



(51) МПК
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009100894/04, 14.12.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 14.12.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

16.12.2005 US 11/303,422

16.12.2005 US 11/303,670

16.12.2005 US 11/303,671

16.12.2005 US 11/303,892

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2010 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 20.05.2011 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 4153777 A, 08.05.1979. US 4101529 A,
 18.07.1978. US 4103070 A, 25.07.1978. SU
 741799 A3, 15.06.1980.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 12.01.2009

(86) Заявка РСТ:
 US 2006/047755 (14.12.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2007/139586 (06.12.2007)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**РУКЭЙВИНА Томас Г. (US),
 ХЬЮНИА Роберт (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ПиПиДжи ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК.
 (US)**

**(54) ПОЛИ(МОЧЕВИНОУРЕТАНЫ), ИЗДЕЛИЯ И ПОКРЫТИЯ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ НИХ,
 И СПОСОБЫ ИХ ПРОИЗВОДСТВА**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к поли(мочевинууретану) и изделию, полученному из него, а также к ламинату и покрывающей композиции, содержащим такой поли(мочевинууретан). Поли(мочевинууретан) содержит продукт реакции компонентов, включающих: (а) по меньшей мере, один мочевиноуретановый предполимер с

изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции: (I) по меньшей мере, одного уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, содержащего продукт реакции: (i) по меньшей мере, одного полиизоцианата; и (ii) по меньшей мере, одного алифатического разветвленного полиола, имеющего от 4 до 18 атомов углерода; причем эквивалентное

отношение NCO:ОН находится в интервале от приблизительно 1,0:0,05 до приблизительно 1,0:0,7, и (2) воды, причем эквивалентное отношение NCO:вода находится в интервале от приблизительно 1,0:0,05 до приблизительно 1,0:0,7, с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и (b) по меньшей мере, один алифатический разветвленный полиол, имеющий от 4 до 18 атомов углерода, или диол, имеющий от 2 до 18 атомов углерода, причем эквивалентное отношение изоцианатных групп к гидроксильным группам находится в

интервале от приблизительно 1,05:0,1 до приблизительно 1:1. Технический результат - разработка поли(мочевиноуретана), изделия из которого, изготовленные путем литья или реакционным литьевым формованием, имеют хорошие оптические свойства, высокую стойкость к ударным нагрузкам, высокую ударную вязкость, высокий К-фактор, хорошую баллистическую устойчивость, хорошую устойчивость к действию растворителей и хорошую стойкость к атмосферным воздействиям. 4 н. и 15 з.п. ф-лы, 33 табл., 26 ил.

RU 2 4 1 8 8 1 2 C 2

RU 2 4 1 8 8 1 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009100894/04, 14.12.2006**

(24) Effective date for property rights:
14.12.2006

Priority:

(30) Priority:

16.12.2005 US 11/303,422

16.12.2005 US 11/303,670

16.12.2005 US 11/303,671

16.12.2005 US 11/303,892

(43) Application published: **20.07.2010 Bull. 20**

(45) Date of publication: **20.05.2011 Bull. 14**

(85) Commencement of national phase: **12.01.2009**

(86) PCT application:
US 2006/047755 (14.12.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/139586 (06.12.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**RUKEhJVINA Tomas G. (US),
Kh'JuNIA Robert (US)**

(73) Proprietor(s):

PiPiDzhi INDASTRIZ OGAJO, INK. (US)

(54) POLY(UREA-URETHANES), ARTICLES AND COATINGS MADE FROM SAID COMPOUNDS, AND PRODUCTION METHODS THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to poly(urea-urethane) and an article made from said compound, as well as laminated material and a coating composition containing said poly(urea-urethane). The poly(urea-urethane) contains a reaction product of components comprising: (a) at least one urea-urethane prepolymer with isocyanate functionality, containing a reaction product: (1) of at least one urea-urethane prepolymer with isocyanate functionality, containing a reaction product: (i) at least one polyisocyanate; and (ii) at least one aliphatic branched polyol, having 4-18 carbon atoms; where the equivalent ratio NCO:OH is between

approximately 1.0:0.05 and approximately 1.0:0.7, and (2) water, where the equivalent ratio NCO: water is approximately between 1.0:0.05 and approximately 1.0:0.7, to form a urea-urethane prepolymer with isocyanate functionality; and (b) at least one aliphatic branched polyol, having 4-18 carbon atoms, or a diol having 2-18 carbon atoms, where the equivalent ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups is between approximately 1.05:0.1 and approximately 1:1.

EFFECT: synthesis of poly(urea-urethane), products of which are made through casting or reaction injection moulding and have good optical properties, high resistance to impact loads, high impact viscosity, high K-ratio, good ballistic

stability, good resistance to solvents and good weather resistance.

19 cl, 110 ex, 33 tbl, 26 dwg

R U 2 4 1 8 8 1 2 C 2

R U 2 4 1 8 8 1 2 C 2

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Данная заявка является частичным продолжением патентной заявки Соединенных Штатов, рег. №10/932641, направленной на рассмотрение 1 сентября 2004 г., и патентных заявок Соединенных Штатов, рег. №№11/303670, 11/303422, 11/303892, 11/303671 и 11/303832, которые были направлены на рассмотрение 16 декабря 2005 г. Каждая из приведенных выше заявок включена в настоящее описание в качестве ссылки.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

I. ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к полиуретанам и поли(мочевинууретанам), полученным из разветвленных полиолов, разветвленных полиизоцианатов и/или тримеров полиизоцианатов, к изделиям и покрытиям, изготовленным из них, а также к способам их производства.

II. ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ

Ряд органических полимерных материалов, например пластики, такие как поликарбонаты и акриловые полимеры, разработаны в качестве альтернатив и заменителей стекла для таких вариантов применения, как оптические линзы, волоконная оптика, окна и автомобили, морские и авиационные прозрачные изделия. Например, при остеклении самолетов получили широкое признание как поликарбонаты, например LEXAN[®], так и акриловые полимеры. Такие полимерные материалы могут обеспечить преимущества по сравнению со стеклом, включая устойчивость к разбиванию или устойчивость к прониканию, более легкий вес для данного применения, гибкость, легкую формуемость и окрашиваемость. К сожалению, существуют некоторые серьезные недостатки, связанные как с поликарбонатами, так и с акриловыми полимерами. Поликарбонаты легко царапаются, и при прямом воздействии на них солнечного света и вредной окружающей среды быстро становится трудно смотреть через них. Акриловые полимеры хотя и не так подвержены образованию царапин, как поликарбонаты, не обладают такими физическими свойствами поликарбонатов, как теплостойкость [температура деформации при тепловом нагреве] и стойкость к ударным нагрузкам. Некоторые «высокоударопрочные» поликарбонаты могут иметь непостоянную ударную вязкость, которая может падать со временем, плохое сопротивление распространению трещин (K-фактор, коэффициент K), плохие оптические характеристики, плохую устойчивость к действию растворителей и плохую стойкость к атмосферным воздействиям. Даже если поликарбонаты могут показывать хорошую ударную вязкость при соударении при низких скоростях, при высоких скоростях удара, выше приблизительно 1100 фут/сек (335,3 м/сек), таких как скорости, показываемые в баллистике, 9-мм пуля (125 гран), выпущенная приблизительно с 20 футов (6,1 м) при скорости приблизительно 1350 фут/сек (411 м/сек), может легко проходить через поликарбонатный пластик толщиной 1 дюйм (2,5 см).

Кроме того, как правило, поликарбонаты экструдуют, что может давать оптические искажения в экструдате в направлении экструзии. Для оптического применения, такого как фонарь кабины экипажа истребителя, поликарбонаты обычно должны подвергаться дополнительной технологической стадии для удаления искажений, что увеличивает затраты. Кроме того, некоторые поликарбонаты являются двулучепреломляющими, что также может вызвать оптические искажения. Например, число Аббе LEXAN равно 34. Более высокое значение числа Аббе указывает на более хорошую визуальную резкость изображения и меньшую

хроматическую абберацию.

Следовательно, в данной области техники существует необходимость разработки полимеров, которые могут быть использованы для производства изделий, имеющих хорошие оптические свойства, высокую стойкость к ударным нагрузкам, высокую ударную вязкость, высокий К-фактор, хорошую баллистическую устойчивость, хорошую устойчивость к действию растворителей и хорошую стойкость к атмосферным воздействиям. Также является желательной способностью к изготовлению изделий путем литья или реакционного литьевого формования, а не экструзией.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обсуждение различных аспектов и вариантов получения полиуретанов и поли(мочевинуретанов) настоящего изобретения приведено ниже. Хотя различные аспекты изобретения распределены по группам с целью обсуждения, такая разбивка на группы не предназначена для ограничения объема настоящего изобретения, и аспекты одной из групп могут относиться к предмету изобретения других групп.

Группа А

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(а) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

(б) приблизительно от 0,05 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 12 атомов углерода, и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

(с) приблизительно от 0,1 до 0,95 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(а) приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилен-бис-(циклогексизоцианата);

(б) приблизительно от 0,3 до 0,5 эквивалента триметилпропана; и

(с) приблизительно от 0,3 до 0,7 эквивалента 1,10-додекандиола, бутандиола или пентандиола;

где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает изделие, состоящее из полиуретана, содержащего продукт реакции компонентов, включающих:

(а) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

(б) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода, и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

(с) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 12 атомов углерода;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол и где изделие имеет ударостойкость по Гарднеру, по меньшей мере, приблизительно 200 дм·фунт (23 Дж) в соответствии со

стандартом ASTM-D 5420-04.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, включающие стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих:

5 (a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

(b) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода, и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

10 (c) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 12 атомов углерода;

где компоненты по существу не содержат сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, которые включают стадии:

20 (a) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода, и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера, и

(b) взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним диолом, содержащим от 2 до 12 атомов углерода, с образованием полиуретана,

25 где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

Группа В

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

30 (a) уретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции компонентов, включающих:

(i) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; и

35 (ii) приблизительно от 0,1 до 0,5 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, и

(b) приблизительно от 0,05 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

40 (c) приблизительно до 0,45 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода,

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

Группа С

45 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(a) по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат имеет, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и

50 (b) по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, две гидроксильные группы; и

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный

полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

- (a) приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианата);
- (b) приблизительно 1,1 эквивалента бутандиола; и
- (c) приблизительно 0,1 эквивалента тримера изофорондиизоцианата.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, включающие стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих:

- (a) по меньшей мере, один тример полиизоцианата или разветвленный полиизоцианат, причем полиизоцианат имеет, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и
 - (b) по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, две гидроксильные группы; и
- где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

Группа D

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

- (a) по меньшей мере, один полиизоцианат;
- (b) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и
- (c) по меньшей мере, один полиол, содержащий один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

- (a) приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианата);
- (b) приблизительно от 0,3 до 0,5 эквивалента триметилпропана;
- (c) приблизительно от 0,2 до 0,5 эквивалента бис(4-(2-гидроксиэтокси)-3,5-дибромфенил)сульфона;
- (d) приблизительно от 0,2 до 0,5 эквивалента 1,4-циклогександиметанола; и
- (e) приблизительно от 0,2 до 0,5 эквивалента 3,6-дитиа-1,2-октандиола.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

- (a) по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат имеет, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и
- (b) по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, две гидроксильные группы; и
- (c) по меньшей мере, один полиол, содержащий один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, включающие стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих:

- (a) по меньшей мере, один полиизоцианат;
- (b) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и
- (c) по меньшей мере, один полиол, содержащий один или несколько атомов брома,

один или несколько атомов фосфора или их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, которые включают стадии:

5 (a) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера, и

10 (b) взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним полиолом, содержащим один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации, с образованием полиуретана.

