissolvesse e todo o éter tetrabromobisfenol A bis (2-hidroxietil) sólido dissolvesse/derretesse.

[01480] Os dados iniciais do Impacto de Gardner mostraram uma melhor resistência à impacto do que o acrílico estirado (> 16 polegadas/libras), e muito maior do que PLEXIGLAS (2 polegada-libra). O teste de queima com um queimador de Bunsen mostrou que a chama se extinguiu imediatamente.

[01481] Exemplo S2

[01482] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo:

	Sólidos				Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Éter Tetrabromobisfenol A bis(2-hidroxietil)	1,6-hexanodiol	TMP	Des W	475,00
OH #	-	-	-	-	
Ácido #	-	-	-	-	
Peso do Equivalente	315,99	59,09	44,00	131,2	

Equivalentes desejados	0,4500	0,4500	0,100	1,000
Massa do Monômero	142,20	26,59	4,40	131,20
% de peso do Monômero	46,72%	8,74%	1,45%	43,10%
Massas do monômero para o experimento	221,90	41,49	6,87	204,74
	-			
% de peso de uretano	19,38			
Peso molecular por Reticulação (g/mole) (Mc	9131,58			

[01483] O peso do polímero foi 304,39 gramas. Os 1,6-hexanodiol, trimetilopropano e DESMODUR W pré-aquecidos a 80 °C foram adicionados ao recipiente de vidro junto de éter tetrabromobisfenol A bis(2-hidroxiétil) sólido. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C, até que a mistura tenha se tornado clara e todo o éter tetrabromobisfenol A bis(2-hidroxiétil) sólido tenha se dissolvido/fundido. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em uma célula de fundição de 12" x 12" x 0,125" pré-aquecida a 121 °C. A célula preenchida foi curada por 48 horas a 121 °C. Os dados de impacto inicial um desempenho muito pobre (<16 polegadas/libras). O teste de queima com um queimador de Bunsen mostrou que a chama se extinguiu imediatamente.

[01484] Exemplo S3

[01485] Um polímero de poliuretano de acordo com a presente invenção foi preparado a partir dos componentes listados abaixo:

	Sólidos				Tamanho do lote desejado (g)
Nome do Monômero	Éter Tetrabromobisfenol A bis(2-hidroxietil)	1,6-hexanodiol	TMP	Des W	300,00
OH #	-	-	-	-	
Ácido #	-	-	-	-	
Peso do Equivalente	315,99	59,09	44,00	131,2	
Equivalentes desejados	0,1000	0,8000	0,100	1,000	
Massa do Monômero	31,60	47,27	4,40	131,20	
% de peso do Monômero	14,73%	22,04%	2,05%	61,17%	
Massas do monômero para o experimento	44,20	66,12	6,15	183,52	
	-				
% de peso de uretano	27,51				

Peso molecular por Reticulação (g/mole) (Mc)	6434,13			
---	---------	--	--	--

[01486] O peso do polímero foi 214,47 gramas. Os 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano e DESMODUR W pré-aquecidos a 80 °C foram adicionados ao recipiente de vidro junto de éter tetrabromobisfenol A bis(2-hidroxietyl) sólido. Sob manta de nitrogênio e com constante agitação, a mistura foi aquecida a ~105 °C, até que a mistura tenha se tornada clara e todo o éter tetrabromobisfenol A bis(2-hidroxietyl) sólido tenha se dissolvido/fundido. Uma vez estando clara, a mistura foi desgaseificada, e fundida em a célula de fundição de 12" x 12" x 0,125" pré-aquecida a 121 °C. A célula preenchida foi curada por 48 horas a 121 °C. O teste de queima com um queimador de Bunsen mostrou que o polímero carbonizou e queimou por cerca de 7 segundos após a chama ser removida.

[01487] Exemplo T

[01488] Poliuretano Reforçado com Fibra de Vidro

[01489] Os reagentes a seguir: 208 gramas de 1,10-decanodiol (2,39 equivalentes) e 45,7 gramas de trimetilolpropano (1,02 equivalentes) foram carregados para dentro de um frasco e aquecido a 125 °C sob uma manta de nitrogênio com agitação. Quando uma fundição clara e homogênea foi formada a mistura foi resfriada a 105 °C e 446 gramas (3,41 equivalentes) de DESMODUR W foram adicionados. Após misturar por 15 minutos e reaquecimento a cerca de 90 °C a mistura clarificou. Após controlar a temperatura a 90 °C por cerca de 10 minutos, aproximadamente 50% do líquido foi transferido a vácuo para um molde de espessura de 50,8 cm x 50,8 cm x 0,3 cm (20" por 20" por 1/8") contendo 4 camadas de manta de fibra de vidro E bidirecional coberto por tecido de liberação e malha de fluxo dentro de um saco de vácuo. O molde e vidro foi pré-aquecidos a 105 °C antes do início da transferência.

[01490] Após aproximadamente 15 minutos, material suficiente foi transferido para encher completamente o saco e molhar a fibra de vidro. O saco e o molde foram então aquecidos a 143 °C durante 48 horas. A temperatura do compósito resultante fibra de vidro-uretano foi então reduzida para 120 °C e mantida por 1 hora, seguida por uma redução adicional na temperatura para 38 °C. Após uma hora de espera a 38 °C, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e desmontado. A parte resultante foi rígida, incolor e livre de espaços.

[01491] Exemplo U

[01492] Compósito de múltipla camada de filme fundido de acordo com a presente invenção em acrílico estirado

[01493] A célula de fundição foi construída usando acrílico estirado 0,5" Policast 84® e 0,25" de vidro que foi revestido para liberação com dimetildiclorosilano. Um primer foi aplicado ao acrílico estirado para boa adesão ao uretano. Uma célula foi 6" x 6" com um espaço de 0,060" entre o vidro e o acrílico estirado mantido constante com uma gaxeta de borracha de silicone. As bordas foram presas. Uma composição usando 0,3 equivalentes de trimetilopropano, 0,7 equivalentes de 1,5 pentanodiol, e 1,0 equivalentes de DESMODUR W foram misturadas e desgaseificadas a 210°F e vertida dentro da célula de fundição descrita. A composição foi curada a 180°F por 3 dias, permitida esfriar a temperatura ambiente, e então o filme de plástico fundido foi separado a partir da placa de liberação de vidro. Um compósito ótico de qualidade elevada foi produzido que apresentou uma excelente adesão ao substrato e alta resistência um solvente Resistência a tensão por fadiga. O compósito foi tensionado a 4.000 psi com o plástico de poliuretano sob tensão de tração e foi aplicado acetato de etila, coberto com uma lâmina de vidro e deixado em repouso por 30 minutos. Nenhuma fadiga foi observada, mesmo sob exame microscópico. O mesmo teste foi realizado em acrílico esticado nu, no qual as fadigas são imediatamente visíveis sem exame microscópico. O mesmo teste foi realizado em acrílico esticado nu tensionado a 1000 psi. A fadiga foi novamente imediatamente visível sem exame microscópico.

[01494] Exemplos V

[01495] Compósitos Reforçados

[01496] Com referência à Tabela 30 abaixo, um poliuretano de consolidação térmica foi preparado como a seguir:

[01497] Um frasco de reação foi equipado com um agitador, termopar, entrada de nitrogênio, recipiente de destilação e bomba de vácuo. A carga A foi então adicionada e agitada com aquecimento a 80 °C - 100 °C sob vácuo e mantida por 1 hora. A mistura de reação foi então resfriada a 80 °C, desligada a vácuo e a carga B foi adicionada ao frasco. A mistura de reação foi então aquecida a 80 °C sob vácuo e deixada a exotérmica de 110 °C - 120 °C. A mistura de reação foi então moldada no lugar entre duas placas de vidro flutuantes de 5 "por 5" x 3/16 ", que foram encaixadas com gaxetas em três lados e mantidas juntas usando grampos. Ambas as placas de vidro tinham um revestimento de liberação de silano em suas faces que contatavam o poliuretano. O espaçamento entre as placas era de aproximadamente três décimos sextos de polegada. A célula de fundição foi pré-aquecida a uma temperatura de cerca de 120 °C antes do vazamento. Após o vazamento, a montagem recebeu uma cura de 24 horas a 120 °C e, em seguida, uma cura de 16 horas a 143 °C. Após a cura, a célula recebeu um ciclo de resfriamento gradual de duas horas, da temperatura de 143 °C a 45 °C, enquanto permaneceu no forno. A célula foi removida do forno e as placas de vidro foram separadas do poliuretano.

[01498] Tabela 30

Carga A	Partes por Peso
1,10-Decanodiol	61,00
Trimetilolpropano	13,41
Carga B	
DESMODUR W 1	131,00

1 Bis(4-isocianatociclohexil)metano a partir de Bayer Material Science.

[01499] Exemplo V

[01500] O exemplo a seguir mostra a infusão de várias fases particuladas inorgânicas em uma fase polimérica de consolidação térmica. Os polímeros de consolidação térmica foram contatadas com vários solventes de intumescimento e vários precursores que formaram a fase particulada inorgânica in situ.

[01501] Exemplo V1

[01502] Infusão de ortosilicato de tetrametila em metanol

[01503] Um poliuretano de consolidação térmica do Exemplo A foi imerso em uma solução que compreende 20,3% por peso (25% por volume) de metanol anídrico e 79,7% por peso (75% por volume) de ortosilicato de tetrametila (TMOS) por 24 horas. O poli(uretano) foi removido a partir da solução de metanol/TMOS e disposto em água desionizada por três dias. O poli(uretano) foi subsequentemente disposto em um forno a vácuo a 100 °C por 2 horas. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) indicou que partículas de sílica se infundiram dentro da fase de poliuretano. As partículas de sílica geraram 250 µm dentro do substrato de poli(uretano). A morfologia da nanopartícula de sílica foi em geral esférica e o tamanho de partícula variou a partir de 10 a 20 nm. Partículas distintas e grupos de partículas foram vistas na referida espécime.

[01504] Exemplo V2

[01505] Infusão de ortosilicato de tetraetila em etanol

[01506] O poliuretano de consolidação térmica do Exemplo A foi imerso em uma solução que compreende 21,9% por peso (25% por volume) de etanol anídrico e 78,1% por peso (75% por volume) de ortosilicato de tetraetila (TEOS) por 24 horas. O poli(uretano) foi removido a partir da solução de etanol/TEOS e disposto em uma solução aquosa a 14% de hidróxido de amônia por quatro horas. O poli(uretano) foi enxaguado com água e disposto em um forno a 143 °C por quatro horas. TEM indicou que nanopartículas de sílica se infundiram dentro da fase de poliuretano. As nanopartículas variaram de tamanho a partir de 10 a 70 nm, com a maioria sendo na faixa de 10 nm.

[01507] Exemplo V3

[01508] Infusão de ortosilicato de tetrametila em xileno

[01509] O poliuretano de consolidação térmica do Exemplo A foi imerso em uma solução que compreende 21,7% por peso (25% por volume) de xileno anídrico e 78,3% por peso (75% por volume) de ortosilicato de tetrametila (TMOS) por 24 horas. O poli(uretano) foi removido a partir da solução de xileno/TMOS e disposto em uma solução aquosa a 14% de hidróxido de amônia por quatro horas. O poli(uretano) foi enxaguado com água e disposto em um forno a 143 °C por quatro horas. TEM indicou que nanopartículas de sílica se infundiram dentro da fase de poliuretano. As nanopartículas variaram de tamanho a partir de 7 a 40 nanômetros.

[01510] Exemplo V4

[01511] Infusão de ortosilicato de tetrametila em acetato de etila

[01512] O poliuretano de consolidação térmica do Exemplo A foi imerso em uma solução que compreende 22,4% por peso (25% por volume) de acetato de etila anídrico e 77,6% por peso (75% por volume) de ortosilicato de tetrametila (TMOS) por 24 horas. O poli(uretano) foi removido a partir da solução de acetato de etila/TMOS e disposto em uma solução aquosa a 14% de hidróxido de amônia por quatro horas. O poli(uretano) foi enxaguado com água e disposto em um forno a 143 °C por quatro horas. TEM indicou que nanopartículas de sílica se infundiram dentro da fase de poliuretano.

[01513] Exemplo V5

[01514] Infusão de ortosilicato de tetrametila em sulfóxido de dimetila

[01515] O poliuretano do Exemplo A foi imerso em uma solução que compreende 25% por peso (25% por volume) de sulfóxido de dimetila anídrica (DMSO) e 75% por peso (75% por volume) de ortosilicato de tetrametila (TMOS) por 24 horas. O poli(uretano) foi removido a partir da solução de DMSO/TMOS e disposto em uma solução aquosa a 14% de hidróxido de amônia por quatro horas. O poli(uretano) foi enxaguado com água e disposto em um forno a 143 °C por quatro horas. TEM indicou que

nanopartículas de sílica se infundiram dentro da fase de poliuretano. As nanopartículas variaram de tamanho a partir de 7 a 30 nanômetros.

[01516] Exemplo V6

[01517] Infusão de ortosilicato de tetrametila em um filme de poliéster reticulado

[01518] Uma peça de filme de poliéster reticulado foi imersa em uma solução que compreende 20,3% por peso (25% por volume) de metanol anídrico e 79,7% por peso (75% por volume) de ortosilicato de tetrametila (TMOS) por duas horas. O filme foi removido a partir da solução de metanol/TMOS e disposto em uma solução aquosa a 14% de hidróxido de amônia por duas horas. O filme foi enxaguado com água por 15 minutos e permitido secar a temperatura ambiente por 17 horas. Uma fase particulada de sílica infundida na fase polimérica. TEM indicou que as nanopartículas variaram de tamanho a partir de 7 a 300 nm.

[01519] Exemplo V7

[01520] Infusão de diisopropóxido de bis(etila acetoacetato) de titânio em acetato de etila

[01521] O poliuretano de consolidação térmica do Exemplo A foi imerso em uma solução que compreende 80,1% por peso de acetato de etila anídrico e 19,9% por peso de diisopropóxido de bis(etila acetoacetato) de titânio por 24 horas. O poli(uretano) foi removido a partir da solução de acetato de etila/diisopropóxido de bis(etila acetoacetato) de titânio e disposto em uma solução aquosa a 14% de hidróxido de amônia por quatro horas. O poli(uretano) foi enxaguado com água e disposto em um forno a 143 °C por quatro horas. Uma fase particulada de titânia infundida dentro da fase de poliuretano. TEM indicou que as nanopartículas variaram de tamanho a partir de 5 a 200 nm.

[01522] Exemplo V8

[01523] Infusão de acetilacetato de zircônio(IV) em acetato de etila

[01524] O poliuretano de consolidação térmica do Exemplo A foi imerso em uma solução que compreende 91,2% por peso de acetato de etila anídrico e 8,8% por peso de acetilacetato de zircônio(IV) por 24 horas. O poli(uretano) foi removido a partir da solução de acetato de etila/acetilacetato de zircônio(IV) e disposto em uma solução aquosa a 14% de hidróxido de amônia por quatro horas. O poli(uretano) foi enxaguado com água e disposto em um forno a 143 °C por quatro horas. A fase particulada de zircônia infundida dentro da fase de poliuretano.

[01525] Exemplos W

[01526] Síntese de Polímeros de Silano Acrílico

[01527] Para cada um dos Exemplos A a C na Tabela 23, um frasco de reação foi equipado com um agitador, termopar, entrada de nitrogênio e um condensador. A carga A foi então adicionada e agitada com calor a temperatura de refluxo (75 °C - 80 °C) sob atmosfera de nitrogênio. Ao etanol e refluxo, a carga B e a carga C foram simultaneamente adicionadas por três horas. A mistura de reação foi mantida em condição de refluxo por duas horas. A carga D foi então adicionada por um período de 30 minutos. A mistura de reação foi mantida em condição de refluxo por duas horas e subsequentemente resfriada a 30 °C.

[01528] Tabela 31

	Exemplo A	Exemplo B	Exemplo C
A carga A (peso em gramas)			
Etanol SDA 40B1	360,1	752,8	1440,2
A carga B (peso em gramas)	12,8	41,8	137,9
Metil metacrilato	8,7	18,1	3,46
Ácido acrílico	101,4	211,9	405,4
Silquest A-1742	14,5	0,3	0,64
2-hidroxietilmetacrilato	0,2	0,3	0,64
Acrilato de n-Butila	7,2	-	-

Acrilamida	-	30,3	-
Sartomer SR 3553	155,7	325,5	622,6
Etanol SDA 40B	6,1	12,8	24,5
Carga C (peso em gramas)	76,7	160,4	306,8
Vazo 674	1,5	2,1	6,1
Etanol SDA 40B	9,1	18,9	36,2
Carga D (peso em gramas)	17,9	19,5	19,1
Vazo 67	51,96	45,64	45,03
Etanol SDA 40B	--	30215	5810
% de sólidos			
Valor de Ácido (100% de resinas sólidos)			
Mn			

1 Álcool etílico desnaturado, 200 proof, oferecido pela Archer Daniel Midland Co.

2 gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano, oferecido pela GE silicones.

3 Di-trimetilopropano tetraacrilato, oferecido pela Sartomer Company Inc.

4 2,2'-azo bis(2-metil butironitrila), oferecido pela E.I. duPont de Nemours & Co., Inc.

5 Mn de porção solúvel; o polímero não é completamente solúvel em tetrahidrofurano.

[01529] Exemplo W1

[01530] A resina acrílica de silano do Exemplo A (8,5 gramas) foi misturada com polivinilpirrolidona (0,1 gramas) e água (1,5 gramas). A formulação foi armazenada à temperatura ambiente durante 225 minutos. Uma porção da solução resultante foi carregada em uma seringa de 10 ml e entregue por uma bomba de seringa a uma taxa de 1,6 mililitros por hora para a fieira, como descrito no Exemplo 1. As

condições para eletrofição foram como descritas no Exemplo 1. Nanofibras em forma de fita tendo uma espessura de 100-200 nanômetros e uma largura de 1200-5000 nanômetros foram coletadas em folha de alumínio aterrada e foram caracterizadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Uma amostra da nanofibra foi seca em um forno a 110 °C por duas horas. Não foi observada perda de peso mensurável. Isso indica que as nanofibras foram completamente reticuladas.