Группа E

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

15 (a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

(b) приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

20 (c) приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного поликарбоната диола;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и аминный отверждающий агент и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

30 (a) приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата);

(b) приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана;

(c) приблизительно от 0,5 до 0,55 эквивалента бутандиола или пентандиола; и

(d) приблизительно от 0,15 до 0,2 эквивалента полигексилкарбоната диола;

где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

35 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, включающие стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих:

(a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

40 (b) приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

(c) приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного поликарбоната диола;

45 где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и аминный отверждающий агент и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

50 В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, которые включают стадии:

(a) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по

меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера, и

(b) взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним поликарбонатом диола с образованием полиуретана.

Группа F

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукты реакции компонентов, включающих:

(a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

(b) приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

(c) приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного поликарбоната диола; и

(d) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, включающие стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих:

(a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

(b) приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

(c) приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного поликарбоната диола; и

(d) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, которые включают стадии:

(a) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера, и

(b) взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним поликарбонатом диола и, по меньшей мере, с одним диолом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода, с образованием полиуретана;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол.

Группа G

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукты реакции компонентов, включающих:

(a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;
 (b) приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

5 (c) приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного полиола, выбранного из группы, включающей сложный полиэфирполиол, поликапролактон полиола и их смеси; и

10 (d) приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического диола;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и аминный отверждающий агент и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

15 В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(a) приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианата);

(b) приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана;

20 (c) приблизительно от 0,5 эквивалента декандиола; и

(d) приблизительно 0,2 эквивалента поликапролактона полиола;

где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

25 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, включающие стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих:

(a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

30 (b) приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

(c) приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного полиола, выбранного из группы, включающей сложный полиэфирполиол, поликапролактон полиола и их смеси; и

35 (d) приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического диола;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и аминный отверждающий агент.

40 В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, которые включают стадии:

(a) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового

45 предполимера, и

(b) взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним полиолом, выбранным из группы, включающей сложный полиэфирполиол, поликапролактон полиола и их смеси, и с приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического диола с образованием полиуретана.

Группа Н

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(а) предполимер, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих:

- (1) по меньшей мере, один полиизоцианат;
- (2) по меньшей мере, один поликапролактон полиола;
- (3) по меньшей мере, один полиол, выбранный из группы, включающей полиалкиленполиол, простой полиэфирполиол и их смеси; и

(b) по меньшей мере, один диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(а) предполимер, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих:

- (1) алифатический или циклоалифатический диизоцианат;
- (2) поликапролактон диола;
- (3) полиэтиленгликоль; и
- (4) сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена; и

(b) по меньшей мере, один диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретана, которые включают стадии:

(а) взаимодействия компонентов, включающих:

- (1) по меньшей мере, один полиизоцианат;
- (2) по меньшей мере, один поликапролактон полиола; и
- (3) по меньшей мере, один полиол, выбранный из группы, включающей

полиалкиленполиол, простой полиэфирполиол и их смеси;

с образованием полиуретанового предполимера; и

(b) взаимодействия предполимера, по меньшей мере, с одним диолом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода, с образованием полиуретана.

Группа I

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинууретаны), содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(а) по меньшей мере, один мочевиновый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции:

- (1) по меньшей мере, одного полиизоцианата; и
- (2) воды; и

(b) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинууретана), которые включают стадии:

(а) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и воды с образованием мочевинового предполимера с изоцианатной функциональностью; и

(b) взаимодействия продукта реакции компонентов, содержащего мочевиновый предполимер с изоцианатной функциональностью, по меньшей мере, с одним разветвленным полиолом, содержащим от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент.

Группа J

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинууретаны), содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

5 (a) по меньшей мере, один мочевиновый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции:

(1) по меньшей мере, одного полиизоцианата, выбранного из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат
10 содержит, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и

(2) воды; и

(b) по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинууретана), которые включают стадии:

15 (a) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата, выбранного из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, и воды с образованием мочевинового предполимера с изоцианатной функциональностью; и
20

(b) взаимодействия продукта реакции компонентов, содержащего мочевиновый предполимер с изоцианатной функциональностью, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом, содержащим от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы;

25 где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент.

Группа K

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинууретаны), содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(a) по меньшей мере, один мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции:

35 (1) по меньшей мере, одного уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, содержащего продукт реакции:

(i) первого количества, по меньшей мере, одного полиизоцианата; и

(ii) первого количества, по меньшей мере, одного разветвленного полиола; и

(2) воды;

40 с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и

(b) второе количество, по меньшей мере, одного полиизоцианата и второе количество, по меньшей мере, одного разветвленного полиола.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинууретана), которые включают стадии:

45 (a) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью;

50 (b) взаимодействия уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью с водой и полиизоцианатом, с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и

(с) взаимодействия продукта реакции компонентов, содержащего мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом, содержащим от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент.

Группа L

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевиноуретаны), содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(а) по меньшей мере, один мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции:

(1) по меньшей мере, одного уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, содержащего продукт реакции:

(i) первого количества, по меньшей мере, одного полиизоцианата, выбранного из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат содержит, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и

(ii) первого количества, по меньшей мере, одного алифатического полиола; и

(2) воды;

с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и

(b) второе количество, по меньшей мере, одного полиизоцианата и второе количество, по меньшей мере, одного алифатического полиола.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевиноуретана), которые включают стадии:

(а) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата, выбранного из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, и, по меньшей мере, одного алифатического полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы, с образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью;

(b) взаимодействия уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью с водой и полиизоцианатом с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и

(с) взаимодействия продукта реакции компонентов, содержащего мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом, содержащим от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент.

Группа M

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевиноуретаны), содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(а) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

(b) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

(с) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода; и

(d) по меньшей мере, один аминный отверждающий агент,

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинууретана), которые включают стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих:

(a) по меньшей мере, один полиизоцианат;

(b) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

(с) по меньшей мере, один алифатический диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода; и

(d) аминный отверждающий агент,

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

Группа N

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинууретаны), содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(a) по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат содержит, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы;

(b) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы;

(с) по меньшей мере, один аминный отверждающий агент;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинууретана), которые включают стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих:

(a) по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты;

(b) по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

(с) по меньшей мере, один алифатический диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода; и

(d) аминный отверждающий агент,

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

Группа O

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретановые материалы, содержащие первую часть кристаллических частиц, обладающих самоориентацией и связанных вместе для фиксации их ориентации вдоль первого кристаллографического направления, и вторую часть кристаллических частиц, обладающих самоориентацией и связанных вместе для фиксации их ориентации вдоль второго кристаллографического направления, причем первое кристаллографическое направление отличается от второго кристаллографического

направления; где указанные кристаллические частицы составляют, по меньшей мере, приблизительно 30% от суммарного объема полиуретанового материала.

Группа P

5 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретановой порошковой покрывающей композиции, которые включают стадии: взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом с образованием, как правило, твердого предполимера с гидроксильной функциональностью; плавления
10 предполимера с гидроксильной функциональностью; плавления, по меньшей мере, одного, как правило, твердого полиизоцианата с образованием расплавленного полиизоцианата; смешения предполимера с гидроксильной функциональностью и расплавленного полиизоцианата с образованием смеси; и отверждения смеси с образованием, как правило, твердой порошковой покрывающей композиции.

15 В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретановой порошковой покрывающей композиции, которые включают стадии: взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом с образованием, как правило, твердого предполимера с гидроксильной функциональностью;
20 растворения предполимера с гидроксильной функциональностью в первом растворителе с получением первого раствора; растворения, по меньшей мере, одного, как правило, твердого полиизоцианата во втором растворителе, который является тем же растворителем или совместим с первым растворителем, с образованием второго
25 раствора; смешения первого и второго растворов; и удаления по существу всего растворителя с образованием, как правило, твердой порошковой покрывающей композиции.

Группа Q

30 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретановые композиции, содержащие, по меньшей мере, один полиуретан, содержащий продукт реакции компонентов, включающих:

- (a) (i) по меньшей мере, один полиизоцианат;
- (ii) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов
35 углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и
- (iii) по меньшей мере, один диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода; и
- (b) по меньшей мере, один усиливающий материал, выбранный из группы, включающей полимерные неорганические материалы, неполимерные неорганические
40 материалы, полимерные органические материалы, неполимерные органические материалы, их композиты и их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретановые композиции, содержащие:

- (a) по меньшей мере, один полиуретан, содержащий продукт реакции компонентов,
45 включающих:
 - (i) по меньшей мере, один полиизоцианат;
 - (ii) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и
 - 50 (iii) по меньшей мере, один полиол, содержащий один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации; и
- (b) по меньшей мере, один усиливающий материал, выбранный из группы, включающей полимерные неорганические материалы, неполимерные неорганические

материалы, полимерные органические материалы, неполимерные органические материалы, их композиты и их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретановые композиции, содержащие:

(a) полиуретан, содержащий продукт реакции компонентов, включающих:

(i) предполимер, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих:

(1) по меньшей мере, один полиизоцианат;

(2) по меньшей мере, один поликапролактон полиола; и

(3) по меньшей мере, один полиол, выбранный из группы, включающей полиалкиленполиол, простой полиэфирполиол и их смеси; и

(ii) по меньшей мере, один диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода; и

(b) по меньшей мере, один усиливающий материал, выбранный из группы, включающей полимерные неорганические материалы, неполимерные неорганические материалы, полимерные органические материалы, неполимерные органические материалы, их композиты и их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретановые композиции, содержащие:

(a) по меньшей мере, один полиуретан, содержащий продукт реакции компонентов, включающих:

(i) по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из группы, включающей тримеры полиизоцианата или разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат содержит, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и

(ii) по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, две гидроксильные группы; и

(b) по меньшей мере, один усиливающий материал, выбранный из группы, включающей полимерные неорганические материалы, неполимерные неорганические материалы, полимерные органические материалы, неполимерные органические материалы, их композиты и их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает композиции поли(мочевинууретанов), содержащие:

(a) по меньшей мере, один поли(мочевинууретан), содержащий продукт реакции компонентов, включающих:

(i) по меньшей мере, один предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции:

1. по меньшей мере, одного полиизоцианата; и

2. воды; и

(ii) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент;

и

(b) по меньшей мере, один усиливающий материал, выбранный из группы, включающей полимерные неорганические материалы, неполимерные неорганические материалы, полимерные органические материалы, неполимерные органические материалы, их композиты и их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает композиции поли(мочевинууретанов), содержащие:

(a) по меньшей мере, один поли(мочевинуретан), содержащий продукт реакции компонентов, включающих:

(i) по меньшей мере, один уретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции:

1. первого количества, по меньшей мере, одного полиизоцианата; и
2. первого количества, по меньшей мере, одного разветвленного полиола; и

(ii) воду,

с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и

(b) второе количество, по меньшей мере, одного полиизоцианата и второе количество, по меньшей мере, одного разветвленного полиола;

(c) по меньшей мере, один усиливающий материал, выбранный из группы, включающей полимерные неорганические материалы, неполимерные неорганические материалы, полимерные органические материалы, неполимерные органические материалы, их композиты и их комбинации.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения усиленной полиуретановой композиции, которые включают стадии: смешения раствора предшественника продукта реакции компонентов описанного выше полиуретана или поли(мочевинуретана) с предшественником наноструктур; формирования наноструктур из предшественника наноструктур в полиуретановой матрице; и полимеризации предшественника продукта реакции компонентов с образованием полиуретана.

Группа R

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает ламинат, содержащий:

(a) по меньшей мере, один слой, по меньшей мере, одного полиуретана, содержащего продукт реакции компонентов, включающих:

(i) по меньшей мере, один полиизоцианат;

(ii) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

(iii) по меньшей мере, один диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода; и

(b) по меньшей мере, один слой основы, выбранной из группы, включающей бумагу, стекло, керамику, древесину, каменную кладку, ткань, металл или органический полимерный материал и их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает ламинат, содержащий:

(a) по меньшей мере, один слой, по меньшей мере, одного полиуретана, содержащего продукт реакции компонентов, включающих:

(i) по меньшей мере, один полиизоцианат;

(ii) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

(iii) по меньшей мере, один полиол, содержащий один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации; и

(b) по меньшей мере, один слой основы, выбранной из группы, включающей бумагу, стекло, керамику, древесину, каменную кладку, ткань, металл или органический полимерный материал и их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает ламинат, содержащий:

(a) по меньшей мере, один слой, по меньшей мере, одного полиуретана, содержащего продукт реакции компонентов, включающих:

(i) предполимер, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих:

5 (1) по меньшей мере, один полиизоцианат;

(2) по меньшей мере, один поликапролактон полиола; и

(3) по меньшей мере, один полиол, выбранный из группы, включающей полиалкиленполиол, простой полиэфирполиол и их смеси; и

10 (ii) по меньшей мере, один диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода; и

(b) по меньшей мере, один слой основы, выбранной из группы, включающей бумагу, стекло, керамику, древесину, каменную кладку, ткань, металл или органический полимерный материал и их комбинации.

15 В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает ламинат, содержащий:

(a) по меньшей мере, один слой, по меньшей мере, одного полиуретана, содержащего продукт реакции компонентов, включающих:

20 (i) по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из группы, включающей тримеры полиизоцианата или разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат содержит, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и

(ii) по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, две гидроксильные группы; и

25 (b) по меньшей мере, один слой основы, выбранной из группы, включающей бумагу, стекло, керамику, древесину, каменную кладку, ткань, металл или органический полимерный материал и их комбинации.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает ламинат, содержащий:

30 (a) по меньшей мере, один слой, по меньшей мере, одного поли(мочевинуретана), содержащего продукт реакции компонентов, включающих:

(i) по меньшей мере, один предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции:

35 1. по меньшей мере, одного полиизоцианата; и

2. воды; и

(ii) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы;

40 где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент; и

(b) по меньшей мере, один слой основы, выбранной из группы, включающей бумагу, стекло, керамику, древесину, каменную кладку, ткань, металл или органический полимерный материал и их комбинации.

45 В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает ламинат, содержащий:

(A) по меньшей мере, один слой, по меньшей мере, одного поли(мочевинуретана), содержащего продукт реакции компонентов, включающих:

50 (a) по меньшей мере, один мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции компонентов, включающих:

(1) по меньшей мере, один уретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции:

a. первого количества, по меньшей мере, одного полиизоцианата; и

в. первого количества, по меньшей мере, одного разветвленного полиола; и

(2) воду;

с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и

(b) второе количество, по меньшей мере, одного полиизоцианата и второе количество, по меньшей мере, одного разветвленного полиола; и

(B) по меньшей мере, один слой основы, выбранной из группы, включающей бумагу, стекло, керамику, древесину, каменную кладку, ткань, металл или органический полимерный материал и их комбинации.

Также настоящее изобретение предлагает отвержденные композиции, изделия, ламинаты и способы получения и применения композиций, изделий и ламинатов, содержащих описанные выше полиуретаны и поли(мочевиноуретаны).

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Изложенная выше сущность изобретения, а также последующее подробное описание легче понять при рассмотрении прилагаемых чертежей.

Фиг.1 представляет собой график G' и G'' как функции температуры при измерении с использованием динамического механического анализа (ДМА, DMA), и этот график показывает динамический модуль упругости, модуль потерь и тангенциальную дельту (тан. Дельта) для отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 1 настоящего изобретения.

Фиг.2 представляет собой график G' и G'' как функции температуры при измерении с использованием динамического механического анализа (ДМА, DMA), и этот график показывает динамический модуль упругости, модуль потерь и тан. Дельту для отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2 настоящего изобретения.

Фиг.3 представляет собой график G' и G'' как функции температуры при измерении с использованием динамического механического анализа (ДМФ, DMA), и этот график показывает динамический модуль упругости, модуль потерь и тан. Дельту для отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 40 настоящего изобретения.

Фиг.4 представляет собой микрофотографию в ПЭМ (ТЕМ), показывающую отливку из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, проанализированную через две недели после получения в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг.5 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую отливку из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, проанализированную через три недели после получения в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг.6 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую первую часть отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, проанализированную через семь месяцев после получения в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг.7 представляет собой электронную дифрактограмму отливки из полиуретана примера А, рецептура 2 с фиг.6.

Фиг.8 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую вторую часть отливки из полиуретана с фиг.6 в соответствии с примером А, рецептура 2, полученную после выдерживания при обычных условиях в течение приблизительно семи месяцев в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг.9 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую первую часть

отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, полученную после выдерживания при комнатной температуре в течение приблизительно от двух до четырех недель.

5 Фиг.10 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую вторую часть отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, показанную на фиг.9.

Фиг.11 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую отливку из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2.

10 Фиг.12 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую первую часть отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, полученную после выдерживания при комнатной температуре в течение приблизительно семи месяцев.

15 Фиг.13 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую вторую часть отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, показанную на фиг.12.

Фиг.14 представляет собой график теплового потока как функцию температуры при измерении с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, DSC) для отливок из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, полученный после выдерживания при обычных условиях в течение двух недель, трех месяцев и семи месяцев, соответственно, в соответствии с настоящим изобретением.

20 Фиг.15 представляет собой график ударостойкости по Гарднеру как функцию модуля Юнга для отливок из полиуретана в соответствии с примером А, рецептуры 1 и 2, полученный после выдерживания при обычных условиях в течение семи месяцев и одного года, соответственно, в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг.16 представляет собой график динамического модуля упругости, модуля потерь и тан. Дельта как функцию температуры, полученный с использованием ДМА, 30 для отливок из полиуретана, полученных в соответствии с примером А, рецептура 114, в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг.17 представляет собой фотографию в перспективе испытуемого образца рецептуры 2, пример А, после обстрела образца пулями калибра 0,40 с расстояния 30 футов (9,2 м) при скорости 987 фут/сек (300,8 м/сек).

35 Фиг.18 представляет собой фотографию в вертикальном разрезе вида спереди испытуемого образца рецептуры 2, пример А, после обстрела образца с помощью дробовика 12 калибра с расстояния 20 футов (6,1 м) при скорости 1290 фут/сек (393,2 м/сек) с использованием тяжелых спортивных свинцовых дробинок.

40 Фиг.19 представляет собой фотографию в вертикальном разрезе вида спереди испытуемого образца рецептуры 93, пример А, после обстрела образца 9-мм пулями с расстояния 20 футов (6,1 м) при начальной скорости 1350 фут/сек (411,5 м/сек).

Фиг.20 представляет собой фотографию в перспективе испытуемого образца рецептуры 94, пример А, после обстрела образца 9-мм пулей с расстояния 20 футов (6,1 45 м) при начальной скорости 1350 фут/сек (411,5 м/сек).

Фиг.21 представляет собой вид сбоку в вертикальном разрезе образца, показанного на фиг.20.

Фиг.22 представляет собой вид спереди в вертикальном разрезе части композита в 50 соответствии с настоящим изобретением после обстрела образца четырьмя пулями 7,62×39 мм, имеющими стальное ядро, из нарезной винтовки АК-47 с расстояния 30 ярдов (27,4 м) при начальной скорости 2700 фут/сек (823 м/сек).