[01531] Exemplos W2 e W3

[01532] Artigos de compósitos transparentes que compreendem uma matriz de poliuretano e fibras eletrofiadas do Exemplo 1 foram preparados como a seguir:

[01533] Para cada um dos Exemplos 2 e 3, vide Tabela 32 abaixo, um recipiente de reação foi equipado com um agitador, termopar, entrada de nitrogênio, recipiente de destilação e bomba de vácuo. A carga A foi então adicionada e agitada com aquecimento a 80 °C - 100 °C sob vácuo e mantida por 1 hora. A mistura de reação foi então resfriada a 80 °C, vácuo desligado e a carga B foi adicionada ao recipiente. A mistura de reação foi então aquecida a 80 °C sob vácuo e permitida sofrer exotermia a partir de 110 °C - 120 °C. A mistura de reação foi então fundida no lugar entre duas placas de vidro flutuantes de 5" x 5" x 3/16" que foram equipadas com gaxetas em três lados e mantidas juntas usando presilhas. Ambas as placas de vidro tinham um revestimento de liberação de silano em suas faces que contraíram as fibras eletrofiadas e o poliuretano. As fibras foram fiadas sobre as placas tratadas antes de montar as mesmas em uma célula de fundição. A célula de fundição foi montada com a placa coberta de nanofibra eletrofiada no lado de dentro da célula de fundição. O espaçamento entre as placas foi aproximadamente três décimos sextos de uma polegada. A célula de fundição foi pré-aquecida a uma temperatura de cerca de 120 °C antes da fundição. Após a fundição, as montagens foram permitidas 24 horas de cura a 120 °C e então mais 16 horas de cura a 143 °C. Após a cura ter sido concluída, as células foram proporcionadas com duas horas de um ciclo de resfriamento gradual a partir da temperatura de 143 °C para 45 °C enquanto

permaneciam no forno. As células foram removidas do forno e as placas de vidro foram separadas do artigo de compósito.

[01534] Poliuretano Exemplos 2 e 3

[01535] TABELA 32

Carga A (peso em gramas)	Exemplo 2	Exemplo 3
1, 4 Butanodiol	31,54	-
1, 10 Decanodiol	-	61,00
Trimetilolpropano	13,41	13,41
Carga B (peso em gramas)		
DESMODUR W 1	131,00	131,00

1 Bis(4-isocianatociclohexil)metano oferecido pela Bayer Material Science.

[01536] Cada artigo compósito foi testado quanto à resistência a riscos, submetendo o compósito a testes de riscos, raspando linearmente a superfície com um papel abrasivo ponderado para dez fricções duplas, usando um testador de riscos Atlas ATCC, modelo CM-5, oferecido pela Atlas Electrical Devices Company de Chicago, Illinois. O papel abrasivo utilizado foi as folhas de papel de polimento 3M 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™ de 9 microns, oferecidas no comércio pela 3M Company of St. Paul, Minnesota.

[01537] Depois de concluir o teste de riscos com um Crockmeter usando um abrasivo de 9 µm, o aumento da rugosidade média na superfície da área riscada foi medido usando um perfilômetro óptico. A superfície da área riscada foi lida perpendicularmente à direção do arranhão do Crockmeter; isto é, através dos riscos. Uma leitura idêntica foi realizada em uma área sem riscos para medir a rugosidade média da superfície do artigo original. A alteração na rugosidade média da superfície de cada artigo foi calculada subtraindo a rugosidade média da superfície não riscada da rugosidade

média da superfície riscada. Os artigos transparentes sem nanofibras foram comparados com os artigos compósitos transparentes contendo fibras eletrofiadas do Exemplo 3.

[01538] Além disso, para fins de comparação, os artigos compósitos foram preparados como descrito em geral acima para o Exemplo 3, mas no qual as fibras de fluoreto de polivinilideno (KYNAR) e náilon-6 foram eletrofiadas e usadas em substituição às fibras do Exemplo 3. Os artigos compósitos foram avaliados quanto à resistência a riscos, conforme descrito acima. Os resultados dos testes são relatados na Tabela 33 abaixo.

[01539] Tabela 33

Exemplo	Fibras eletrofiadas	Rugosidade média da superfície riscada (nm)
Controle	Nenhum	74,54
Exemplo 4	Exemplo 3	6,93
Exemplo 4 (repetir)	Exemplo 3	-7,28
Controle (repetir)	Nenhum	81,48
Exemplo 5	Exemplo 3	-4,91
Comparativo	KYNAR	90,2
Comparativo	Náilon-6	66,96

[01540] Os resultados reportados na Tabela 33 mostram o aprimoramento em resistência a riscos proporcionada pelas fibras acrílicas de silano eletrofiadas.

[01541] Exemplo X

[01542] Exemplo de pó

[01543] 1,4-Butanodiol (5,47 gramas, 0,122 equivalentes) e 4,4'-metileno bis-ciclohexilisocianato (DESMODUR W a partir de Bayer Corporação; NCO peso equivalente 131; 14,52 gramas, 0,111 equivalentes) foram agitados juntos em um recipiente de vidro seco. Uma gota de dilaurato de dibutilestano foi adicionada. a mistura

turva se aqueceu espontaneamente e se tornou transparente. A mistura foi então disposta em um forno a 120 °C for 6 horas.

[01544] Uma porção de 1,88 gramas do poliuretano sólido vítreo resultante foi dissolvida em 5,23 gramas de M-Pirol por ebulição em uma placa quente. De modo similar, trîmero de diisocianato de isoforona (0,23 gramas) foi dissolvido em 3,68 gramas de M-Pirol. As duas soluções foram combinadas em um prato de alumínio e cozidas a 145 °C por 35 minutos. O filme resultante foi transparente, resistente e duro. Fricção com metil etil cetona não amoleceu o filme ou fez com que o mesmo se tornasse pegajoso, indicando que foi verdadeiramente reticulado.

[01545] Exemplo Y

[01546] Infusão Líquida de Precursores Inorgânicos em Uretano Resultante em Nanopartículas Geradas in-situ

[01547] Uma peça de plástico de uretano foi preparada pelo método a seguir. Dimetil diclorossilano foi depositado em vapor na superfície de duas peças de vidro temperado e o excesso foi limpo com isopropanol. Uma junta de borracha (3/16 "de diâmetro) foi colocada entre as duas peças de vidro e as peças de vidro foram presas juntas para que uma extremidade do molde estivesse aberta. O pré-polímero foi preparado por aquecimento de 504 g de 1,10-decanodiol (3,55 mol, 0,7 equivalentes) e 111 g de trimetilolpropano (0,83 mol, 0,3 equivalentes) em um balão de fundo redondo de três tubulações a 120 °C sob vácuo, onde foi mantido por 30 minutos. O conteúdo do balão foi arrefecido a 80 °C e foram adicionados 1084 g de diisocianato de dicitlo-hexilmetano (4,14 mol, 1 equivalente). A reação foi exotérmica a 105 °C e a solução foi vertida na extremidade aberta do molde de vidro. O molde foi colocado em um forno a 120 °C por 24 horas e 143 °C por 16 horas. A temperatura foi reduzida para 43 °C por uma hora e o molde foi removido do forno. O molde foi desmontado para remover a parte plástica de uretano fundido.

[01548] Uma solução compreendendo 75% em volume de tetrametilortosilicato (TMOS) e 25% em volume de metanol foi preparada em um recipiente

fechado. Uma peça de plástico de uretano foi colocada no recipiente selado e o recipiente foi lavado com gás nitrogênio seco. O plástico de uretano embebido na solução TMOS/metanol por 4 ou 24 horas. O plástico de uretano foi removido e imerso em: 1) água por 72 horas, 2) HCl 2 M por uma hora e água por uma hora ou 3) solução a 15% volume/volume de NH<sub>4</sub>OH em água por uma hora. Os espécimes foram posteriormente recozidos a 143 °C por 4 horas. A imersão embebeu o hidrolisado e condensou o precursor líquido inorgânico (TMOS) que foi infundido no plástico. Cada imersão resultou em nanopartículas de tamanhos diferentes, localizadas em diferentes profundidades no plástico.

[01549] Será observado por aqueles versados na técnica que mudanças podem ser feitas nas modalidades descritas acima sem se afastar do amplo conceito inventivo da mesma. É entendido, portanto, que a presente invenção não se limita às modalidades particulares descritas, mas pretende cobrir modificações dentro do espírito e do escopo da invenção, conforme definido pelas reivindicações em anexo.

## Reivindicações

1. Poliuretano, caracterizado pelo fato que compreende um produto de reação de componentes que compreendem:

(a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação de componentes que compreendem:

(i) 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e

(ii) 0,35 a 0,4 equivalentes de pentanodiol; e

(b) 0,3 a 0,7 equivalentes de trimetilolpropano; e

(c) até 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol,

em que os componentes do produto da reação são essencialmente livres de poliálcool poliéster e poliálcool poliéter.

2. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o poliisocianato é selecionado a partir do grupo que consiste de diisocianatos, triisocianatos, dímeros, trímeros e misturas dos mesmos.

3. Poliuretano, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato que o poliisocianato é um diisocianato selecionado a partir do grupo que consiste de diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, 1,6,11-undecano-triisocianato, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, bis(isocianatoetil)-carbonato, bis(isocianatoetil)eter, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4,-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil)octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster metílico de lisinadiisocianato, 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato), 4,4'-isopropilideno-bis-(ciclohexil isocianato), 1,4-ciclohexil diisocianato, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, isocianato de 3-isocianato metil-3,5,5-trimetilciclohexil, diisocianato de meta-tetrametilxilileno, diisocianatos de difenil metano, diisocianato de difenil

isopropilideno, diisocianato de difenileno, diisocianato de buteno, 1,3-butadieno-1,4-diisocianato, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil) ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianato-metil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,2,1]-heptano, diisocianato de  $\alpha,\alpha'$ -xileno, bis(isocianatoetil)benzeno, diisocianato de  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil) benzeno, bis(isocianatobutil)benzeno, bis(isocianatometil)naftaleno, éter bis(isocianatometil)difenílico, bis(isocianatoetil) ftalato, triisocianato de mesitileno, 2,5-di(isocianatometil)furano, diisocianato de  $\alpha,\alpha'$ -xileno, bis(isocianatoetil)benzeno, diisocianato de  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno, bis(isocianatobutil) benzeno, bis(isocianatometil)naftaleno, éter bis(isocianatometil)difenílico, bis(isocianatoetil) ftalato, 2,5-di(isocianatometil)furano, diisocianato de difenileter, bis(isocianatofenileter)etilenoglicol, bis(isocianatofenileter)-1,3-propilenoglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazola, diisocianato de etilcarbazola, diisocianato de diclorocarbazola e dímeros, trímeros e misturas dos mesmos.

4. Poliuretano, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato que o diisocianato é 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) ou o trans,trans isômero de 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato).

5. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o pré-polímero de uretano funcional de isocianato é preparado a partir de butanodiol.

6. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o pré-polímero de uretano funcional de isocianato é preparado a partir de pentanodiol.

7. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a proporção equivalente de poliisocianato para butanodiol ou pentanodiol para preparar o pré-polímero de uretano funcional de isocianato é 1:0,35.

8. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que (c) é butanodiol.

9. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que (c) é pentanodiol.

10. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que os componentes do produto da reação compreendem menos que 0,1 equivalentes de polioli poliéster ou polioli poliéter.

11. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que compreende:

(a) um pré-polímero de uretano funcional de isocianato que compreende um produto da reação dos componentes que compreendem:

(i) 1 equivalente de pelo menos um poliisocianato; e

(ii) 0,3 a 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol; e

(b) 0,3 a 0,6 equivalentes de trimetilolpropano; e

(c) 0,1 a 0,4 equivalentes de butanodiol ou pentanodiol.

12. Poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que os componentes do produto da reação adicionalmente compreendem um ou mais polióis, poliuretano, acrilamidas, álcoois polivinílicos, acrilatos hidróxi funcionais, metacrilatos hidróxi funcionais, álcoois alílicos, dihidroxi oxamidas, dihidroxiamidas, dihidroxi piperidinas, dihidroxi ftalatos, dihidroxietila hidroquinonas e misturas dos mesmos.

13. Artigo caracterizado pelo fato que compreende o poliuretano de acordo com a reivindicação 1.

14. Artigo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato que o artigo é selecionado a partir do grupo que consiste de transparências, artigos óticos, artigos fotocromicos, artigos resistentes a balística, e vidraças.

15. Laminado, caracterizado pelo fato que compreende:

(a) pelo menos uma camada do poliuretano de acordo com a reivindicação 1; e

(b) pelo menos uma camada de um substrato selecionado a partir do grupo que consiste de papel, vidro, cerâmica, madeira, alvenaria, têxtil, metal ou material polimérico orgânico e combinações dos mesmos.

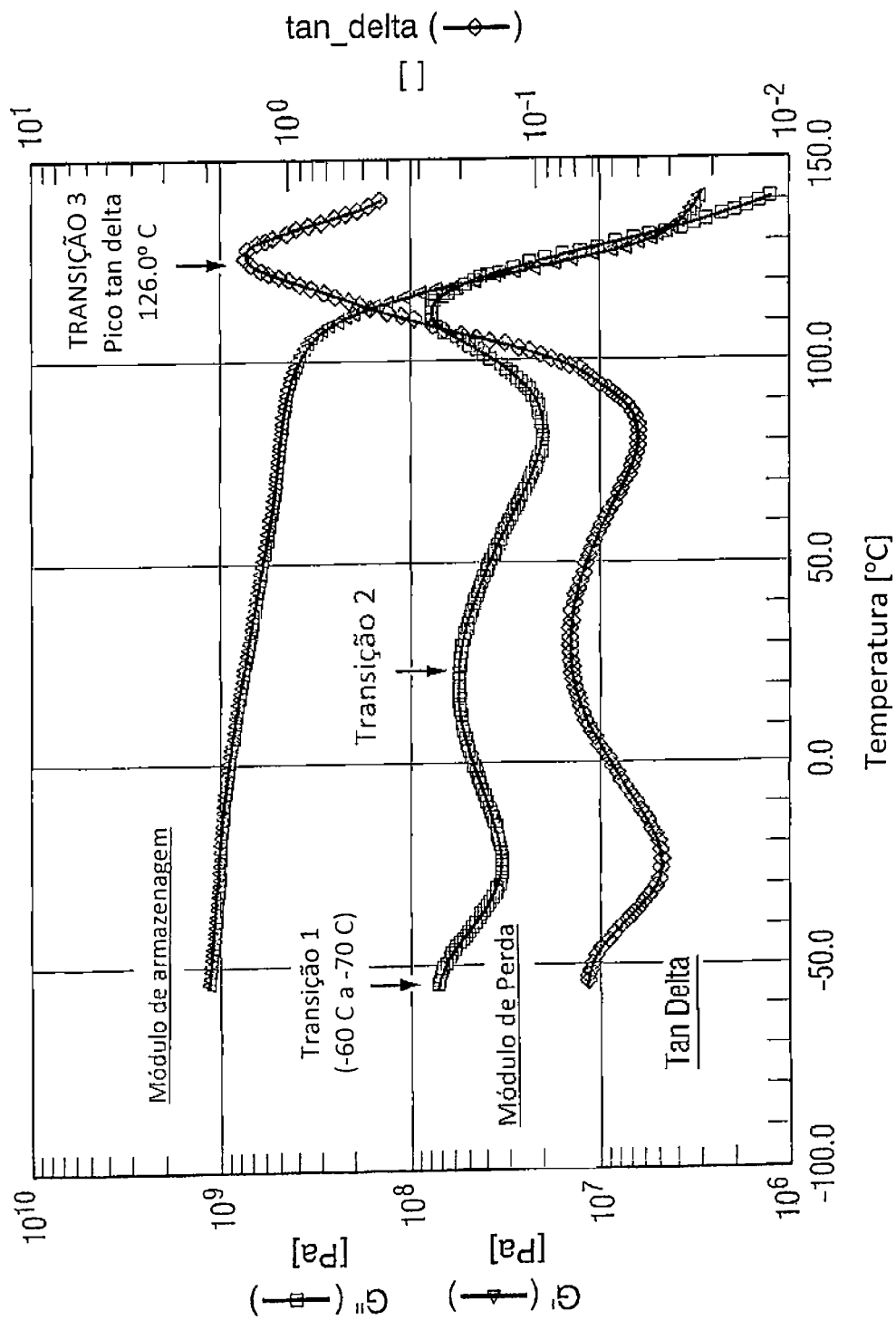
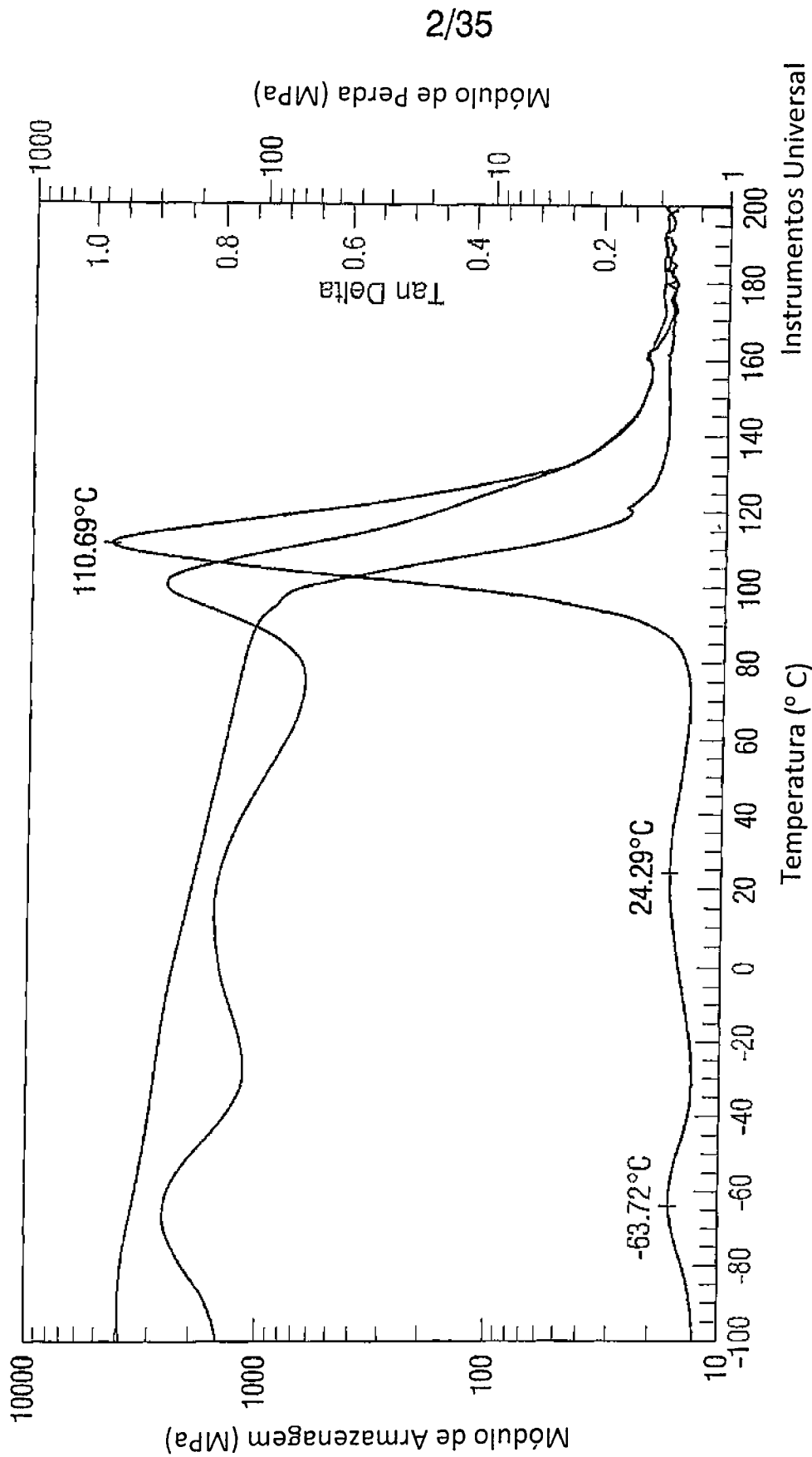