Фиг.23 представляет собой вид сзади в перспективе образца с фиг.22.

Фиг.24 представляет собой график теплового потока как функцию температуры при измерении с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для отливок из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, настоящего изобретения.

5 Фиг.25 представляет собой график теплового потока как функцию температуры при измерении с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для отливок из полиуретана, полученных в соответствии с примером А, рецептура 136, настоящего изобретения.

10 Фиг.26 представляет собой график потери массы как функцию температуры при измерении с использованием термогравиметрического анализа (ТГА, TGA) для отливок из полиуретана, полученных в соответствии с примером А, рецептура 136, настоящего изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

15 Используемые в данном описании пространственные определения или определения направления, такие как «внутри», «слева», «справа», «вверх», «вниз», «горизонтальный», «вертикальный» и тому подобные, относятся к изобретению так, как в нем описано. Однако следует понимать, что изобретение может допускать
20 различные альтернативные ориентации и, соответственно, такие определения не следует рассматривать как ограничивающие. В целях настоящего описания, если не указано особо, все числа, выражающие количества ингредиентов, условия реакции, размеры, физические характеристики и тому подобное, используемые в описании и в формуле изобретения, следует понимать как модифицированные во всех случаях с
25 помощью определения «приблизительно». Соответственно, если не указано иначе, численные параметры, представленные в следующем описании и в прилагаемой формуле изобретения, являются приближениями, которые могут меняться в зависимости от желаемых свойств, которые, как полагают, должны быть получены с
30 помощью настоящего изобретения. В крайнем случае, но не в качестве попытки ограничить заявку системой эквивалентов объема формулы изобретения, такие численные параметры должны, по меньшей мере, истолковываться с учетом числа представленных значимых символов и за счет применения обычных методик округления значений.

35 Несмотря на то, что численные интервалы и параметры, устанавливающие широкий объем изобретения, являются приближениями, численные значения, указанные в конкретных примерах, представлены насколько возможно точно. Любые численные значения, однако, подразумевают некоторые неточности измерения,
40 неизбежно вытекающие из стандартного отклонения, присущего соответствующим измерениям при испытаниях.

Кроме того, следует понимать, что любые численные интервалы, приведенные в работе, как подразумевается, включают все подинтервалы, находящиеся в них. Например, интервал «от 1 до 10», как подразумевается, включает любой и все
45 подинтервалы между указанным минимальным значением 1 и указанным максимальным значением 10, включая сами эти значения; то есть все подинтервалы, начинающиеся с минимального значения, равного или больше чем 1, и оканчивающиеся максимальным значением, равным или меньше чем 10, и все
50 подинтервалы между ними, например, от 1 до 6,3, от 5,5 до 10, или от 2,7 до 6,1.

«Алкил» означает алифатическую углеводородную группу, которая может быть линейной или разветвленной и может содержать в цепочке приблизительно от 1 до 20 атомов углерода. Неограничивающие примеры подходящих алкильных групп

содержат в цепочке приблизительно от 1 до 18 атомов углерода, или приблизительно от 1 до 6 атомов углерода в цепочке. «Разветвленный» означает, что одна или несколько таких низших алкильных групп, как метил, этил или пропил, прикреплены к линейной алкильной цепочке. «Низший алкил» или «короткоцепочечный алкил»
 5 означает группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода в цепочке, которая может быть линейной или разветвленной. «Алкил» может быть незамещенным или необязательно замещенным одним или несколькими заместителями, которые могут быть одинаковыми или разными, причем каждый заместитель независимо друг от
 10 друга выбран из группы, включающей атом галогена, алкил, арил, циклоалкил, циано-, гидроксо-, алкоксигруппу, алкилтио-, аминогруппу, -NH-(алкил), -NH(циклоалкил), -N(алкил)₂, карбоксигруппу и -C(O)O-алкил.

Неограничивающими примерами подходящих алкильных групп являются метил, этил, н-пропил, изопропил и трет-бутил.

15 «Алкилен» означает дифункциональную группу, полученную путем удаления атома водорода от алкильной группы, которая определена выше. Неограничивающими примерами алкилена являются метилен, этилен и пропилен.

«Арил» означает ароматическую моноциклическую или полициклическую
 20 кольцевую систему, содержащую приблизительно от 6 до 14 атомов углерода, или приблизительно от 6 до 10 атомов углерода. Арильная группа необязательно может быть замещена одним или несколькими «заместителями кольцевой системы», которые могут быть одинаковыми или разными и которые имеют определенные здесь значения. Неограничивающими примерами подходящих арильных групп являются
 25 фенил и нафтил.

«Гетероарил» означает ароматическую моноциклическую или полициклическую
 30 кольцевую систему, содержащую приблизительно от 5 до 14 атомов в цикле, или приблизительно от 5 до 10 атомов в цикле, в которых один или несколько атомов цикла представляют собой элемент, отличный от атома углерода, например атом азота, кислорода или серы отдельно или в комбинации. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления гетероарилы содержат приблизительно от 5 до 6 атомов в цикле. «Гетероарил» необязательно может быть замещен одним или
 35 несколькими «заместителями кольцевой системы», которые могут быть одинаковыми или разными и которые имеют значения, определенные в описании. Префикс аза-, окса- или тиа- перед корневым названием гетероарил означает, что, по меньшей мере, один атом азота, кислорода или серы, соответственно, присутствует в качестве атома цикла. Атом азота гетероарила необязательно может быть окислен до
 40 соответствующего N-оксида. Неограничивающими примерами подходящих гетероариллов являются пиридил, пиразинил, фуранил, тиенил, пиримидинил, пиридон (в том числе N-замещенные пиридоны), изоксазолил, изотиазолил, оксазолил, тиазолил, пиразолил, фуразанил, пирролил, пиразолил, тиазолил, 1,2,4-тиадиазолил, пиразинил, пиридазинил, хиноксалинил, фталазинил, оксиндолил, имидазо[1,2-a]
 45 пиридинил, имидазо[2,1-b]тиазолил, бензофуразанил, индолил, азаиндолил, бензимидазолил, бензотиенил, хинолинил, имидазолил, тиенопиридил, хиназолинил, тиенопиримидил, пирролопиридил, имидазопиридил, изохинолинил, бензоазаиндолил, 1,2,4-тиазинил, бензотиазолил и т.д. Определение «гетероарил» также относится к
 50 частично насыщенным гетероарильным остаткам, таким как, например, тетрагидроизохинолил, тетрагидрохинолил и т.д.

«Аралкил» или «арилалкил» означает арилалкильную группу, в которой арил и алкил принимают ранее описанные значения. В некоторых неограничивающих

вариантах осуществления аралкилы включают низшие алкильные группы.

Неограничивающими примерами подходящих аралкильных групп являются бензил, 2-фенетил и нафталинилметил. Соединение с основным остатком осуществляется через алкил.

5 «Алкиларил» означает алкиларильную группу, в которой алкил и арил имеют ранее определенные значения. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления алкиларилы включают низшие алкильные группы. Неограничивающим примером подходящей алкиларильной группы является толил. Соединение с основным остатком
10 осуществляется через арил.

«Циклоалкил» означает неароматическую моно- или полициклическую кольцевую систему, содержащую приблизительно от 3 до 10 атомов углерода, или приблизительно от 5 до 10 атомов углерода. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления циклоалкильное кольцо содержит приблизительно от 5 до 7
15 атомов цикла. Циклоалкил необязательно может быть замещен одним или несколькими «заместителями кольцевой системы», которые могут быть одинаковыми или разными и которые принимают определенные выше значения.

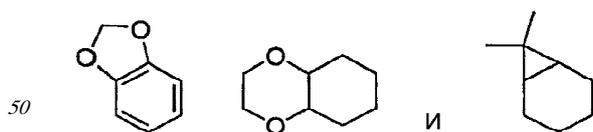
Неограничивающими примерами подходящих моноциклических циклоалкилов являются циклопропил, циклопентил, циклогексил, циклогептил и т.д.

Неограничивающими примерами подходящих полициклических циклоалкилов являются 1-декалинил, норборнил, адамантил и другие.

«Атом галогена» или «галоген» означает фтор, хлор, бром или йод. В некоторых неограничивающих вариантах галогеновые группы представляют собой фтор, хлор
25 или бром.

«Заместитель кольцевой системы» означает заместитель, присоединенный к ароматической или неароматической кольцевой системе, который, например, замещает доступный атом водорода в кольцевой системе. Заместители кольцевой системы могут
30 быть одинаковыми или разными, причем каждый из них независимо выбирают из группы, включающей алкил, алкенил, алкинил, арил, гетероарил, аралкил, алкиларил, гетероаралкил, гетероарилалкенил, гетероарилалкинил, алкилгетероарил, гидроксигруппу, гидроксиалкил, алкокси-, арилокси-, аралкоксигруппу, ацил, ароил, галоген, нитро-, циано-, карбоксигруппу, алкоксикарбонил, арилоксикарбонил,
35 аралкоксикарбонил, алкилсульфонил, арилсульфонил, гетероарилсульфонил, алкилтио-, арилтио-, гетероарилтио-, аралкилтио-, гетероаралкилтиогруппу, циклоалкил, гетероцикллил,

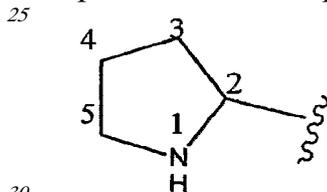
-C(=N-CN)-NH₂, -C(=NH)-NH₂, -C(=NH)-NH(алкил), Y₁Y₂N-, Y₁Y₂N-алкил,
40 Y₁Y₂NC(O)-, Y₁Y₂NSO₂- и -SO₂NY₁Y₂, где Y₁ и Y₂ могут быть одинаковыми или разными и независимо друг от друга выбраны из группы, включающей атом водорода, алкил, арил, циклоалкил и аралкил. «Заместитель кольцевой системы» также может означать один остаток, который одновременно замещает два доступных атома
45 водорода на двух соседних атомах углерода (один Н на каждом атоме углерода) в кольцевой системе. Примерами таких остатков являются метилendiокси-, этилендиокси-, -C(CH₃)₂- и так далее, которые образуют такие остатки, как например:



«Гетероцикллил» означает неароматическую насыщенную моноциклическую или полициклическую кольцевую систему, содержащую приблизительно от 3 до 10 атомов

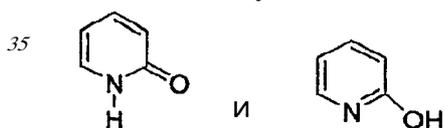
в цикле, или приблизительно от 5 до 10 атомов в цикле, в которых один или несколько атомов кольцевой системы представляют собой элемент, отличный от атома углерода, например атом азота, кислорода или серы, по отдельности или в комбинации. В кольцевой системе нет соседних атомов кислорода и/или серы. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления гетероциклил содержит приблизительно от 5 до 6 атомов в цикле. Префикс аза-, окса- или тиа- перед корневым названием гетероциклил означает, что, по меньшей мере, один атом азота, кислорода или серы, соответственно, присутствует в качестве атома цикла. Любой фрагмент -NH в гетероциклильном кольце может быть защищен такими группами, как, например, -N(Бос), -N(CBz), -N(Tos) и так далее; такая защита также рассматривается как часть данного изобретения. Гетероциклил необязательно может быть замещен одним или несколькими заместителями кольцевой системы, которые могут быть одинаковыми или разными и которые имеют определенные выше значения. Атом азота или серы гетероциклила необязательно может быть окислен до соответствующих N-оксида, S-оксида или S,S-диоксида. Неограничивающими примерами подходящих моноциклических гетероциклильных колец являются пиперидил, пирролидинил, пиперазинил, морфолинил, тиоморфолинил, тиазолидинил, 1,4-диоксанил, тетрагидрофуранил, тетрагидротиофенил, лактам, лактон и т.д.