FIG. 1



**FIG. 2**

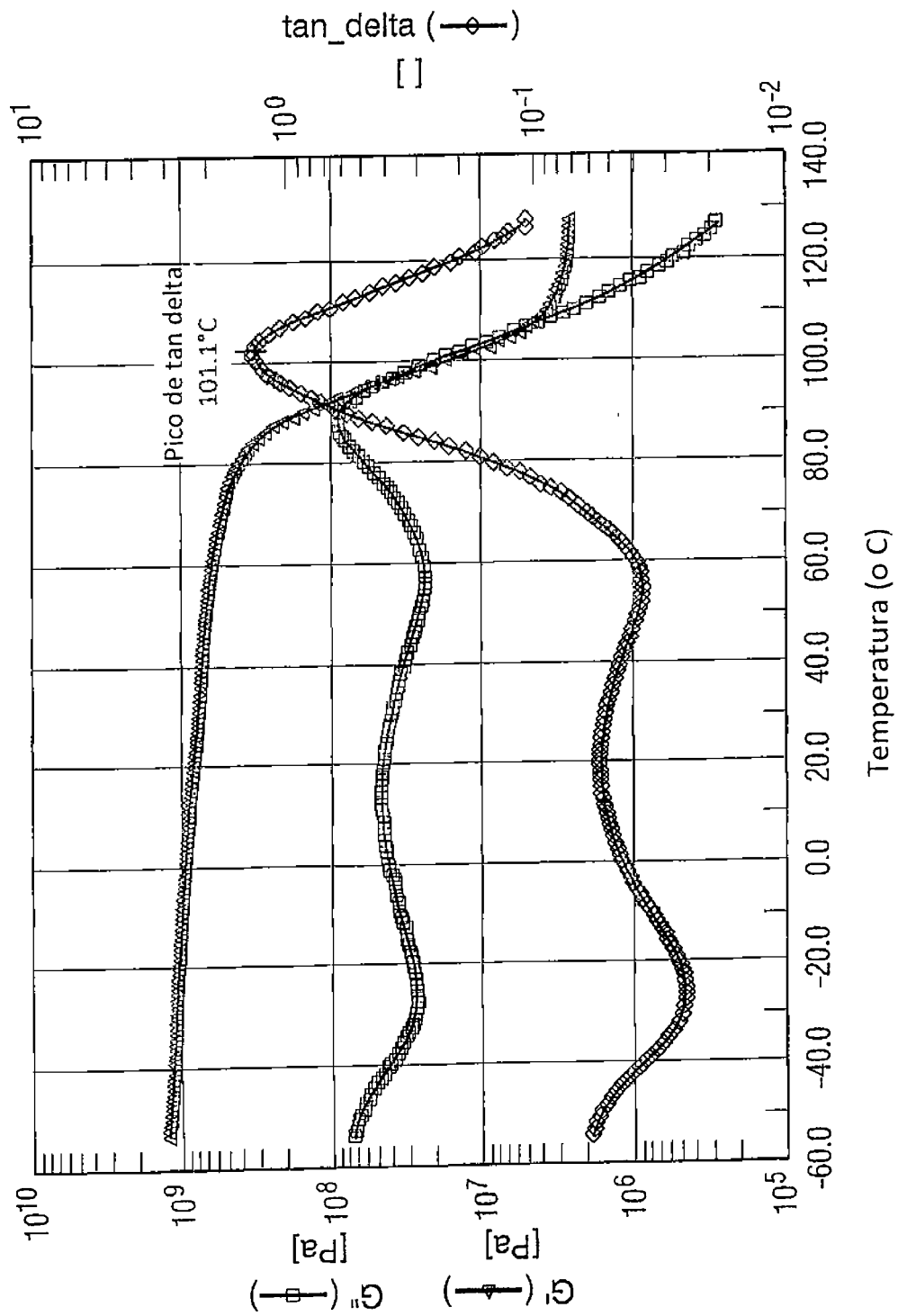
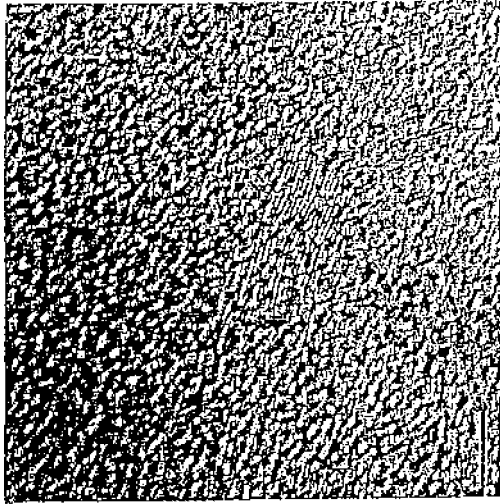


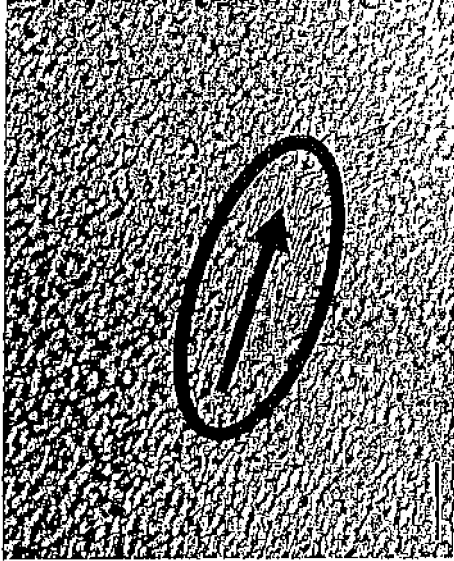
FIG. 3

FIG. 4



Peça fundida  
fresca da  
Formulação de PDO

FIG. 5



Formulação de  
PDO envelhecida

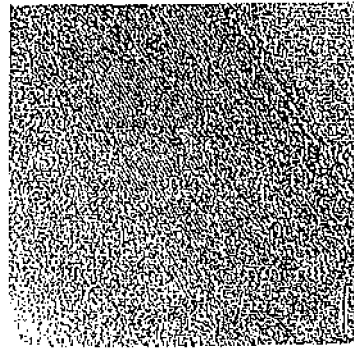


FIG. 6

Difração de  
Elétron Do PDO  
envelhecido

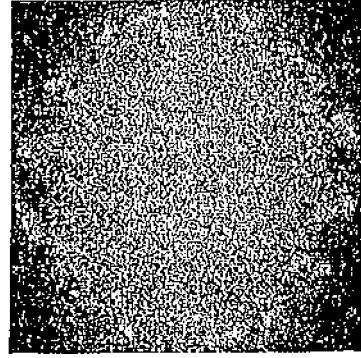
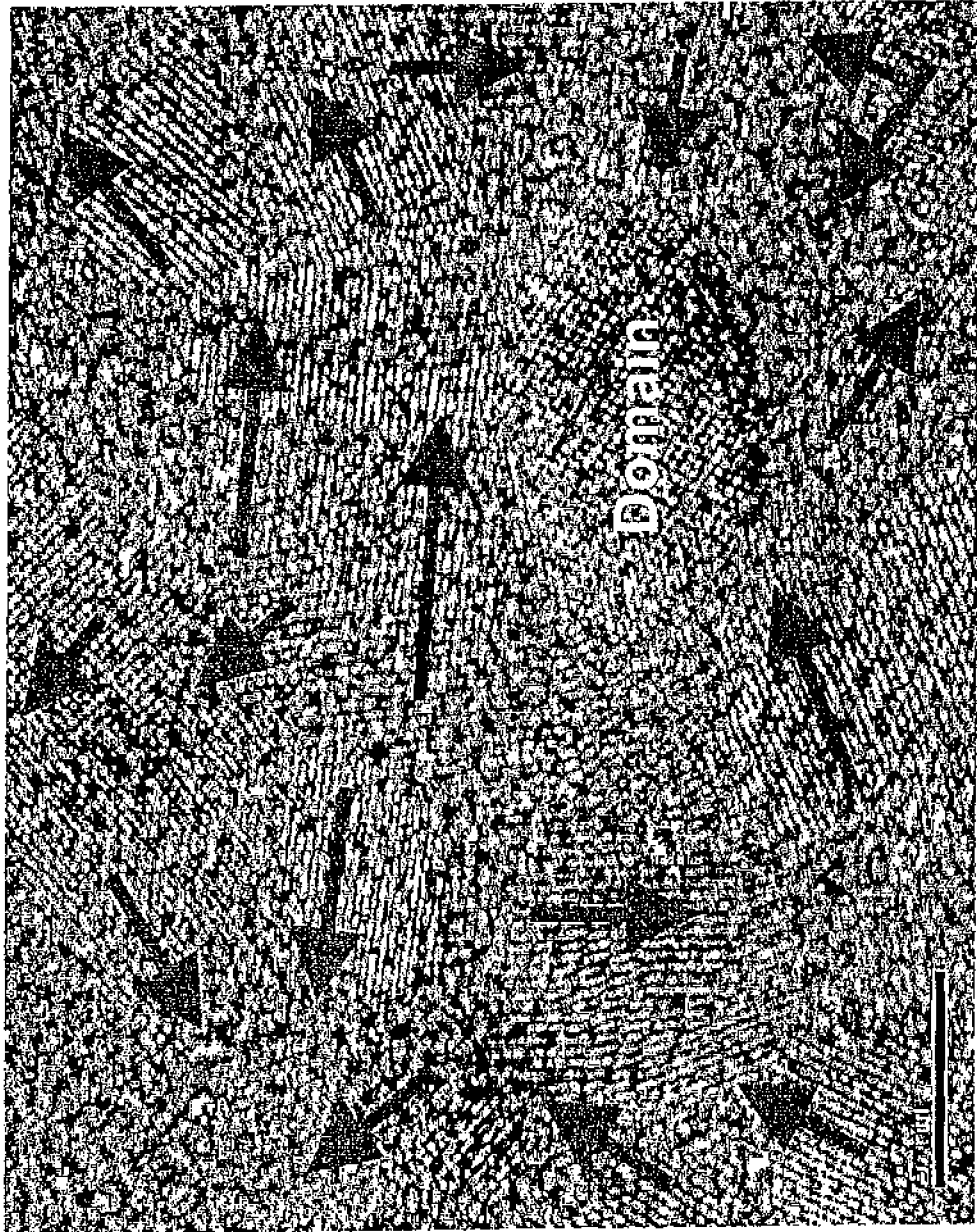