Следует отметить, что в содержащих гетероатом кольцевых системах настоящего изобретения отсутствуют гидроксильные группы на атомах углерода, примыкающих к атомам N, O или S, а также отсутствуют N- или S-группы на атоме углерода, примыкающем к другому гетероатому. То есть, например, в кольце:



нет группы -ОН, прикрепленной непосредственно к атомам углерода, обозначенным цифрами 2 и 5.

Также следует отметить, что таутомерные формы, такие как, например, фрагменты:



в некоторых вариантах изобретения считаются эквивалентными.

«Гетероаралкил» означает гетероарилалкильную группу, в которой гетероарил и алкил принимают ранее описанные значения. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления гетероаралкил содержит низшую алкильную группу. Неограничивающие примеры подходящих гетероаралкильных групп включают пиридилметил и хинолин-3-илметил. Соединение с основным остатком осуществляется через алкил.

«Гидроксиалкил» означает HO-алкильную группу, в которой алкил принимает ранее определенные значения. В некоторых неограничивающих вариантах гидроксиалкил содержит низшую алкильную группу. Неограничивающие примеры подходящих гидроксиалкильных групп включают гидроксиметил и 2-гидроксиэтил.

«Алкоксигруппа» означает алкил-О-группу, в которой алкильная группа принимает ранее описанные значения. Неограничивающими примерами подходящих алкоксигрупп являются метокси-, этокси-, н-пропокси-, изопропокси- и н-

бутоксигруппа. Соединение с основным остатком осуществляется через эфирный атом кислорода.

«Арилоксигруппа» означает арил-О-группу, в которой арильная группа принимает ранее описанные значения. Неограничивающими примерами подходящих арилоксигрупп являются фенокси- и нафтоксигруппа. Соединение с основным остатком осуществляется через эфирный атом кислорода.

«Алкилтиогруппа» означает алкил-S-группу, в которой алкильная группа принимает ранее описанные значения. Неограничивающими примерами подходящих алкилтиогрупп являются метилтио- и этилтиогруппа. Соединение с основным остатком осуществляется через атом серы.

«Арилтиогруппа» означает арил-S-группу, в которой арильная группа принимает ранее описанные значения. Неограничивающими примерами подходящих арилтиогрупп являются фенилтио- и нафтилтиогруппа. Соединение с основным остатком осуществляется через атом серы.

«Аралкилтиогруппа» означает аралкил-S-группу, в которой аралкильная группа принимает ранее описанные значения. Неограничивающим примером подходящей аралкилтиогруппы является бензилтиогруппа. Соединение с основным остатком осуществляется через атом серы.

«Алкоксикарбонил» означает алкил-О-СО-группу. Неограничивающими примерами подходящих алкоксикарбонильных групп являются метоксикарбонил и этоксикарбонил. Соединение с основным остатком осуществляется через карбонил.

«Арилоксикарбонил» означает арил-О-С(О)-группу. Неограничивающими примерами подходящих арилоксикарбонильных групп являются феноксикарбонил и нафтоксикарбонил. Соединение с основным остатком осуществляется через карбонил.

«Аралкоксикарбонил» означает аралкил-О-С(О)-группу. Неограничивающим примером подходящей аралкоксикарбонильной группы является бензилоксикарбонил. Соединение с основным остатком осуществляется через карбонил.

«Алкилсульфонил» означает алкил-S(O₂)-группу. В некоторых неограничивающих вариантах алкилсульфонильная группа содержит низшую алкильную группу. Соединение с основным остатком осуществляется через сульфонил.

«Арилсульфонил» означает арил-S(O₂)-группу. Соединение с основным остатком осуществляется через сульфонил.

Определение «замещенный» означает, что один или несколько атомов водорода на означенном атоме замещено путем выбора из указанной группы при условии, что нормальная валентность означенного атома при существующих случаях не превышена и что замещение приводит к стабильному соединению. Комбинации заместителей и/или переменных допустимы, только если такие комбинации приводят к стабильным соединениям.

Определение «необязательно замещенный» означает необязательное замещение определенными группами, радикалами или остатками.

Следует понимать, что любой атом углерода, а также гетероатом с незаполненными валентностями в тексте, схемах, примерах и таблицах, как подразумевается, имеет достаточное число атомов водорода, чтобы дополнить валентности.

Когда функциональная группа в соединении названа «защищенной», это означает, что группа находится в модифицированной форме для предупреждения нежелательных побочных реакций на защищенном сайте, когда соединение вводят в реакцию. Подходящие защитные группы могут быть определены специалистами в

данной области техники, а также с помощью таких стандартных учебников, как, например, T.W. Greene et al., *Protective Groups in Organic Synthesis* (1991), Wiley, New York.

5 Когда любая переменная (например, арил, гетероцикл, R² и другие) встречается более одного раза в любой составляющей, ее определение в каждом случае не зависит от ее определения в каждом другом случае.

10 Используемое в данном описании определение «композиция», как подразумевается, охватывает продукт, содержащий определенные ингредиенты в определенных количествах, а также любой продукт, который вытекает, непосредственно или опосредовано, из комбинации определенных ингредиентов в определенных количествах.

15 Используемое в данном описании выражение «образованный из» или «полученный из» означает открытое, например, «содержащее» языковое утверждение. Само по себе, это выражение подразумевает, что композиция, «образованная из» или «полученная из» перечня указанных компонентов, будет представлять собой композицию, содержащую, по меньшей мере, эти перечисленные компоненты или продукт реакции, по меньшей мере, этих перечисленных компонентов, и может дополнительно включать другие, не перечисленные компоненты, во время образования или получения композиции. Используемое в данном случае выражение «продукт реакции» означает продукт(ы) химической реакции перечисленных компонентов и может включать продукты неполной реакции, а также продукты полной реакции.

25 Используемое в данном описании определение «полимер», как подразумевается, охватывает олигомеры и включает, без ограничения, как гомополимеры, так и сополимеры. Определение «предполимер» означает соединение, мономер или олигомер, используемые для получения полимера, и включает, но без ограничения, олигомеры как гомополимера, так и сополимера.

30 Выражение «термопластичный полимер» означает полимер, который становится жидким при нагревании и может быть растворимым в растворителях.

35 Выражение «терморезистивный полимер» означает полимер, который отверждается или «схватывается» при отверждении или поперечной сшивке. После отверждения поперечно-сшитый терморезистивный полимер не будет плавиться при прикладывании тепла и, как правило, нерастворим в растворителях.

40 Используемое в данном случае определение «отверждение», применяемое относительно композиции, например «композиция, когда она отверждена» или «отвержденная композиция», будет означать, что любые способные к отверждению или способные к поперечной сшивке компоненты композиции являются, по меньшей мере, частично отвержденными или поперечно-сшитыми. В некоторых неограничивающих вариантах настоящего изобретения плотность поперечной сшивки способных к сшивке компонентов, то есть степень поперечного сшивания, находится в интервале приблизительно от 5 до 100% от полной сшивки. В других неограничивающих вариантах настоящего изобретения плотность поперечной сшивки находится в интервале приблизительно от 35 до 85% от полного сшивания. В других неограничивающих вариантах настоящего изобретения плотность поперечной сшивки находится в интервале приблизительно от 50 до 85% от полного сшивания.

50 Квалифицированному в данной области специалисту будет понятно, что наличие и степень поперечной сшивки, то есть плотность поперечной сшивки, могут быть определены с помощью целого ряда методов, таких как динамический механический термический анализ (ДМА, DMA) с использованием TMA анализатора TA Instruments DMA 2080 в пределах температурного интервала от -65 до 350°F (от -18 до 177°C),

проводимого в атмосфере азота в соответствии со стандартом ASTM D 4065-01. В этом методе определяют температуру стеклования и плотность сшивки свободных пленок покрытий или полимеров. Такие физические свойства отвержденного материала связаны со структурой сшитой полимерной сетки. В одном из вариантов настоящего изобретения достаточность отверждения оценивают по стойкости к действию растворителей отвержденной пленки полимера. Например, стойкость к действию растворителей может быть измерена путем определения числа двойных ацетоновых протирок. Для целей настоящего изобретения покрытие, как полагают, является «отвержденным», когда пленка может выдерживать как минимум 100 двойных протирок ацетоном без существенного размягчения пленки и без удаления пленки.

Отверждение способной к полимеризации композиции может быть получено за счет воздействия на композицию отверждающих условий, таких как, но без ограничения, термическое отверждение, облучение и другие, приводящих к реакции между реакционно-способными группами композиции и приводящих к полимеризации и образованию твердого полимеризата. Когда способную к полимеризации композицию подвергают отверждающим условиям, после полимеризации и после взаимодействия большинства реакционно-способных групп скорость реакции оставшихся непрореагировавших реакционно-способных групп прогрессивно замедляется. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления способная к полимеризации композиция может быть подвергнута отверждающим условиям, пока она, по меньшей мере, не станет частично отвержденной. Определение «по меньшей мере, частично отвержденная» означает воздействие на способную к полимеризации композицию отверждающих условий, где протекает реакция, по меньшей мере, части реакционно-способных групп композиции с образованием твердого полимеризата. По меньшей мере, частично отвержденный полимеризат может быть извлечен из формы и использован, например, для приготовления таких изделий, как окна, разрезан на куски для испытаний или подвергнут таким механическим операциям, как переработка в оптические линзы. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления способная к полимеризации композиция может быть подвергнута отверждающим условиям, так что достигается по существу полное отверждение и дополнительное воздействие отверждающих условий не приводит к значительному дополнительному улучшению свойств полимера, таких как прочность или твердость.

Определение «полиуретан», как подразумевается, включает не только полиуретаны, которые образованы по реакции полиизоцианатов и полиолов, но также поли(мочевинууретаны), которые получены по реакции полиизоцианатов с полиолами и водой и/или полиаминами.

Полиуретаны и поли(мочевинууретаны) настоящего изобретения могут быть использованы в таких случаях, в которых необходимо одно или несколько из следующих свойств: прозрачность, высокие оптические характеристики, высокое число Аббе, низкое окрашивание, поглощение энергии, жесткость, устойчивость к влаге, устойчивость к ультрафиолетовому свету, стойкость к атмосферным воздействиям, низкое водопоглощение, гидролитическая стабильность и устойчивость к пулевому выстрелу или к взрыву.

В некоторых вариантах изобретения отвержденные изделия, полученные из полиуретанов и поли(мочевинууретанов) настоящего изобретения, обычно являются прозрачными, могут иметь световое пропускание, по меньшей мере, приблизительно 80%, мутность менее чем приблизительно 2% и не проявляют

видимых изменений после воздействия светом и водой в течение 1000 час в соответствии со стандартом ASTM D-1499-64.

Полиуретаны и поли(мочевинууретаны) настоящего изобретения могут быть преобразованы в изделия, имеющие различные формы и размеры, такие как плоские листы или искривленные листы. Неограничивающими примерами приемлемых способов получения изделий являются тепловая обработка, литье под давлением или налив жидкого полиуретана или поли(мочевинууретана) в форму и отверждение продукта с образованием формованного изделия.

Как правило, полиуретаны и поли(мочевинууретаны) настоящего изобретения содержат продукт реакции компонентов, включающих, по меньшей мере, один полиизоцианат и, по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 или, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, где, по меньшей мере, один из полиизоцианата(ов) и/или алифатического(их) полиола(ов) является(ются) разветвленным(и).

В настоящем изобретении, по меньшей мере, один изоцианат и/или, по меньшей мере, один полиол являются разветвленными. Используемое в данном случае определение «разветвленный» означает цепочку атомов с одной или несколькими боковыми цепочками, прикрепленными к ней. Разветвление осуществляется путем замещения заместителя, например атома водорода, ковалентно связанным заместителем или остатком, например алкильной группой. Не привязываясь к какой-либо теории, полагают, что разветвление полиизоцианата и/или полиола может повышать свободный объем в пределах полимерной матрицы, в результате чего создается пространство для движения молекул. Молекулы могут ориентироваться и вращаться в конфигурациях и расположениях, имеющих предпочтительные энергетические состояния, что может обеспечить хорошие ударные свойства и/или высокий модуль упругости для отвержденной полимерной матрицы. Как показано на фиг. 1, 2 и 3, динамомеханический анализ (ДМА) полиуретановых отливок, приготовленных в соответствии с примерами 1, 2 и 40, соответственно, для модуля потерь как функции температуры показывает низкую температуру фазового перехода приблизительно при -70°C . DMA проводят в температурном интервале от -65 до 350°F (от -18 до 177°C) в атмосфере азота в соответствии с ASTM D 4065-01. Не привязываясь к какой-либо теории, полагают, что низкая температура фазового перехода обусловлена молекулярной торсионной подвижностью при этой температуре и, как полагают, вносит вклад в высокую ударную вязкость таких полимеров.

Когда вязкоэластичный материал подвергают колебательной вибрации, в полимере накапливается некоторое количество энергии, которое пропорционально эластичному компоненту модуля G' или динамическому модулю упругости, и некоторое количество энергии преобразуется в теплоту через внутреннее трение, или вязкостное рассеивание, которое выражается в значении модуля потерь G'' . Максимальное значение модуля потерь обозначается тан. Дельта (тангенциальная дельта, $\tan \delta$), которая представляет собой максимум внутреннего трения, демпфирования или вязкостного рассеивания энергии.

Стеклообразные полимеры с высоким коэффициентом пропускания света редко имеют высокую ударную вязкость. Поликарбонатные пластики, такие как LEXAN, могут иметь аналогичную низкую температуру фазового перехода, но могут иметь более низкую ударную вязкость и более низкий модуль Юнга.

Физические свойства полиуретанов и поли(мочевинууретанов) настоящего

изобретения получены из их молекулярной структуры и определены за счет выбора структурных блоков, например выбора реагентов, соотношения жестких кристаллических и мягких аморфных сегментов и супрамолекулярных структур, обусловленных атомными взаимодействиями между цепочками.

5 Жесткие сегменты, то есть кристаллические и полукристаллические области уретанового полимера, образуются в результате реакции изоцианата и удлинителя цепи, такого как алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода, или
10 низкомолекулярный полиол, имеющий молекулярную массу менее чем приблизительно 200, которые рассмотрены в данном описании. Как правило, мягкий сегмент, то есть аморфная каучукоподобная область уретанового полимера, образуется в результате реакции полиизоцианата и компонента главной цепи полимера, например сложного полиэфирполиола (такого как поликарбонат полиола) или простого полиэфирполиола или короткоцепочечных диолов, которые не образуют
15 кристаллические области.

Качественный вклад конкретного органического полиола или в жесткий, или в мягкий сегмент, когда его смешивают и вводят в реакцию с другими полиуретан-образующими компонентами, может быть легко определен путем измерения
20 микротвердости по Фишеру полученного отвержденного полиуретана в соответствии со стандартом ISO 14577-1:2002.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления изобретения содержание жестких сегментов в полиуретане находится в интервале приблизительно от 10 до 100% масс., или приблизительно от 50 до 100% масс., или приблизительно
25 от 70 до 100% масс. Содержание жестких сегментов представляет собой массовый процент связей жестких сегментов, присутствующих в полимере, и может быть рассчитано путем определения суммарного числа эквивалентов, и из этого - суммарной массы всех реагентов, и делением суммарной массы связей жестких
30 сегментов, которые можно получить из этих реагентов, на общую массу самих реагентов. Приведенный далее пример дополнительно объясняет этот расчет. В примере 1, рецептура 1, который следует далее, полиуретановое изделие в соответствии с настоящим изобретением получают путем введения в реакцию 0,7 эквивалента 1,4-бутандиола, 0,3 эквивалента триметилпропана и одного эквивалента 4,4'-метилен-
35 бис(циклогексизоцианата) (DESMODUR W). Эквивалентная масса 1,4-бутандиола составляет 45 г/экв., эквивалентная масса триметилпропана составляет 44,7 г/экв. (с коррекцией на примеси) и эквивалентная масса DESMODUR W составляет 131,2 г/экв. Следовательно, фактическая масса используемых ингредиентов составляет 31,54
40 массовые части 1,4-бутандиола, 13,2 массовые части триметилпропана и 131,2 массовые части DESMODUR W или суммарная масса реагентов составляет 175 массовых частей. Один эквивалент 1,4-бутандиола будет давать один эквивалент связи жесткого сегмента, где связь жесткого сегмента представляет собой димер 1,4-бутандиол/DESMODUR W. Эквивалентная масса связи димера 1,4-
45 бутандиол/DESMODUR W составляет 176 г/экв., так что суммарная масса связей жестких сегментов, определенных путем умножения эквивалентной массы димера жестких сегментов на число эквивалентов 1,4-бутандиола, будет составлять 123,2 г/экв. Следовательно, суммарная масса связи димера 1,4-бутандиол/DESMODUR W, 123,2, поделенная на суммарную массу реагентов, 175,7, умноженная на 100 для
50 перевода в проценты, будет давать массовый процент связи жесткого сегмента 70% масс.

Как плексиглас (Plexiglas), так и вытянутый акриловый полимер абсорбируют

огромное количество воды из атмосферы. При ускоренных испытаниях, таких как QUV-B или замачивание в воде при комнатной температуре, полиуретаны в соответствии с настоящим изобретением, включающие короткоцепочечные диолы, такие как бутандиол и пентандиол, неожиданно по существу не абсорбируют воду при исследованиях скорости прохождения паров воды и после замачивания в воде в течение приблизительно 24 час. Не привязываясь к какой-либо теории, полагают, что даже если эти пластики являются полярными, водородное связывание в доменах жестких сегментов является достаточно прочным, чтобы блокировать прохождение паров воды и поглощение воды. Для сравнения, вытянутый акриловый полимер будет поглощать достаточное количество воды, чтобы вызвать сильное набухание пластика до точки, когда он растрескивается в плоскости, подобно слоям луковой шелухи, отделяясь, пока не отпадет. Низкое поглощение воды также может смягчить любое разрушение из-за гидролиза уретановых групп в полимере.

Обсуждение различных аспектов и вариантов осуществления полиуретанов и поли(мочевинуретанов) настоящего изобретения распределено по группам, как правило, A-Q, представленным ниже. Как указывалось выше, это распределение по группам не предназначено ограничить объем изобретения, и аспекты одной группы могут быть отнесены к объектам изобретения других групп. Кроме того, ограничения относительно количеств реагентов в одной группе необязательно подразумевает ограничение количеств того же компонента в других группах, хотя соответствующие количества могут быть одинаковыми для различных групп, если не оговорено особо.

Группа А

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:

(а) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата;

(б) приблизительно от 0,05 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и

(с) приблизительно от 0,1 до 0,95 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода;

где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

Используемое в данном описании определение «эквивалент» означает массу вещества в граммах, которая будет реагировать с одним молем ($6,022 \times 10^{23}$ электронов) другого вещества. Используемое в данном случае определение «эквивалентная масса» фактически равна количеству вещества в молях, поделенному на валентность или число функциональных реакционно-способных групп вещества.