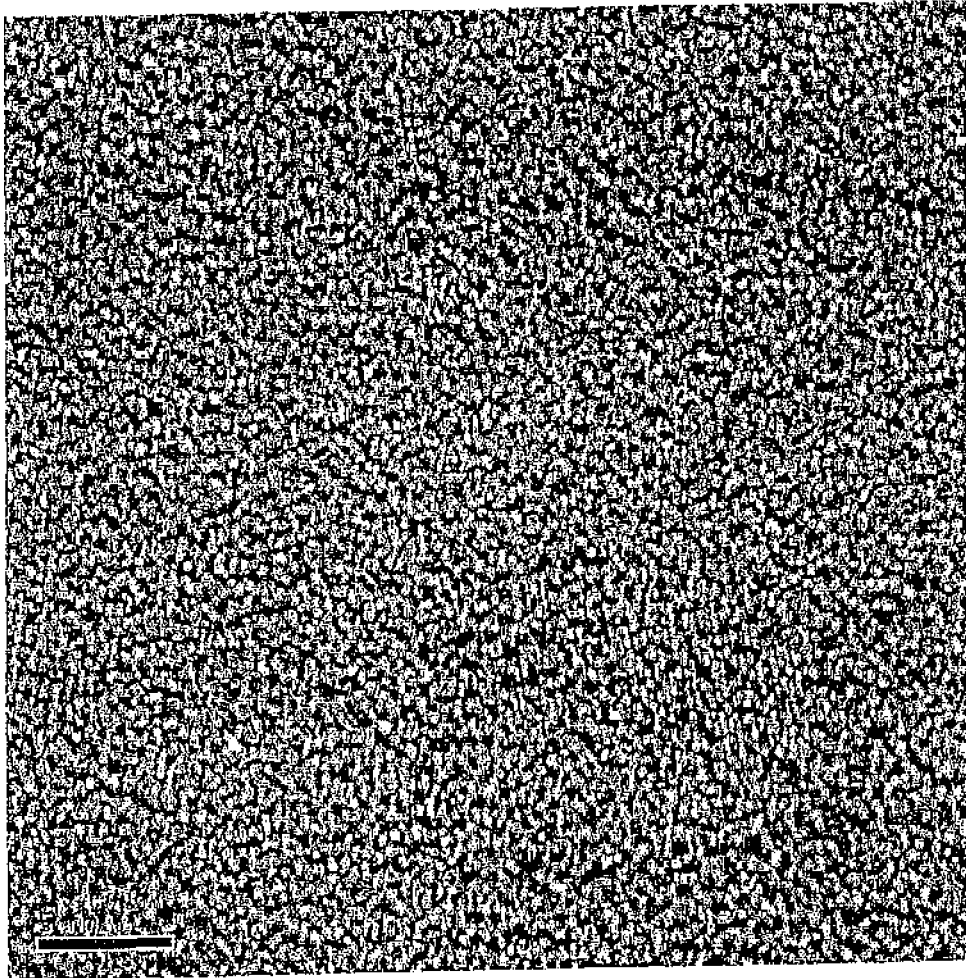
FIG. 7

FIG. 8



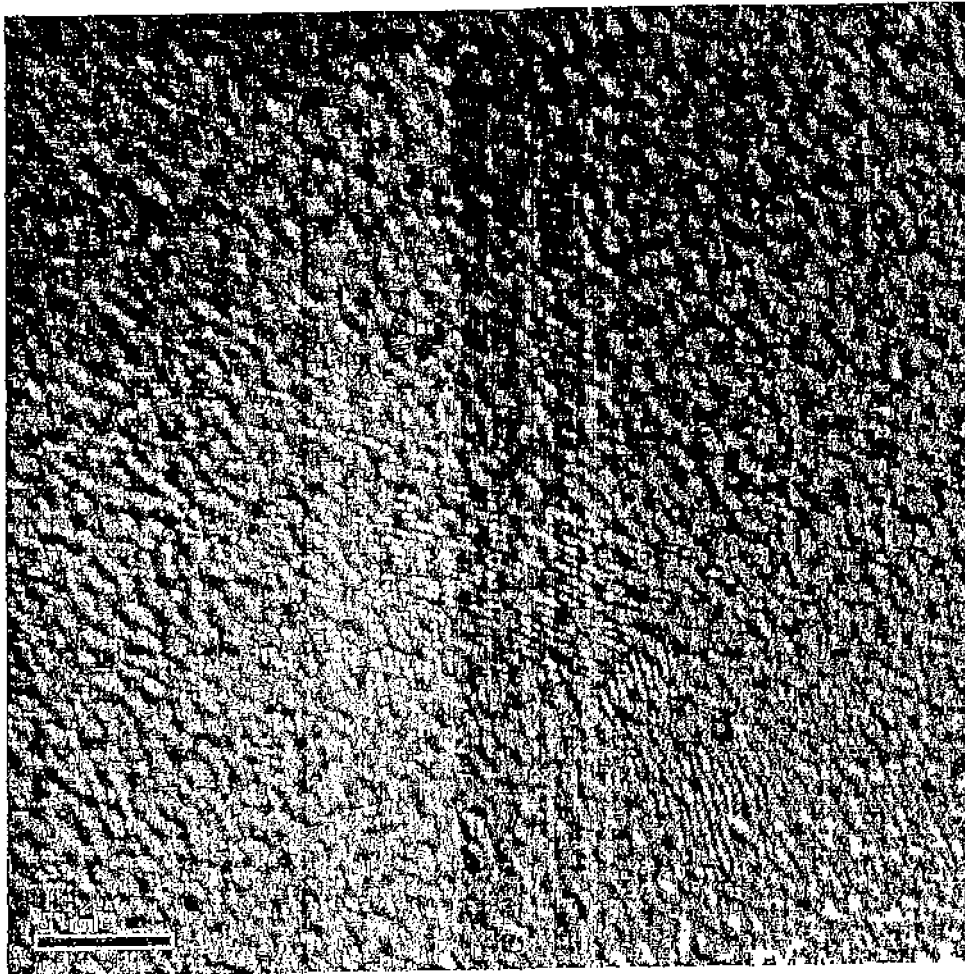
6/35

*FIG. 9*

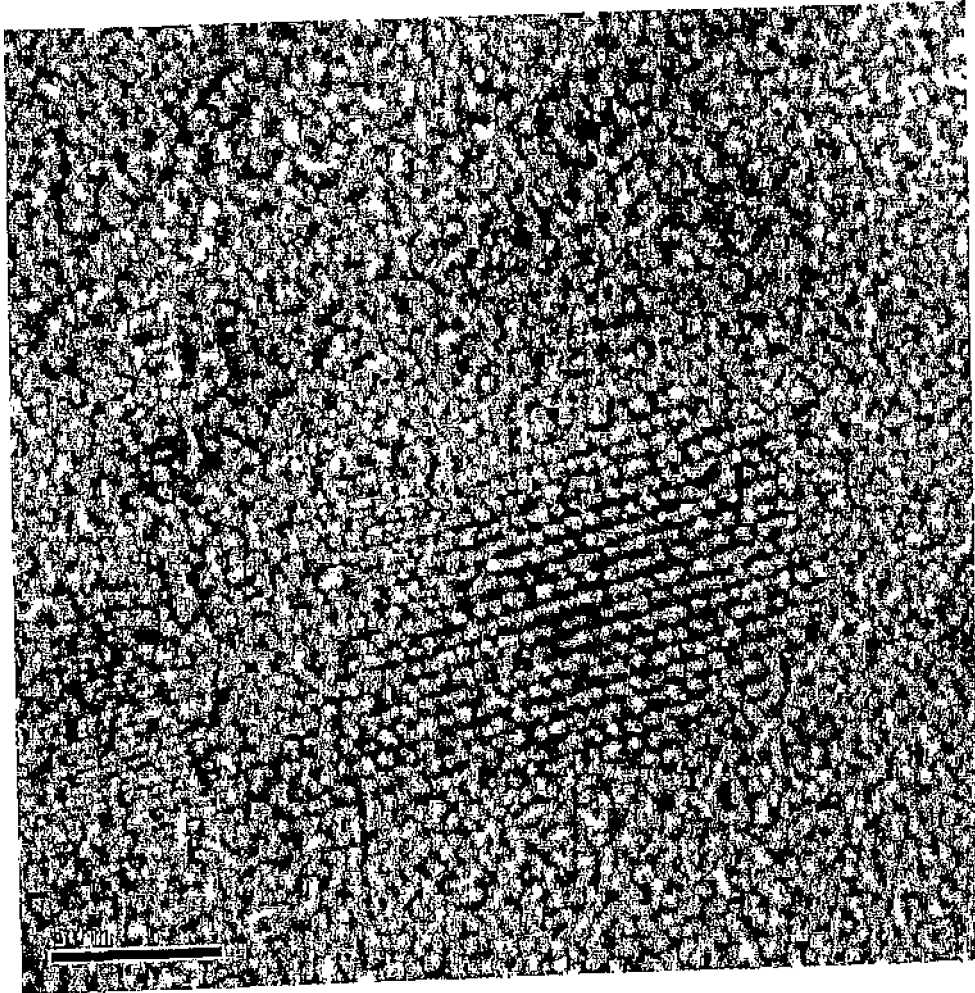


7/35

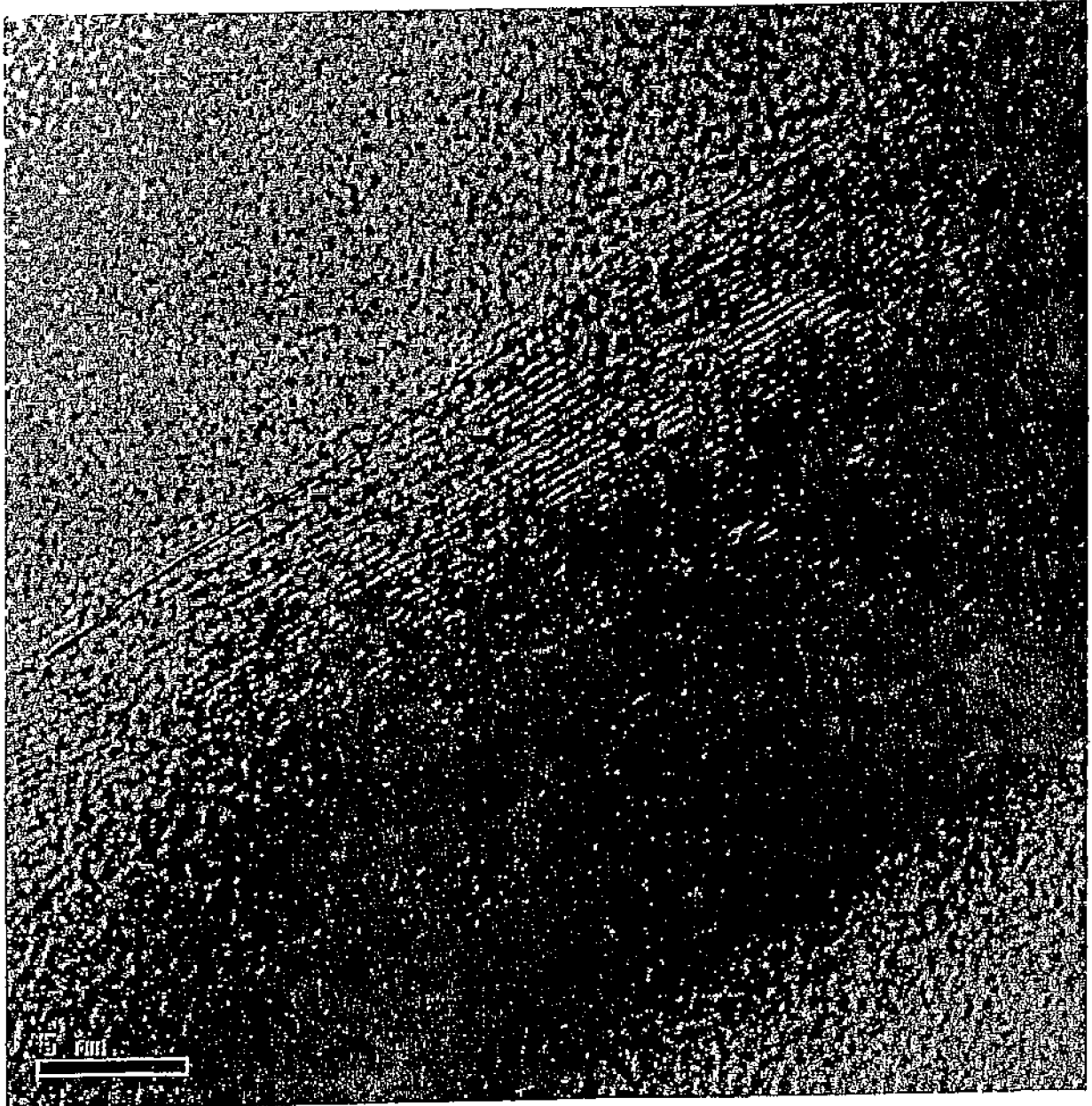
*FIG. 10*



*FIG. 11*

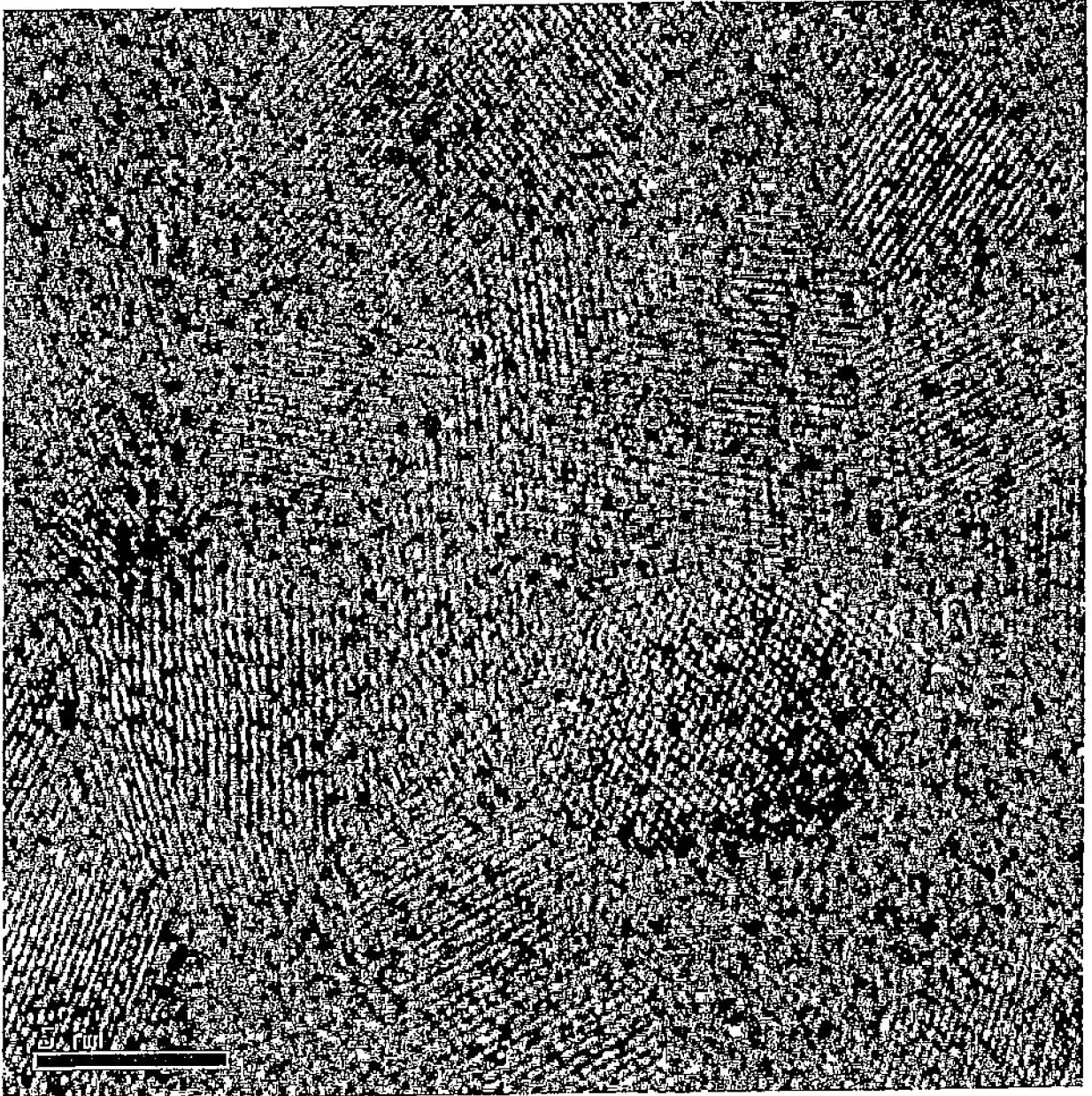


*FIG. 12*



10/35

*FIG. 13*



Calorimetria de Varredura Diferencial de Envelhecimento em Temperatura Ambiente da Amostra Curada da Formulação 2

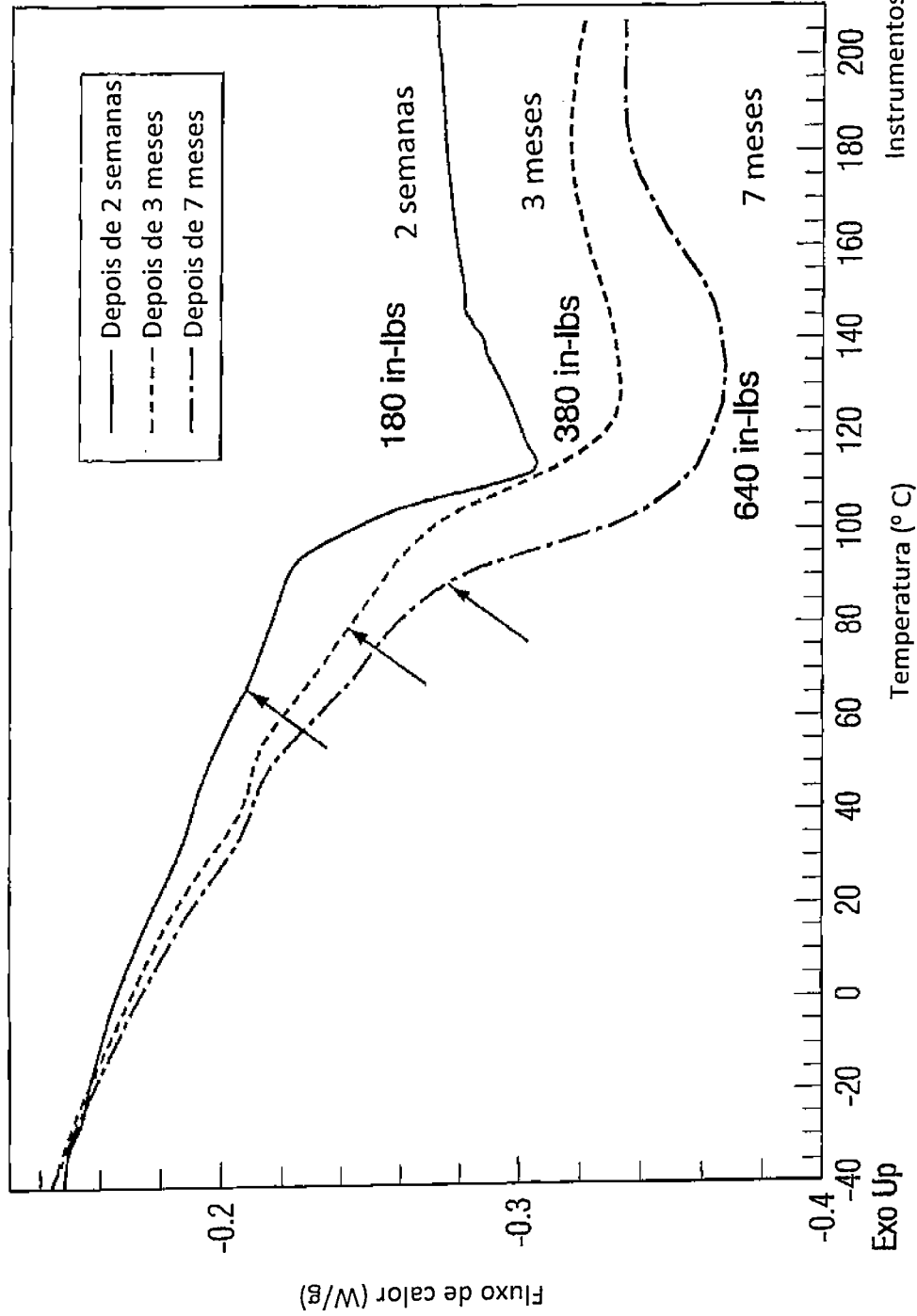


FIG. 14

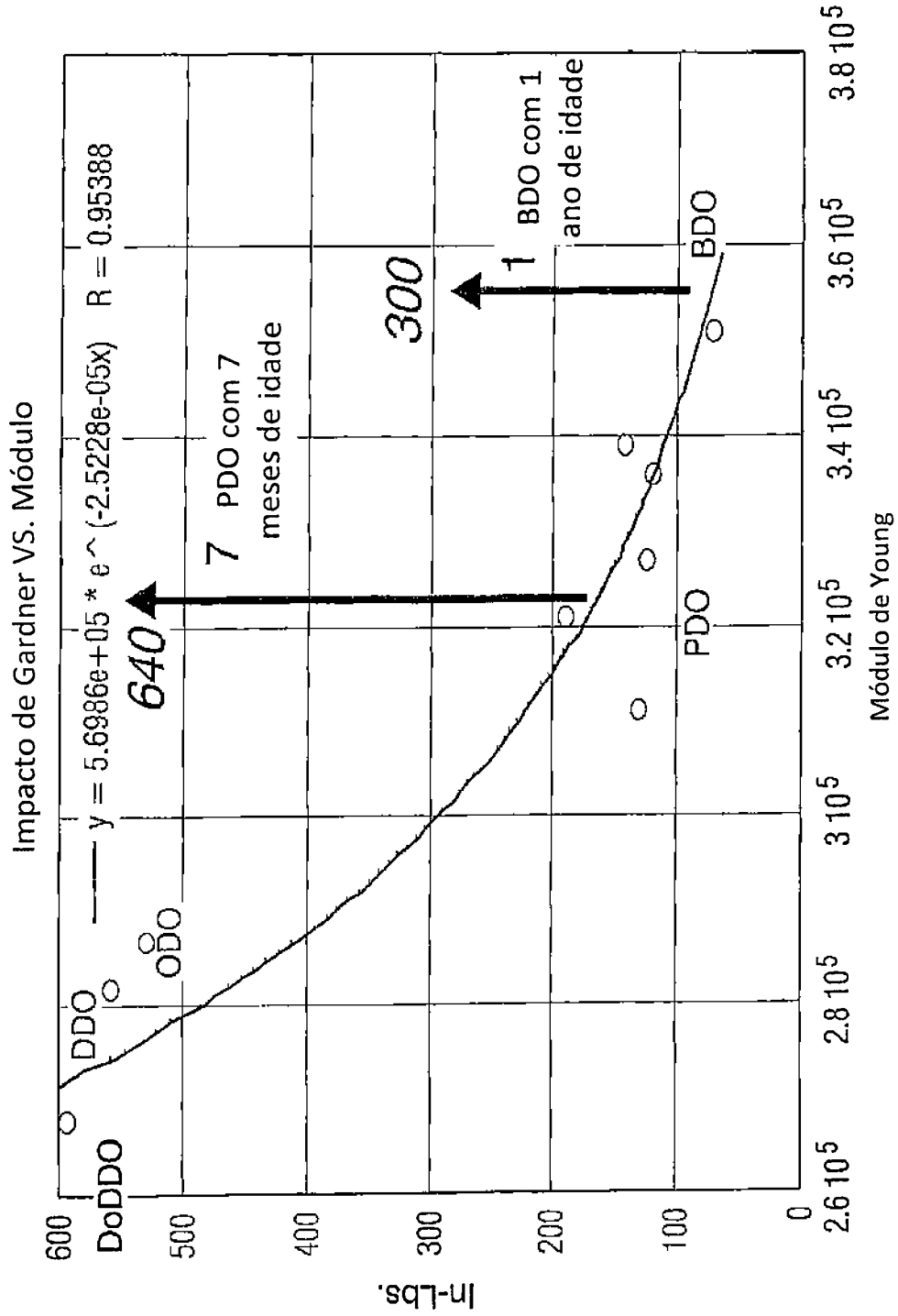
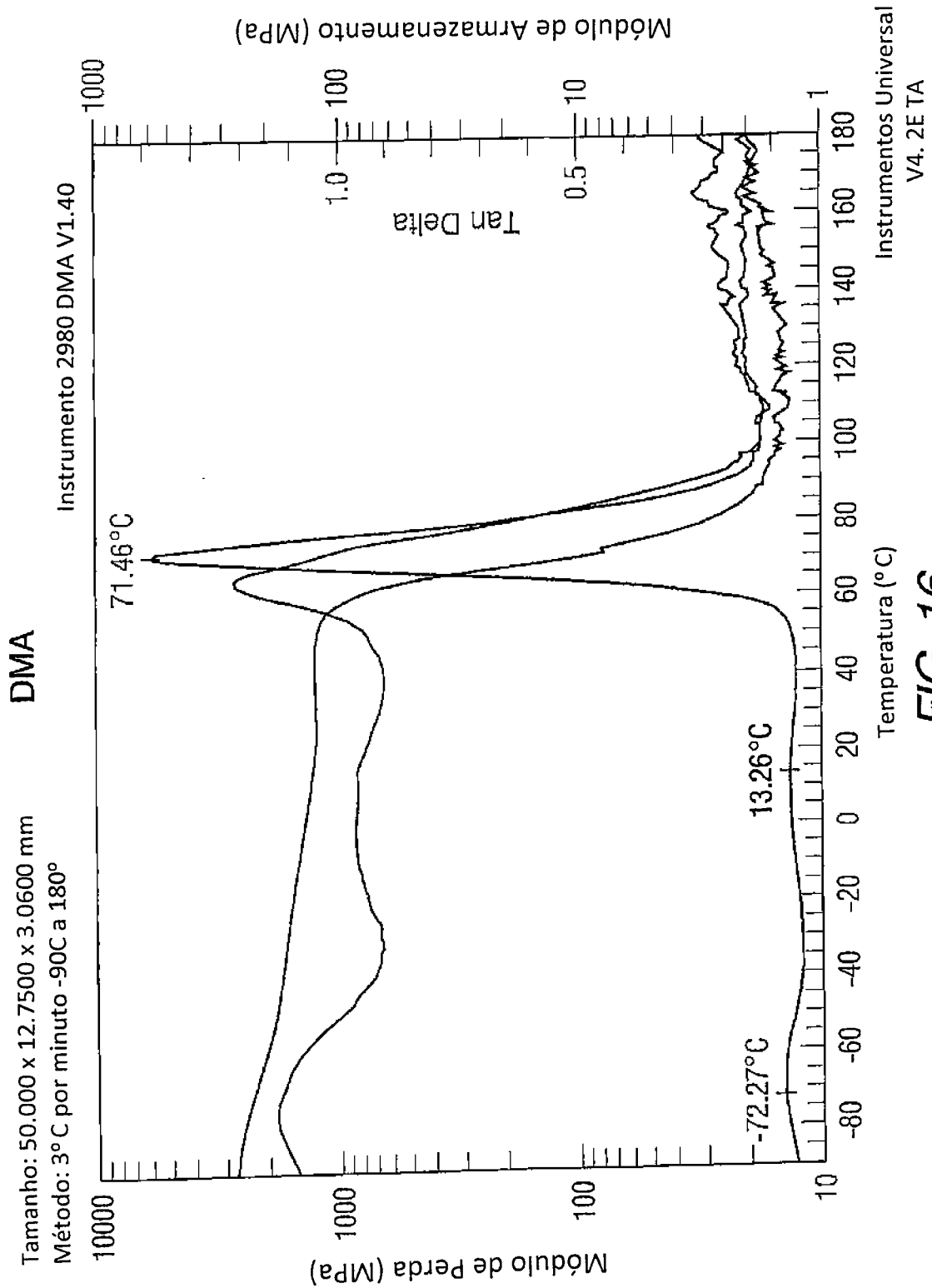
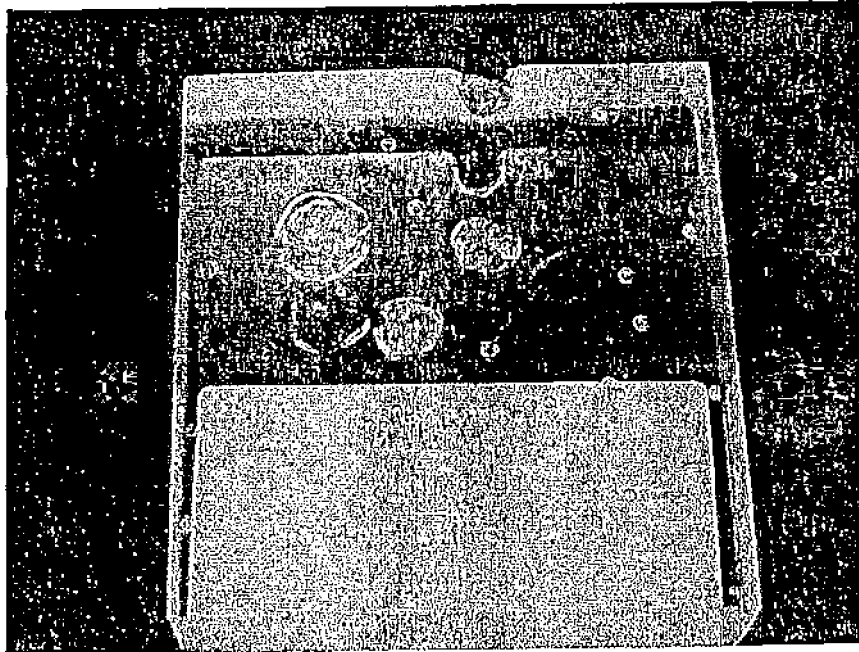


FIG. 15



**FIG. 16**

*FIG. 17*



*FIG. 18*

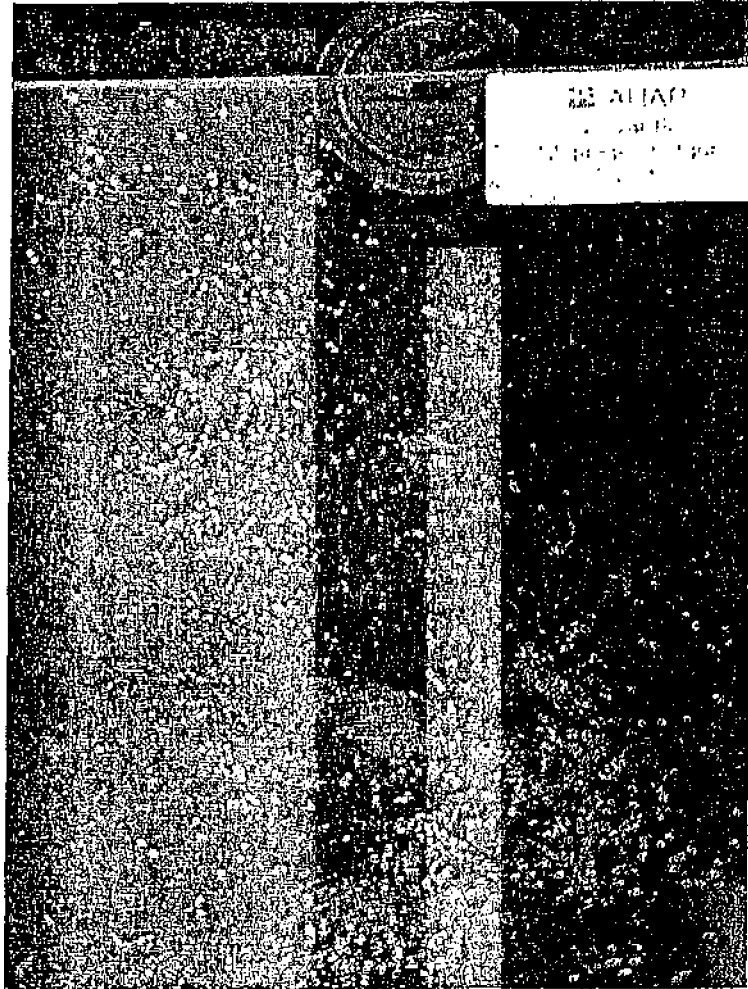
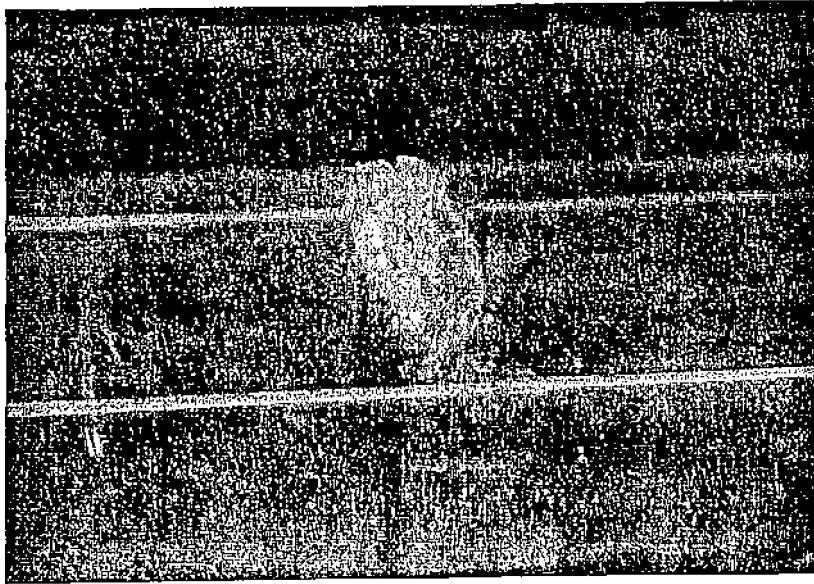


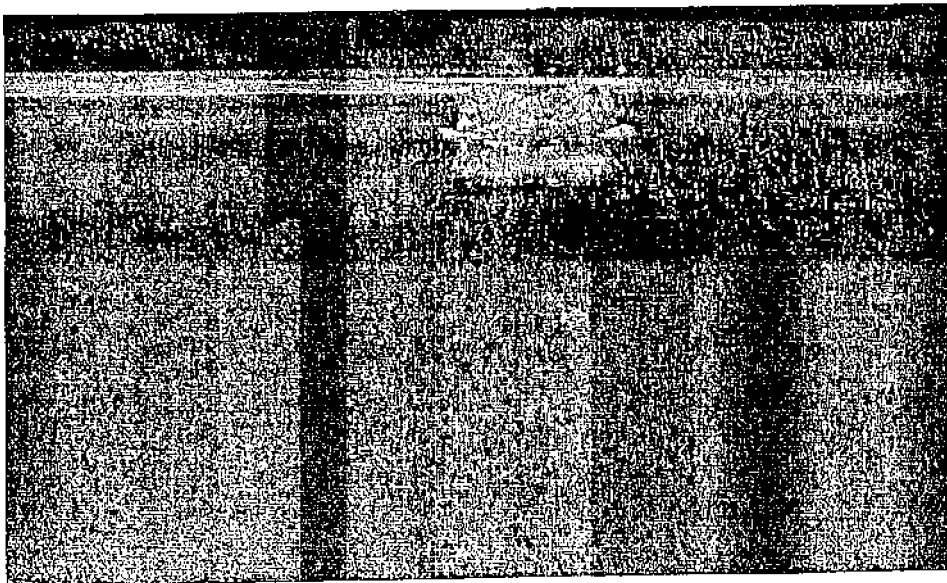
FIG. 19



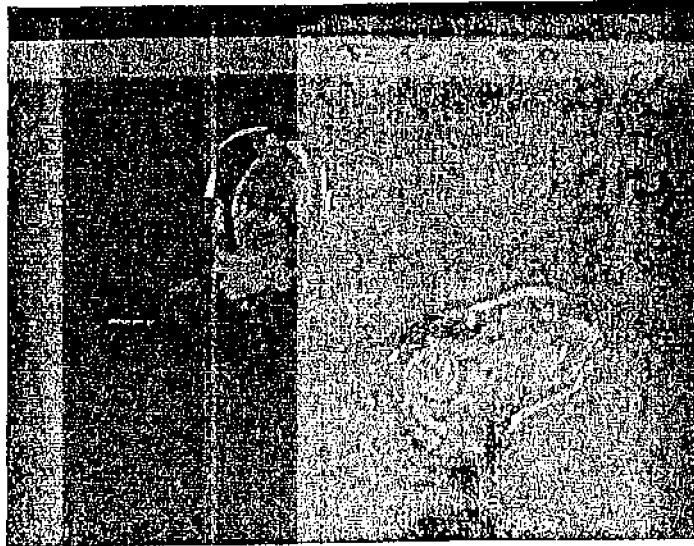
*FIG. 20*



*FIG. 21*



*FIG. 22*



Entrada

*FIG. 23*



Saída

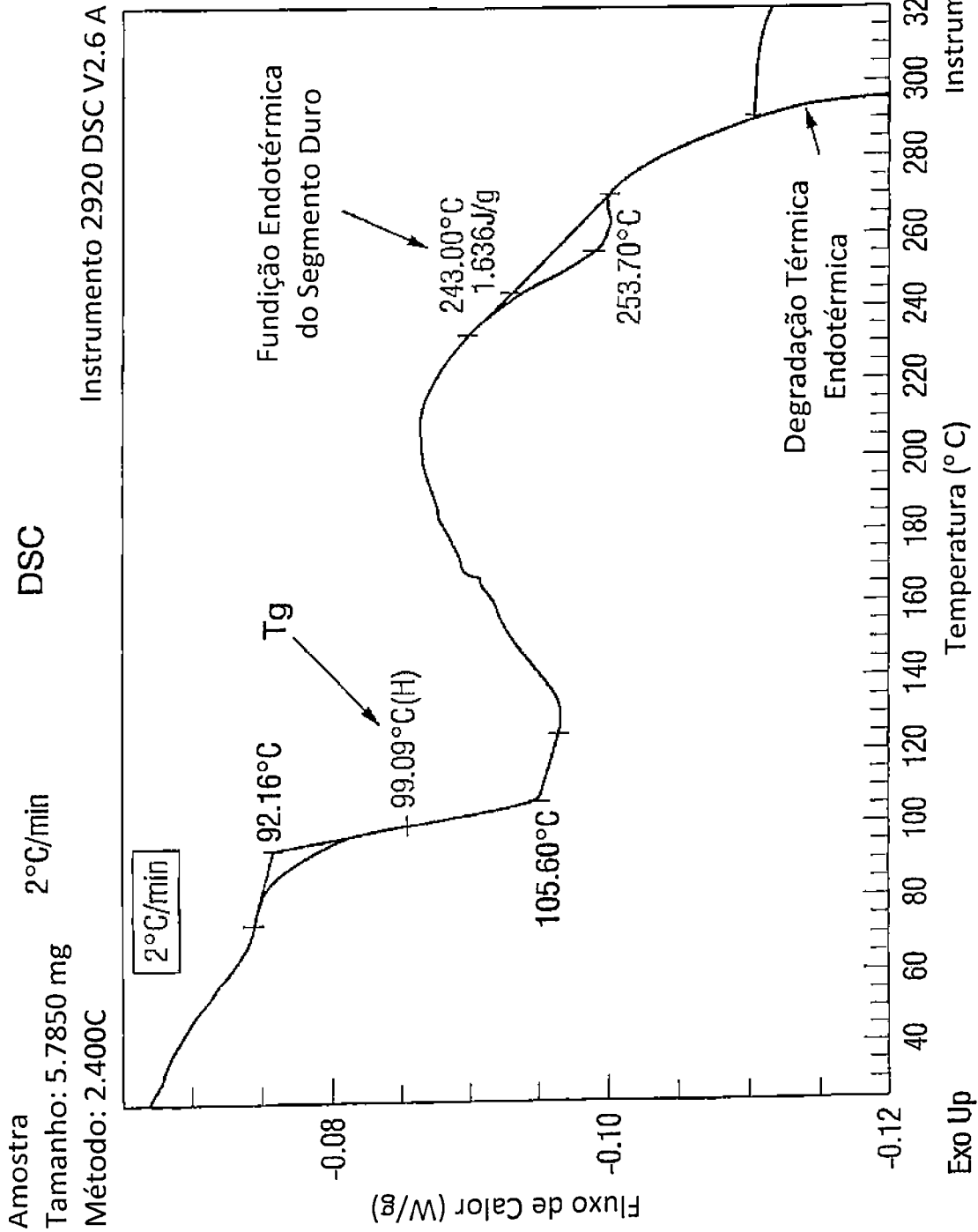
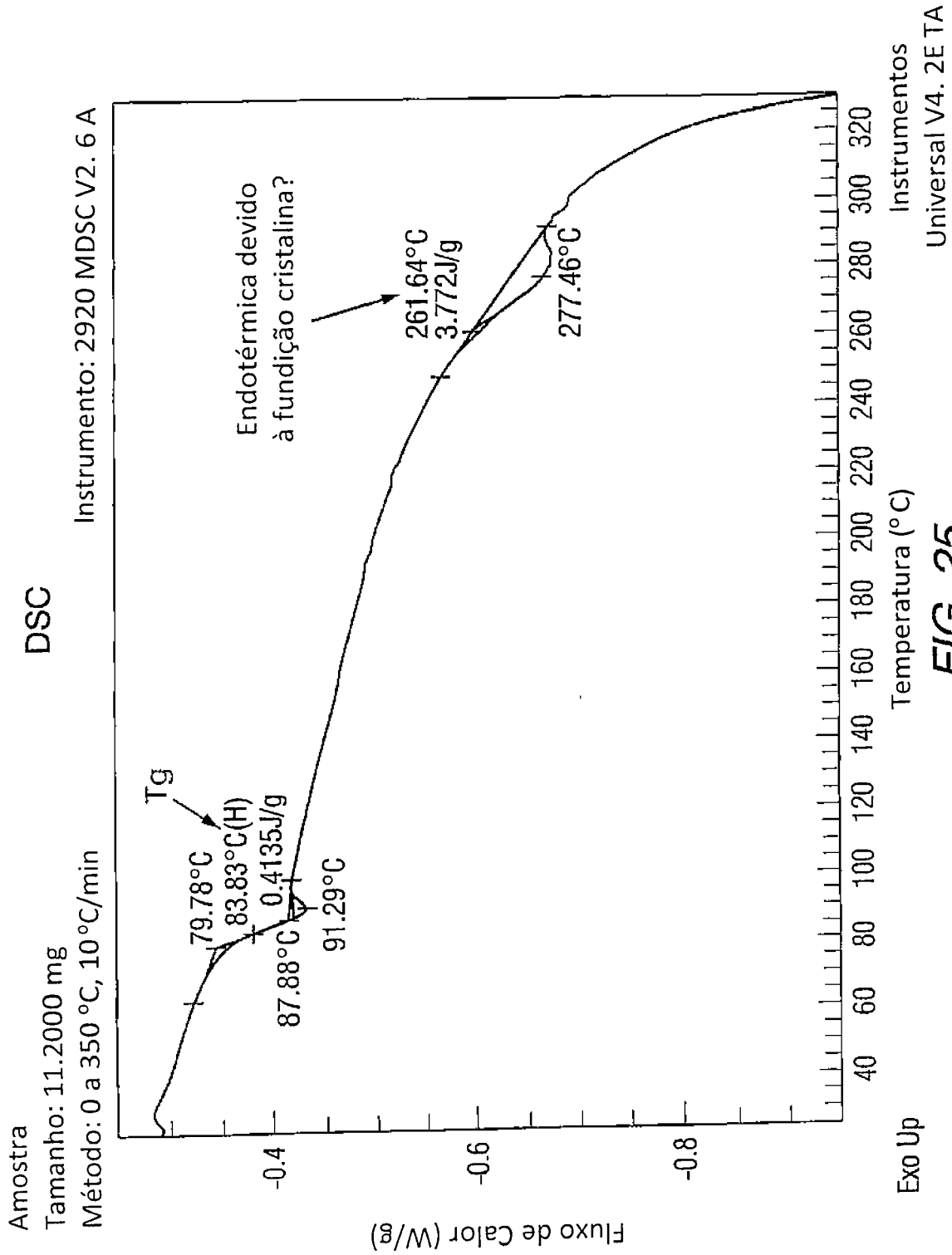