Используемое в данном описании определение «изоцианат» включает соединения, мономеры, олигомеры и полимеры, содержащие, по меньшей мере, одну или, по меньшей мере, две $-N=C=O$ функциональные группы и/или, по меньшей мере, одну или, по меньшей мере, две $-N=C=S$ (изотиоцианатные) группы. Монофункциональные изоцианаты могут быть использованы в качестве агентов, обрывающих цепь, или для создания концевых групп во время полимеризации. Используемое в данном случае определение «полиизоцианат» означает изоцианат, содержащий, по меньшей мере, две $-N=C=O$ функциональные группы и/или, по меньшей мере, две $-N=C=S$ (изотиоцианатные) группы, такие как диизоцианаты или триизоцианаты, а

также димеры и тримеры или биуреты изоцианатов, рассмотренных в описании. Подходящие изоцианаты способны образовывать ковалентную связь с такой реакционно-способной группой, как гидроксильная, тиольная или аминная функциональная группа. Изоцианаты, которые могут быть использованы в
5 настоящем изобретении, могут быть разветвленными или неразветвленными. Как обсуждалось выше, использование разветвленных изоцианатов может быть желательным, чтобы повысить свободный объем внутри полимерной матрицы с целью создания пространства для движения молекул.

Изоцианаты, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, включают «модифицированные», «немодифицированные» и смеси «модифицированных» и «немодифицированных» изоцианатов. Изоцианаты могут иметь «свободные», «блокированные» или частично блокированные изоцианатные
10 группы. Определение «модифицированный» означает, что упомянутые выше изоцианаты изменены известным образом, чтобы ввести биуретную, мочевиновую, карбодимидную, уретановую или изоциануратную группы или блокирующие группы. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения «модифицированный» изоцианат получают с помощью процессов
15 циклоприсоединения с получением димеров и тримеров изоцианата, то есть полиизоцианатов. Свободные изоцианатные группы являются исключительно реакционно-способными. Чтобы контролировать реакционную способность содержащих изоцианатную группу компонентов, NCO-группы могут быть
20 блокированы с помощью некоторых выбранных органических соединений, что делает изоцианатную группу инертной к соединениям с реакционно-способным водородом при комнатной температуре. При нагревании до повышенных температур, например в интервале приблизительно от 90 до 200°C, блокированные изоцианаты высвобождают
25 блокирующий агент и реагируют по такому же пути, что и исходный неблокированный или свободный изоцианат.

Как правило, соединения, используемые для блокировки изоцианатов, представляют собой органические соединения, которые имеют активный атом
водорода, например летучие спирты, эpsilon-капролактамы или кетоксимные соединения. Неограничивающими примерами подходящих блокирующих соединений
35 являются фенол, крезол, нонилфенол, эpsilon-капролактамы и метилэтилкетоксим.

Как используется в данном описании, NCO в отношении NCO:ОН означает свободный изоцианат материала, содержащего свободный изоцианат, и
блокированные или частично блокированные изоцианатсодержащие материалы после
40 высвобождения блокирующего агента. В некоторых случаях невозможно удалить весь блокирующий агент. В таких ситуациях необходимо использовать больше блокированного изоцианатсодержащего материала, чтобы получить желаемый уровень свободной NCO-группы.

Молекулярная масса изоцианата и изотиоцианата может меняться широко. В
45 альтернативных неограничивающих вариантах осуществления среднечисленная молекулярная масса (M_n) каждого может составлять, по меньшей мере, приблизительно 100 г/моль, или, по меньшей мере, приблизительно 150 г/моль, или менее чем приблизительно 15000 г/моль, или менее чем приблизительно 5000 г/моль. Среднечисленная молекулярная масса может быть определена с помощью таких
50 известных способов, как гелипроникающая хроматография (ГПХ, GPC) с использованием полистирольных стандартов.

Неограничивающими примерами подходящих изоцианатов являются

алифатические, циклоалифатические, ароматические и гетероциклические изоцианаты, их димеры и тримеры и их смеси. Полезными циклоалифатическими изоцианатами являются изоцианаты, в которых одна или несколько изоцианатных групп непосредственно прикреплены к циклоалифатическому кольцу, и циклоалифатические
5 изоцианаты, в которых одна или несколько изоцианатных групп не прикреплены непосредственно к циклоалифатическому кольцу. Полезными ароматическими изоцианатами являются изоцианаты, в которых одна или несколько изоцианатных групп прикреплены непосредственно к ароматическому кольцу, и ароматические
10 изоцианаты, в которых одна или несколько изоцианатных групп не прикреплены непосредственно к ароматическому кольцу. Полезными гетероциклическими изоцианатами являются изоцианаты, в которых одна или несколько изоцианатных групп прикреплены непосредственно к гетероциклическому кольцу, и гетероциклические изоцианаты, в которых одна или несколько изоцианатных групп не
15 прикреплены непосредственно к гетероциклическому кольцу.

Циклоалифатические диизоцианаты являются желательными для использования в настоящем изобретении, так как на них не влияет отрицательно ультрафиолетовое излучение, и они могут давать полиуретаны, имеющие высокие уровни поглощения ударной энергии, что делает их привлекательными для замены стекла и для
20 применения в двухслойном небьющемся стекле. Кроме того, полиуретаны, полученные с циклоалифатическими диизоцианатами, не подвергаются отрицательному воздействию обычных технологических температур. При использовании ароматических полиизоцианатов в целом следует тщательно подходить
25 к выбору материала, который не вызывает окрашивания полиуретана (например, в желтый цвет).

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления алифатические и циклоалифатические диизоцианаты могут содержать приблизительно от 6 до 100
30 атомов углерода, соединенных в линейную цепочку или циклизированных и имеющих две изоцианатные реакционно-способные концевые группы.

Неограничивающими примерами подходящих алифатических изоцианатов являются линейные изоцианаты, такие как этилендиизоцианат, триметилендиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ, HDI),
35 тетраметилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат, октаметилендиизоцианат, нонаметилендиизоцианат, декаметилендиизоцианат, 1,6,11-ундекантриизоцианат, 1,3,6-гексаметилентриизоцианат, бис(изоцианатоэтил)карбонат, бис(изоцианатоэтиловый)эфир.

Другие неограничивающие примеры подходящих алифатических изоцианатов включают разветвленные изоцианаты, такие как триметилгександиизоцианат, триметилгексаметилендиизоцианат (ТМДИ, TMDI), 2,2'-диметилпентандиизоцианат, 2,2,4-триметилгександиизоцианат, 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат, 1,8-
40 диизоцианато-4-(изоцианатометил)октан, 2,5,7-триметил-1,8-диизоцианато-5-(изоцианатометил)октан, 2-изоцианатопропил-2,6-диизоцианатогексаноат, метиловый эфир лизиндиизоцианата и метиловый эфир лизинтриизоцианата.

Неограничивающими примерами подходящих циклоалифатических изоцианатов являются двухъядерные соединения, связанные мостиком с помощью
50 изопропилиденовой группы или алкиленовой группы из 1-3 атомов углерода. Неограничивающими примерами подходящих циклоалифатических изоцианатов являются 1,1'-метилен-бис(4-изоцианатоциклогексан) или 4,4'-метилен-бис(циклогексализоцианат) (например, DESMODUR W, коммерческий продукт

фирмы Bayer Corp., Pittsburgh, Pennsylvania), 4,4'-изопропилиден-бис(циклогексизоцианат), 1,4-циклогексилдиизоцианат (ЦГДИ, CHDI), 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат, 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексизоцианат (разветвленный изоцианат, также известный как изофорондиизоцианат или ИФДИ (IPDI)), который является коммерческим продуктом фирмы Arco Chemical Co., Newtown Square, Pennsylvania, и метатетраметилксилилендиизоцианат (разветвленный изоцианат, также известный как 1,3-бис(1-изоцианато-1-метилэтил)бензол, который является коммерческим продуктом фирмы Cytec Industries Inc., West Patterson, New Jersey, под торговым названием TMXDI® (Meta) Aliphatic Isocyanate), а также их смеси.

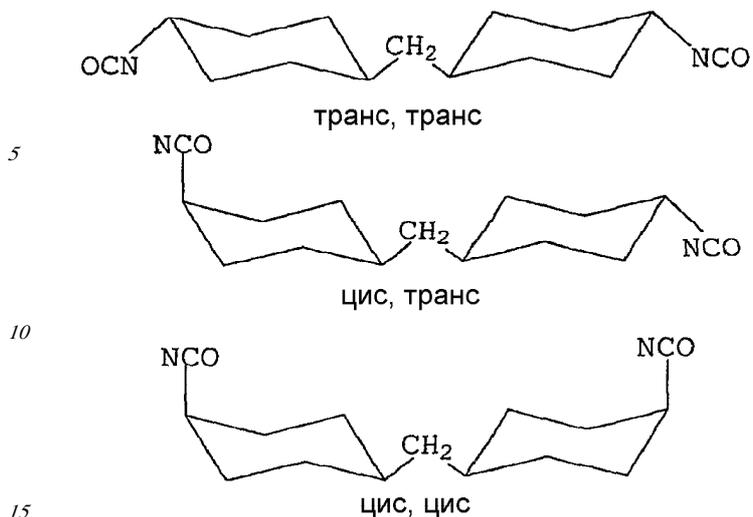
Другие полезные двухъядерные циклоалифатические диизоцианаты включают изоцианаты, образованные через алкиленовую группу из 1-3 атомов углерода включительно, и которые могут быть замещены нитрогруппой, хлором, алкилом, алкоксигруппой и другими группами, которые не реагируют с гидроксильными группами (или с активным водородом), при условии, что они не расположены так, чтобы превратить изоцианатную группу в неактивную группу. Кроме того, могут быть использованы гидрированные ароматические диизоцианаты, такие как гидрированный толуолдиизоцианат. Также могут быть использованы двухъядерные диизоцианаты, в которых одно кольцо является насыщенным, а другое ненасыщенным, которые получены частичным гидрированием ароматических диизоцианатов, таких как дифенилметандиизоцианат, дифенилпропилидендиизоцианат и дифенилендиизоцианат.

Также могут быть использованы смеси циклоалифатических диизоцианатов с алифатическими диизоцианатами и/или ароматическими диизоцианатами. Например, можно использовать 4,4'-метилден-бис(циклогексизоцианат) с промышленными смесями изомеров толуолдиизоцианата или мета-фенилендиизоцианата.

Могут быть использованы тиоизоцианаты, соответствующие приведенным выше диизоцианатам, а также смешанные соединения, содержащие как изоцианатную, так и тиоизоцианатную группу.