FIG. 24



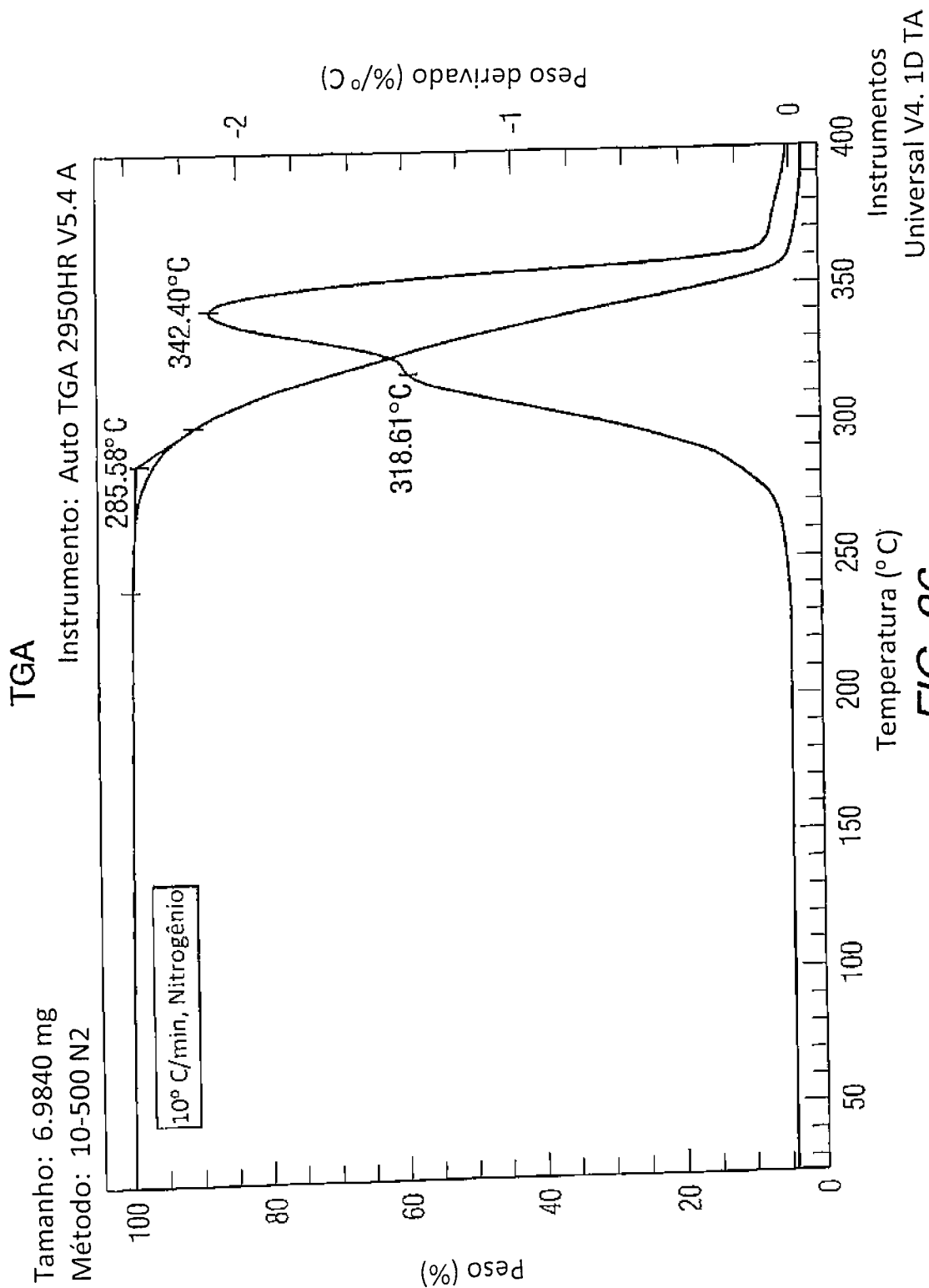


FIG. 26

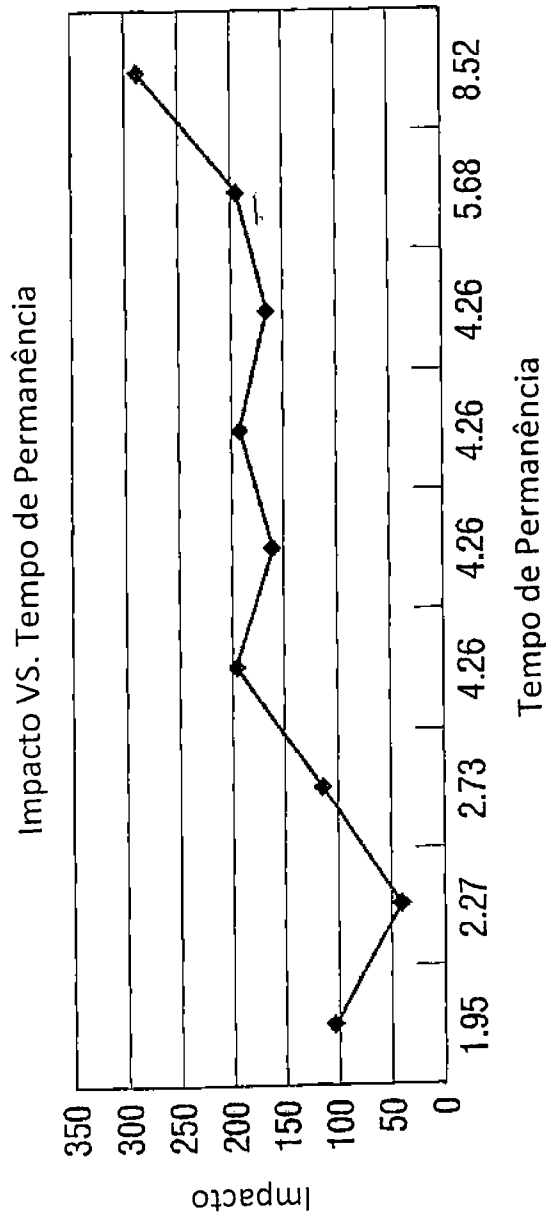


FIG. 27

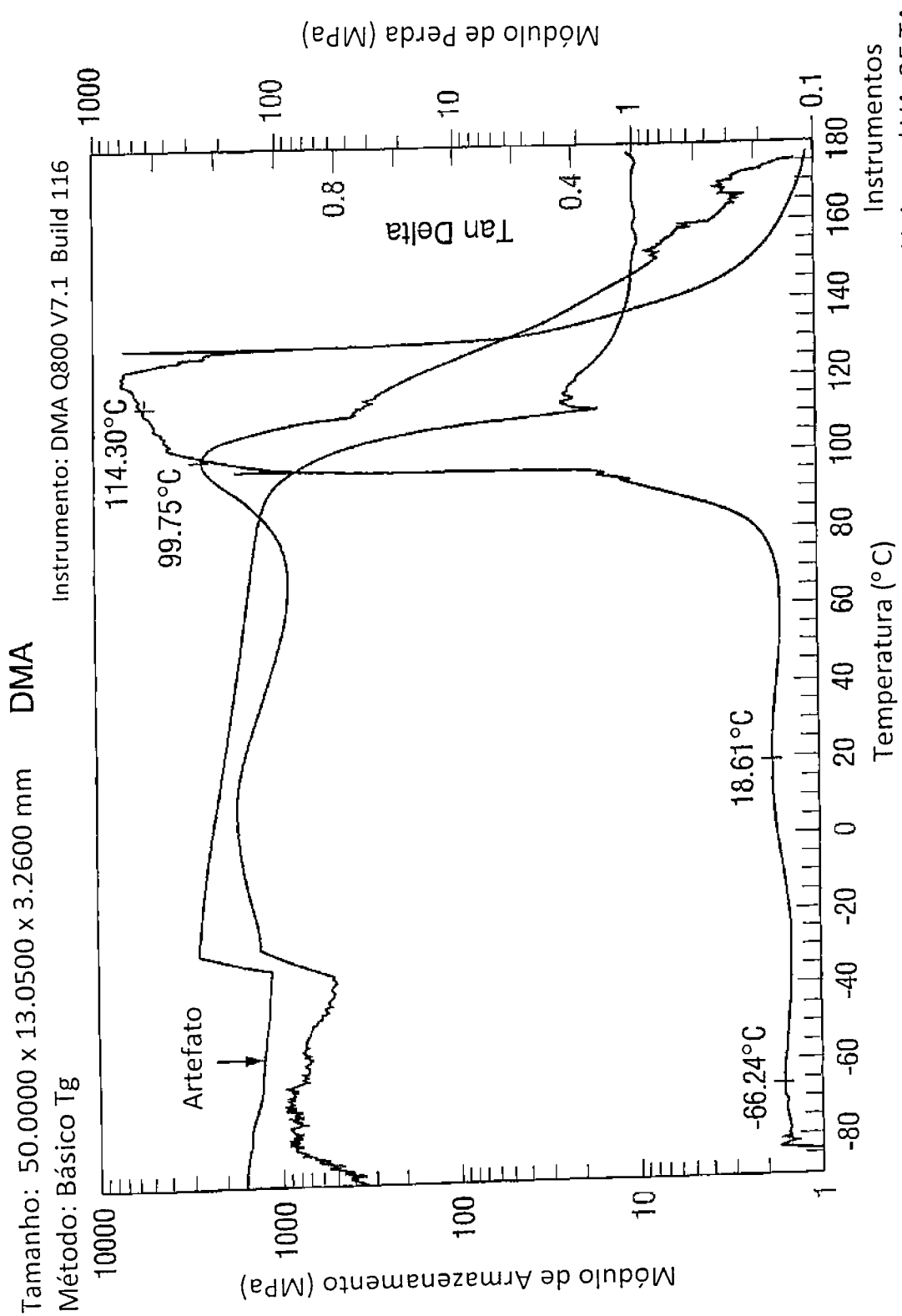
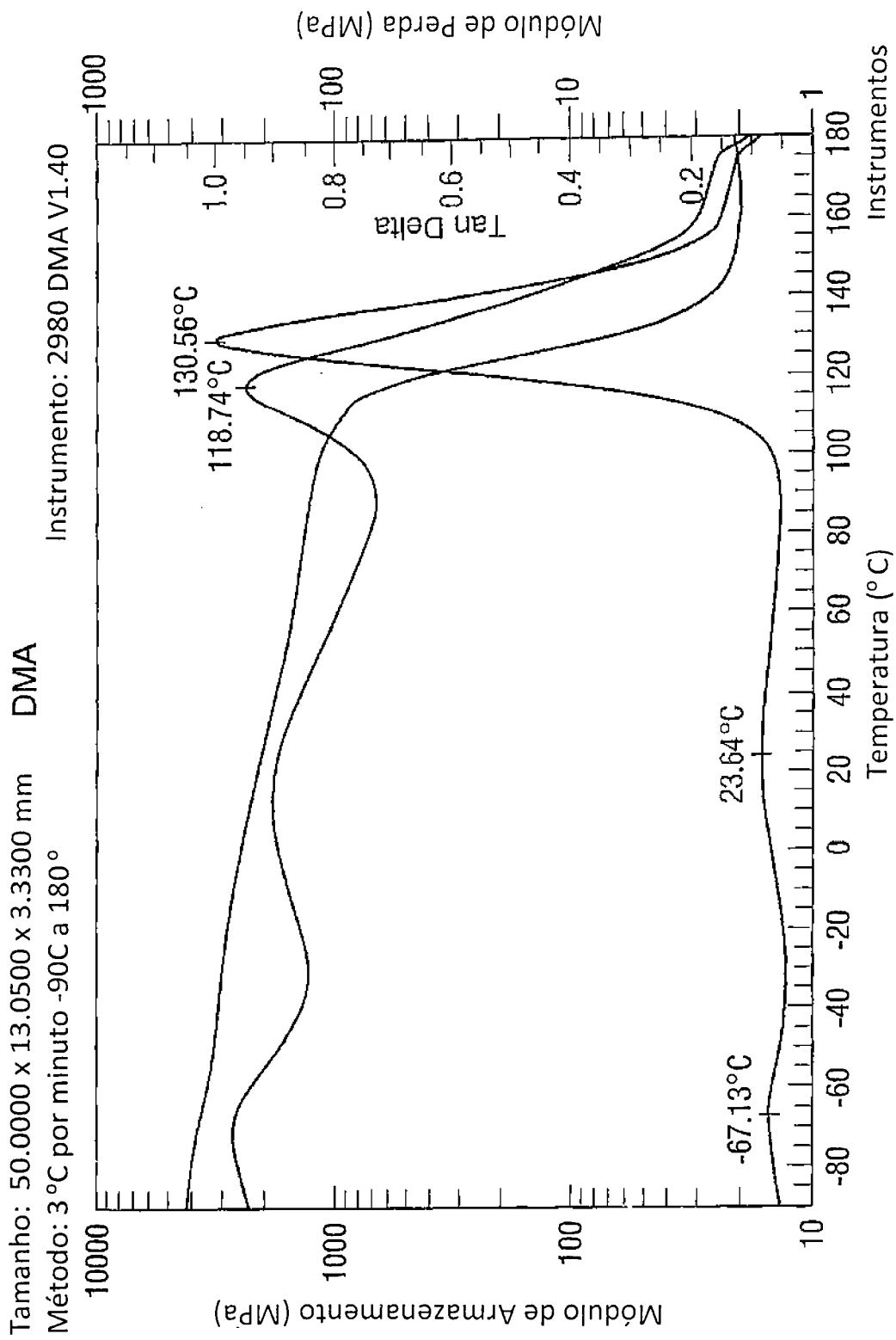
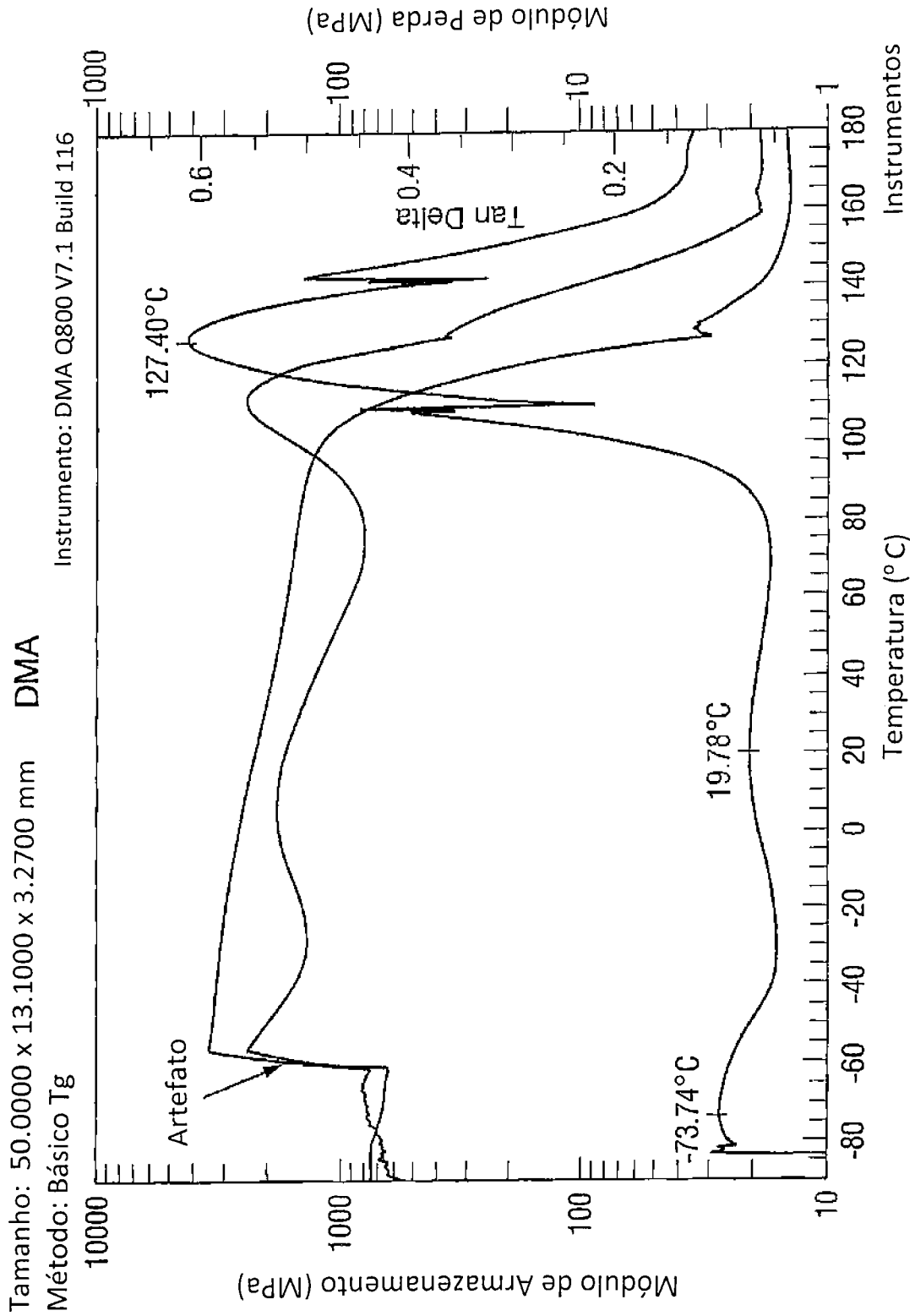


FIG. 28



Instrumentos  
Universal V4. 2E TA

FIG. 29



**FIG. 30**

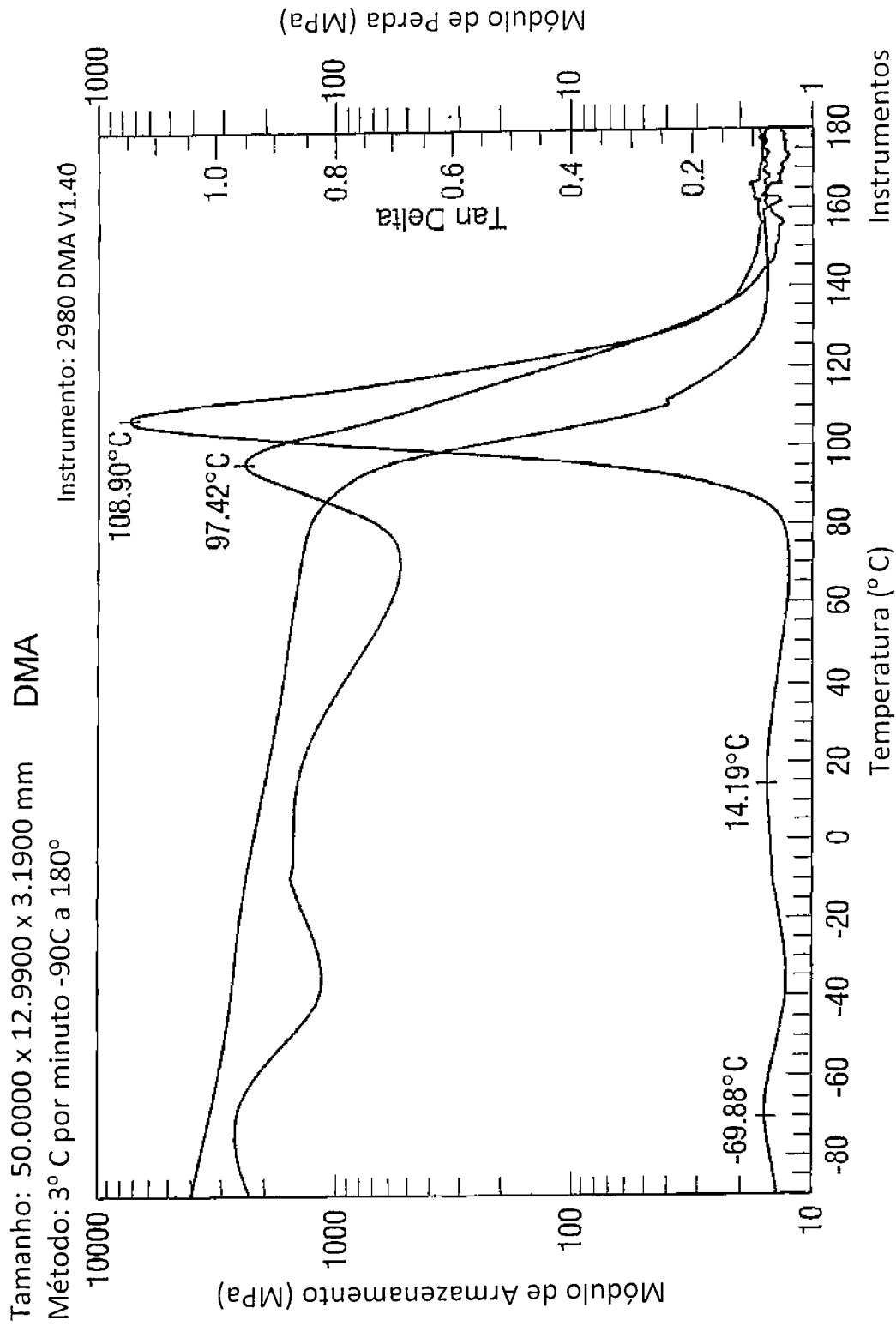


FIG. 31

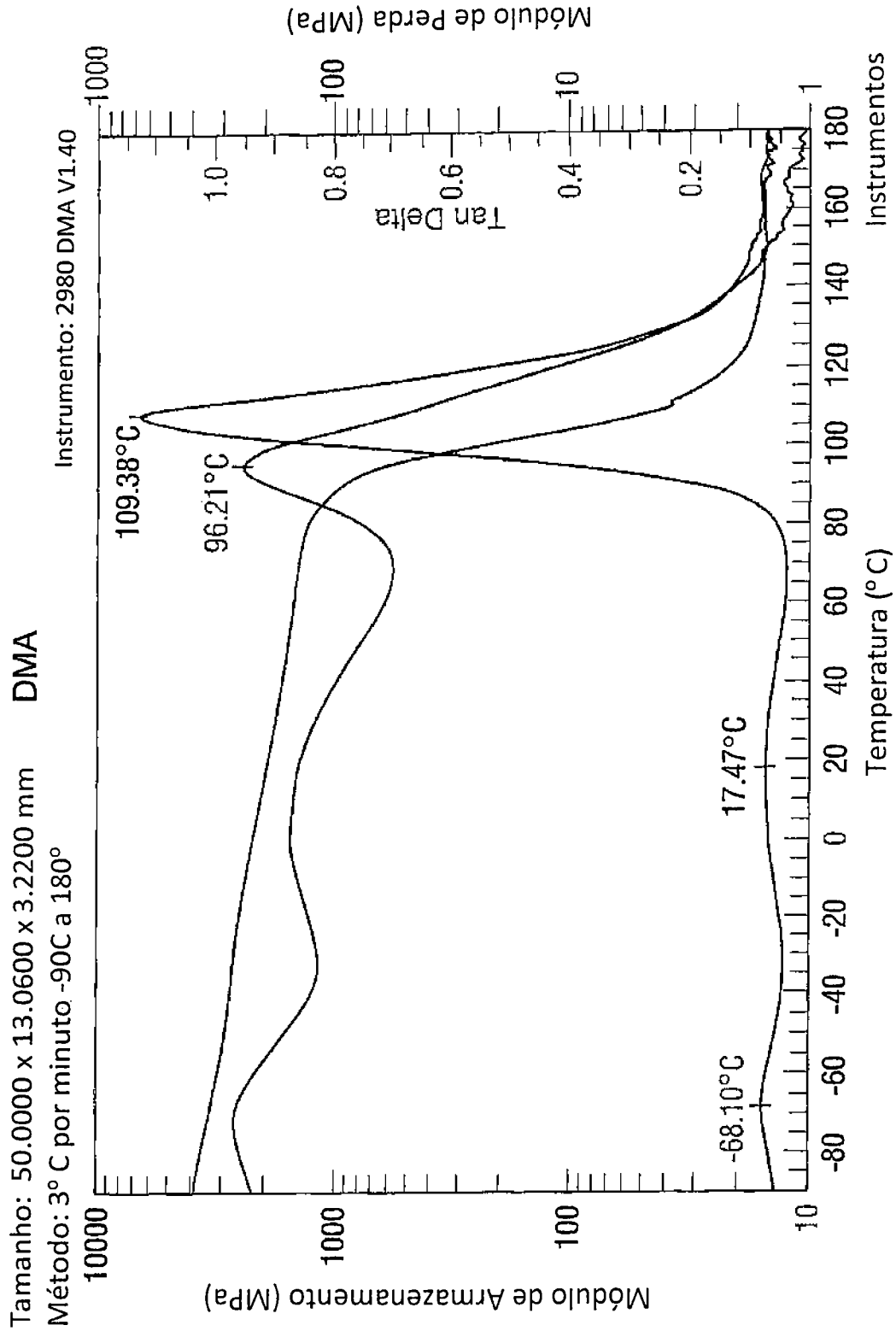
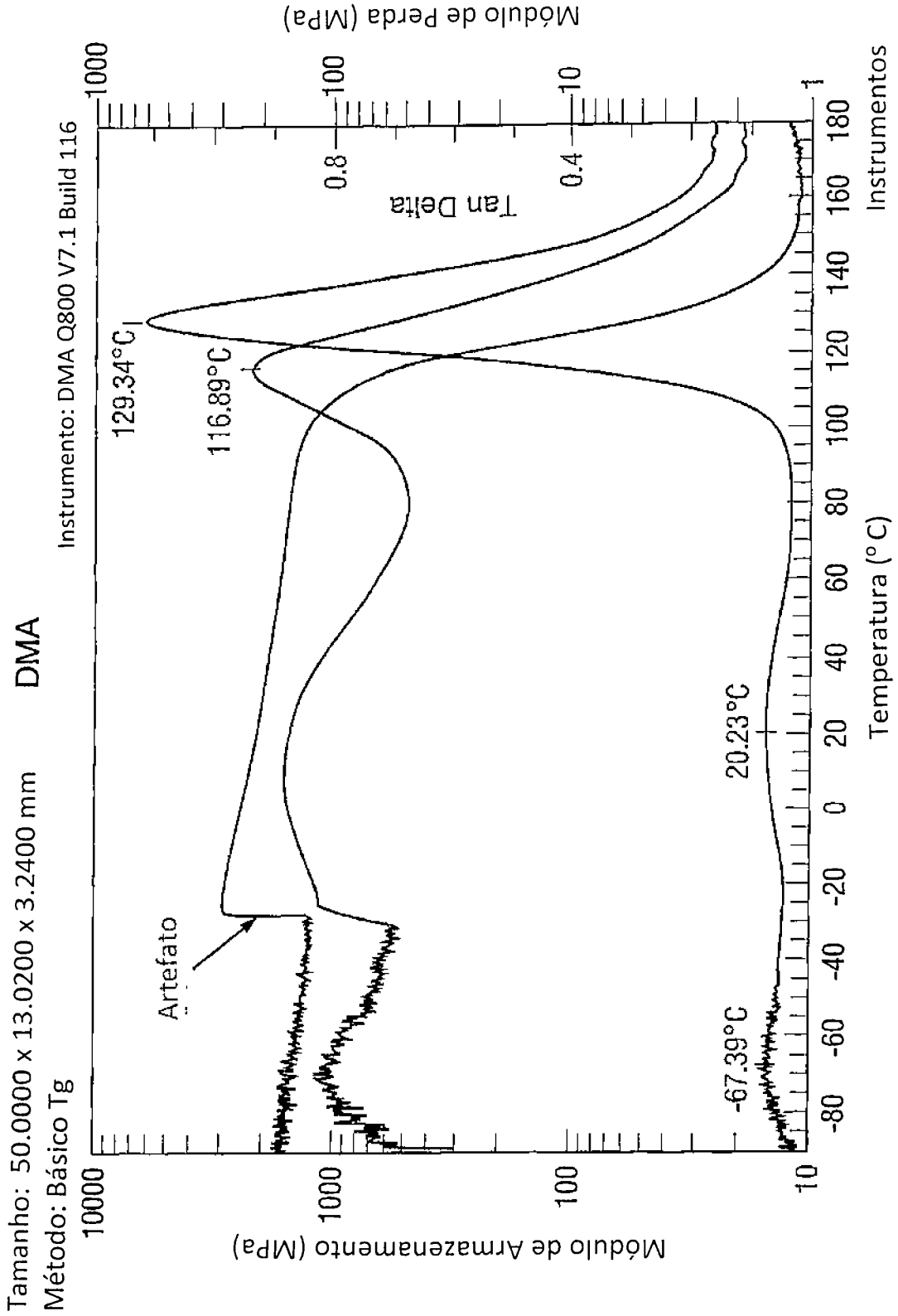
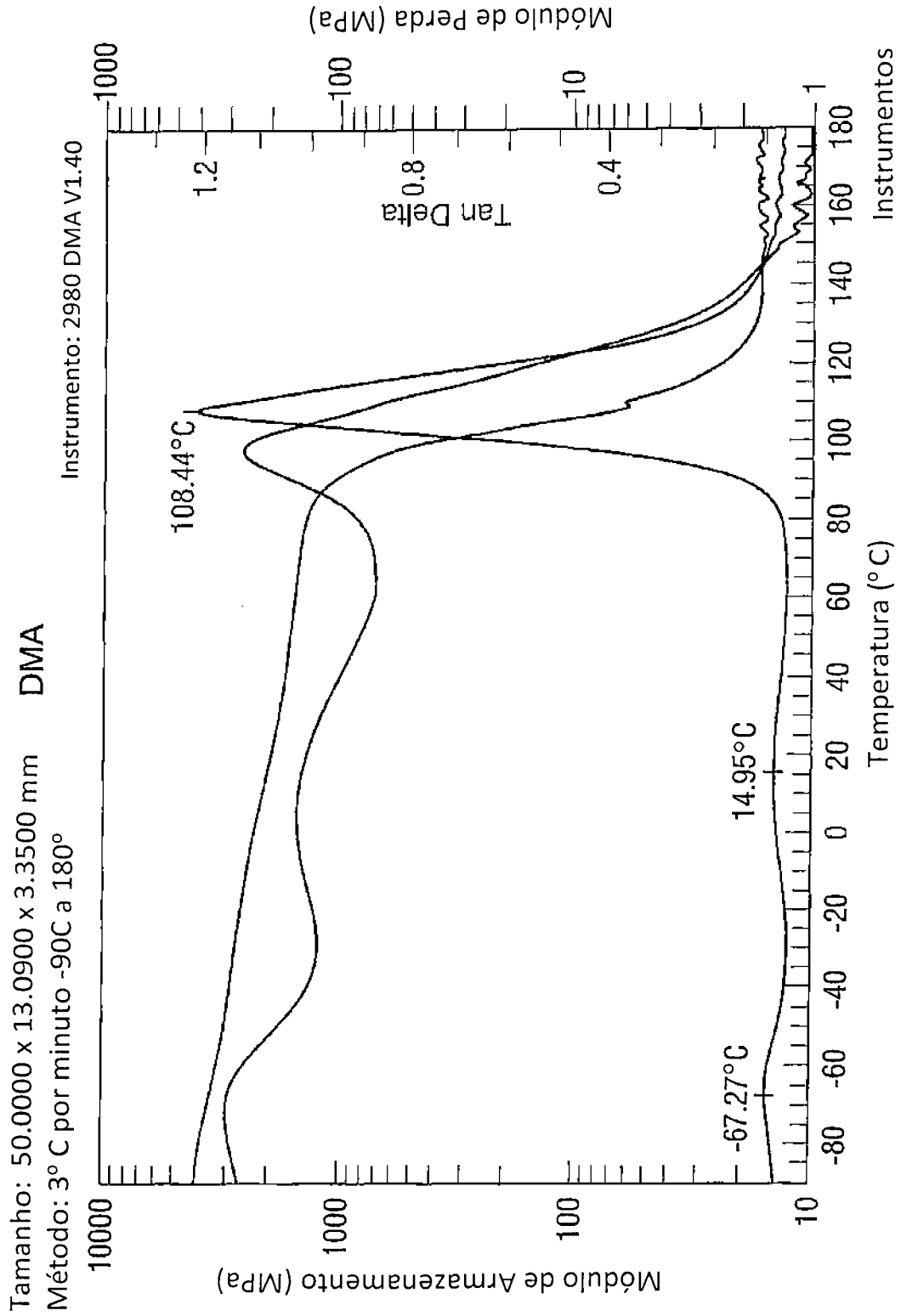


FIG. 32



**FIG. 33**



Instrumentos  
Universal V4. 2E TA

**FIG. 34**

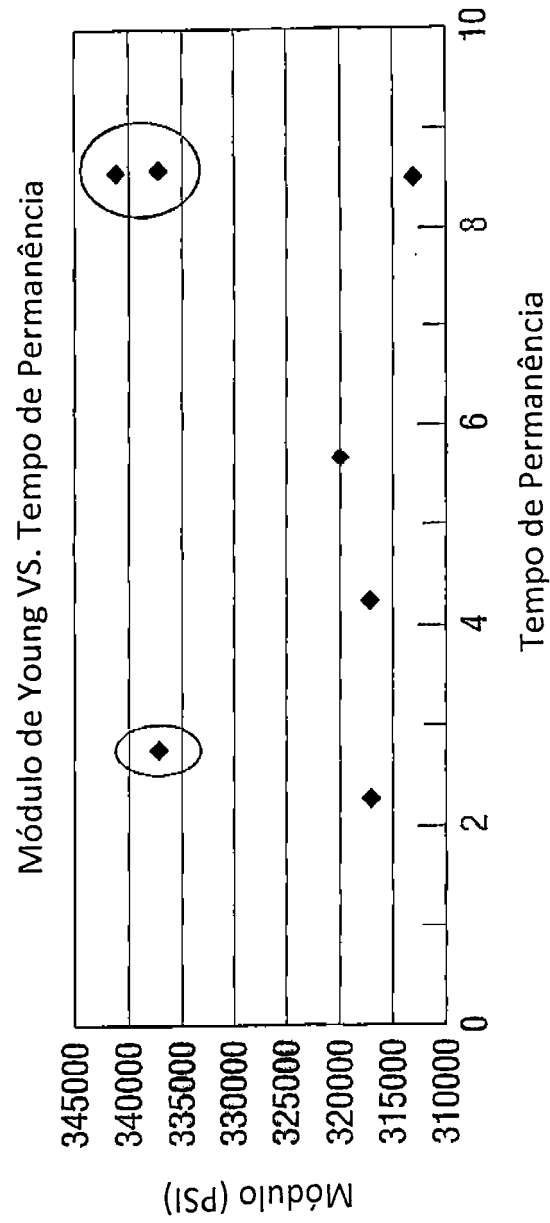


FIG. 35

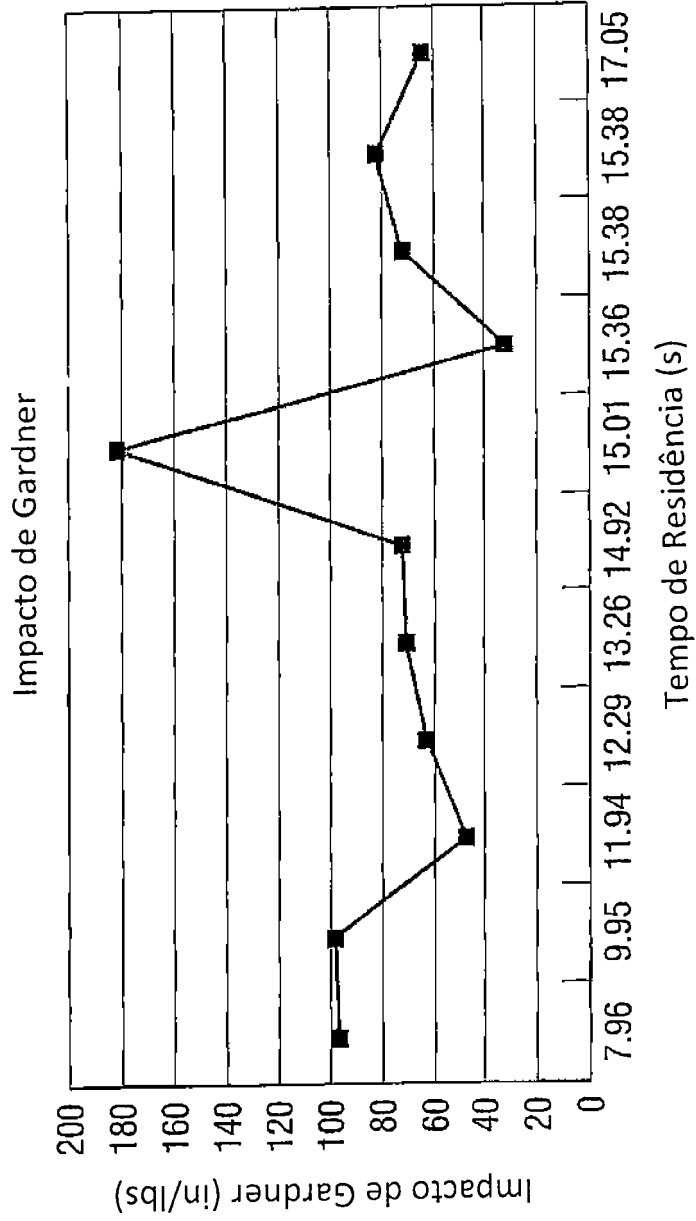


FIG. 36

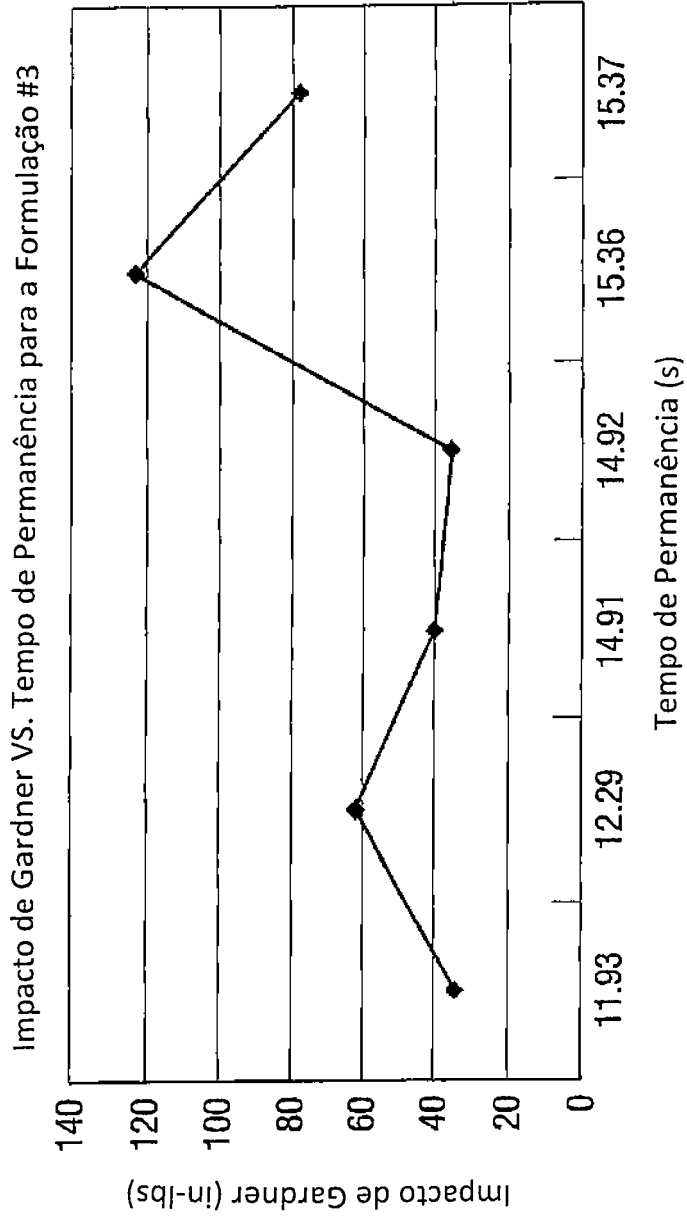


FIG. 37

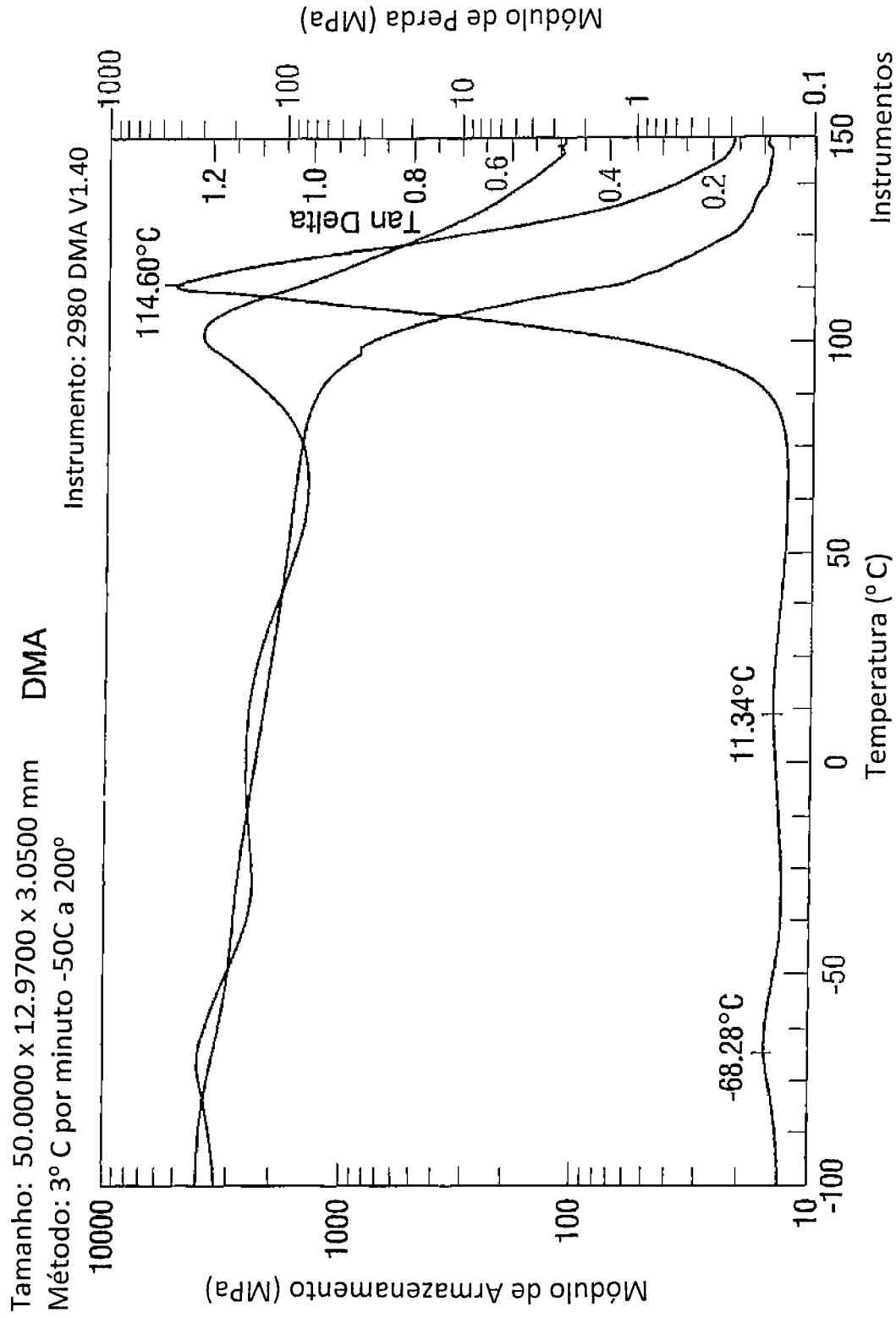


FIG. 38

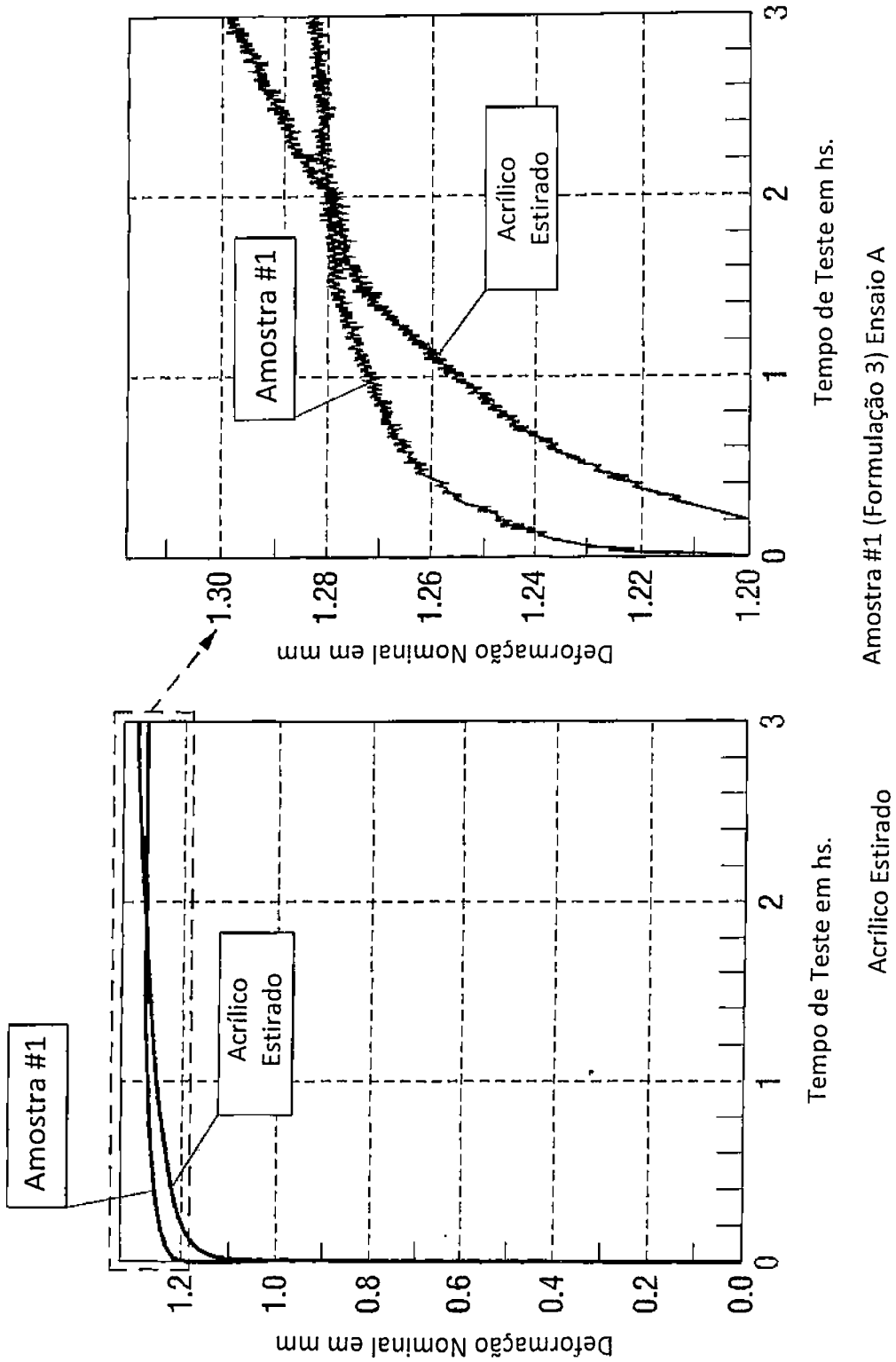


FIG. 39

Amostra #1 (Formulação 3) Ensaio A

Acrílico Estirado

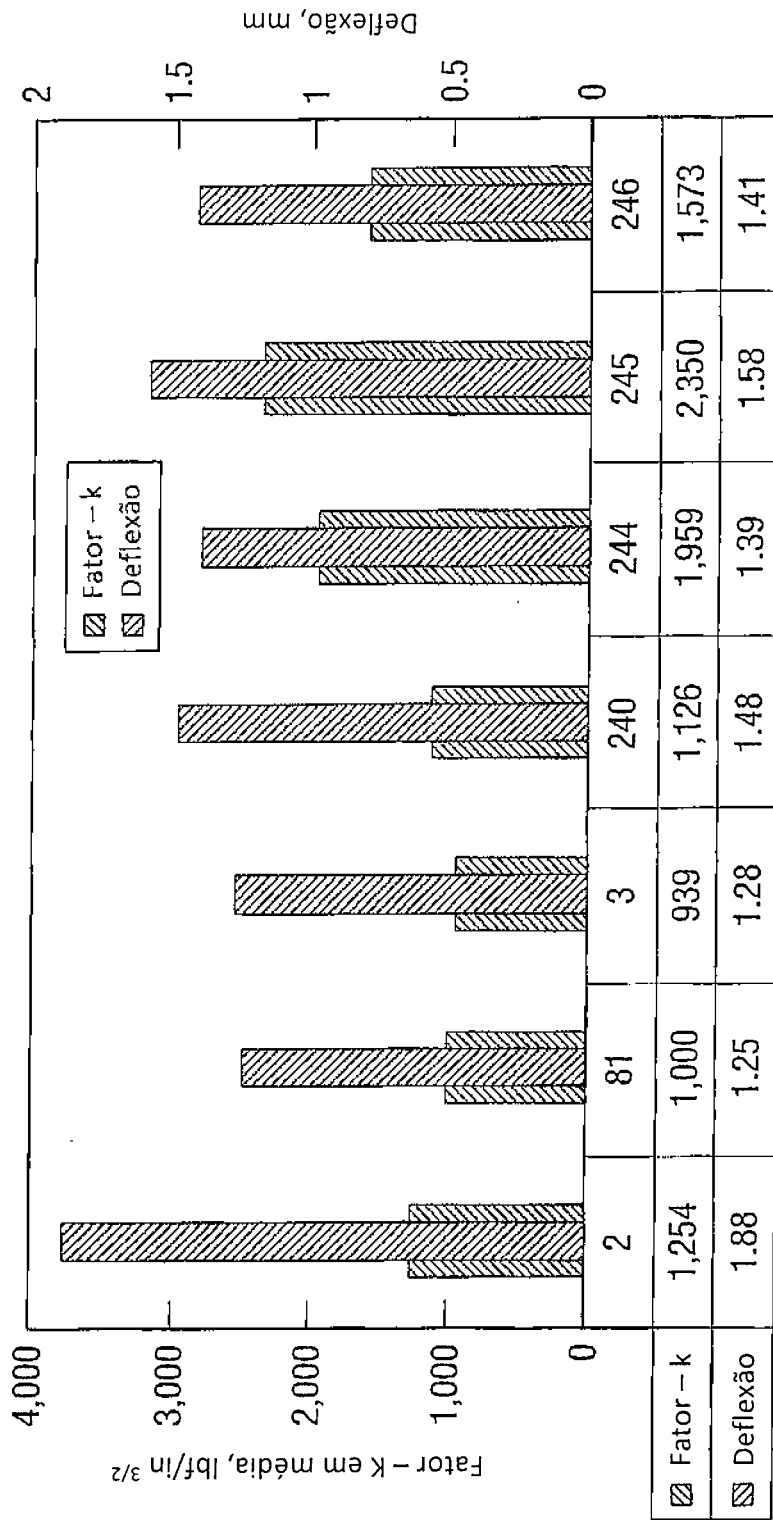


FIG. 40