Неограничивающими примерами подходящих изоцианатов могут быть, но без ограничения ими, DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (тример гексаметилендиизоцианата), DESMODUR N 3400 (60% димера гексаметилендиизоцианата и 40% тримера гексаметилендиизоцианата), которые являются коммерческими продуктами фирмы Bayer Corp.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения изоцианат может представлять собой 1,1'-метилден-бис(4-изоцианатоциклогексан) (также известный как 4,4'-метилден-бис(циклогексизоцианат) и его изомерные смеси. Используемое в данном случае определение «изомерные смеси» относится к смеси цис-цис, транс-транс и цис-транс изомеров изоцианата. Неограничивающими примерами изомерных смесей, приемлемых для применения в настоящем изобретении, могут быть транс-транс изомер 4,4'-метилден-бис(циклогексизоцианата), далее называемый «ПИЦМ» (PICM) (пара-изоцианатоциклогексилметан), цис-транс изомер ПИЦМ, цис-цис изомер ПИЦМ и их смеси. Три подходящих для применения в настоящем изобретении изомера 4,4'-метилден-бис(циклогексизоцианата) (также известного как 1,1'-метилден-бис(4-изоцианатоциклогексан)) представлены ниже.



В некоторых неограничивающих вариантах изобретения ПИЦМ, используемый в настоящем изобретении, может быть получен фосгенированием 4,4'-метилена-бис(циклогексиламина) (ПАЦМ, РАСМ) по методикам, хорошо известным в данной области техники, например по методикам, описанным в патентах США №2644007 и №2680127, которые включены в данное описание в качестве ссылки. Смеси изомеров ПАЦМ при фосгенировании могут давать ПИЦМ в жидкой фазе, частично в жидкой фазе или в твердой фазе при комнатной температуре. Смеси изомеров ПАЦМ могут быть получены путем гидрирования метиленадианилина и/или путем дробной кристаллизации смеси изомеров ПАЦМ в присутствии воды и таких спиртов, как метанол и этанол.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения изомерная смесь может содержать приблизительно от 10 до 100% масс. транс-транс изомера 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата) (ПИЦМ), или приблизительно от 30 до 100% масс., или приблизительно от 50 до 100% масс., или приблизительно от 75 до 100% масс. В других неограничивающих вариантах изобретения циклоалифатический изоцианат может состоять по существу из транс-транс изомера 1,1'-метилена-бис(4-изоцианатоциклогексана) (также известного как 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианат)), например, по меньшей мере, приблизительно из 80% масс. транс-транс изомера 1,1'-метилена-бис(4-изоцианатоциклогексана), или, по меньшей мере, приблизительно из 90% масс. транс-транс изомера 1,1'-метилена-бис(4-изоцианатоциклогексана), или, по меньшей мере, приблизительно из 95% масс. транс-транс изомера 1,1'-метилена-бис(4-изоцианатоциклогексана), и в других неограничивающих вариантах осуществления содержит приблизительно 100% масс. транс-транс изомера 1,1'-метилена-бис(4-изоцианатоциклогексана).

Неограничивающими примерами подходящих полиизоцианатов для применения в настоящем изобретении являются полиизоцианаты и полиизотиоцианаты, имеющие основные мостики, такие как уретановые мостики (-NH-C(O)-O-), тиоуретановые мостики (-NH-C(O)-S-), тиокарбаматные мостики (-NH-C(S)-O-), дитиоуретановые мостики (-NH-C(S)-S-), полиамидные мостики и их комбинации.

Другие неограничивающие примеры подходящих полиизоцианатов включают этиленненасыщенные полиизоцианаты и полиизотиоцианаты; алициклические полиизоцианаты и полиизотиоцианаты; ароматические полиизоцианаты и полиизотиоцианаты, где изоцианатные группы не связаны непосредственно с ароматическим кольцом, например α,α' -ксилилендиизоцианат; ароматические

полиизоцианаты и полиизотиоцианаты, где изоцианатные группы связаны непосредственно с ароматическим кольцом, например бензолдиизоцианат; алифатические полиизоцианаты и полиизотиоцианаты, содержащие сульфидные мостики; ароматические полиизоцианаты и полиизотиоцианаты, содержащие сульфидные или дисульфидные мостики; ароматические полиизоцианаты и полиизотиоцианаты, содержащие сульфоновые мостики; полиизоцианаты и полиизотиоцианаты типа сульфонового эфира, например сложный эфир 4-метил-3-изоцианатобензолсульфонил-4'-изоцианатофенола; ароматические полиизоцианаты и полиизотиоцианаты сульфонамидного типа; серосодержащие гетероциклические полиизоцианаты и полиизотиоцианаты, например тиофен-2,5-диизоцианат; галогенированные, алкилированные, алкоксилированные, нитрованные, модифицированные карбодиимидом, модифицированные мочевиной и модифицированные биуретом производные изоцианатов; и димеризованные и тримеризованные продукты изоцианатов.

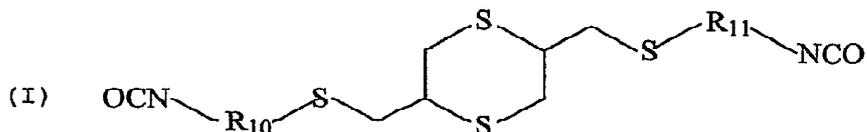
Неограничивающими примерами подходящих этиленненасыщенных полиизоцианатов являются бутендиизоцианат и 1,3-бутадиен-1,4-диизоцианат. Неограничивающими примерами подходящих алициклических полиизоцианатов являются изофорондиизоцианат, циклогександиизоцианат, метилциклогександиизоцианат, бис(изоцианатометил)циклогексан, бис(изоцианатоциклогексил)-метан, бис(изоцианатоциклогексил)-2,2-пропан, бис(изоцианатоциклогексил)-1,2-этан, 2-изоцианатометил-3-(3-изоцианатопропил)-5-изоцианатометилбицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-3-(3-изоцианатопропил)-6-изоцианатометилбицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-2-(3-изоцианатопропил)-5-изоцианатометилбицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-2-(3-изоцианатопропил)-6-изоцианатометилбицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-3-(3-изоцианатопропил)-6-(2-изоцианатоэтил)-бицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-2-(3-изоцианатопропил)-5-(2-изоцианатоэтил)бицикло[2.2.1]гептан и 2-изоцианатометил-2-(3-изоцианатопропил)-6-(2-изоцианатоэтил)-бицикло[2.2.1]гептан.

Неограничивающими примерами подходящих ароматических полиизоцианатов, где изоцианатные группы не связаны непосредственно с ароматическим кольцом, являются α, α' -ксилондиизоцианат, бис(изоцианатоэтил)бензол, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилксилондиизоцианат, 1,3-бис(1-изоцианато-1-метилэтил)бензол, бис(изоцианатобутил)бензол, бис(изоцианатометил)-нафталин, бис(изоцианатометил)дифениловый эфир, бис(изоцианатоэтил)фталат, мезитилентриизоцианат и 2,5-ди(изоцианатометил)фуран.

Неограничивающими примерами подходящих ароматических полиизоцианатов, имеющих изоцианатные группы, связанные непосредственно с ароматическим кольцом, являются фенилендиизоцианат, этилфенилендиизоцианат, изопропилфенилендиизоцианат, диметилфенилендиизоцианат, диэтилфенилендиизоцианат, диизопропилфенилендиизоцианат, триметилбензолтриизоцианат, бензолдиизоцианат, бензолтриизоцианат, нафталиндиизоцианат, метилнафталиндиизоцианат, бифенилдиизоцианат, орто-толуидиндиизоцианат, орто-толилидиндиизоцианат, орто-толилендиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, бис(3-метил-4-изоцианатофенил)метан, бис(изоцианатофенил)этилен, 3,3'-диметоксибифенил-4,4'-диизоцианат, трифенилметантриизоцианат, полимерный 4,4'-дифенилметандиизоцианат, нафталинтриизоцианат, дифенилметан-2,4,4'-триизоцианат, 4-метилдифенилметан-3,5,2',4',6'-пентаизоцианат, диизоцианат дифенилового эфира,

бис(изоцианатофенилэфир)этиленгликоль, бис(изоцианатофенилэфир)-1,3-пропиленгликоль, бензофенондиизоцианат, карбазолдиизоцианат, этилкарбазолдиизоцианат и дихлоркарбазолдиизоцианат.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления могут быть использованы серосодержащие изоцианаты следующей общей формулы (I):



где R_{10} и R_{11} , каждый, независимо друг от друга, представляет C_1 - C_3 -алкил.

Неограничивающими примерами подходящих алифатических полиизоцианатов, содержащих сульфидные мостики, являются тиодиэтилдиизоцианат, тиодипропилдиизоцианат, дитиодигексилдиизоцианат, диметилсульфондиизоцианат, дитиодиметилдиизоцианат, дитиодиэтилдиизоцианат, дитиодипропилдиизоцианат и дициклогексилсульфид-4,4'-диизоцианат. Неограничивающими примерами подходящих ароматических полиизоцианатов, содержащих сульфидные или дисульфидные мостики, являются, но не ограничиваются ими, дифенилсульфид-2,4'-диизоцианат, дифенилсульфид-4,4'-диизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-диизоцианатодибензилтиоэфир, бис(4-изоцианатометилбензол)-сульфид, дифенилдисульфид-4,4'-диизоцианат, 2,2'-диметилдифенилдисульфид-5,5'-диизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдисульфид-5,5'-диизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдисульфид-6,6'-диизоцианат, 4,4'-диметилдифенилдисульфид-5,5'-диизоцианат, 3,3'-диметоксидифенилдисульфид-4,4'-диизоцианат и 4,4'-диметоксидифенилдисульфид-3,3'-диизоцианат.

Неограничивающими примерами подходящих ароматических полиизоцианатов, содержащих сульфоновые мостики, являются дифенилсульфон-4,4'-диизоцианат, дифенилсульфон-3,3'-диизоцианат, бензидинсульфон-4,4'-диизоцианат, дифенилметансульфон-4,4'-диизоцианат, 4-метилдифенилметансульфон-2,4'-диизоцианат, 4,4'-диметоксидифенилсульфон-3,3'-диизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-диизоцианатодибензилсульфон, 4,4'-диметилдифенилсульфон-3,3'-диизоцианат, 4,4'-дитрет-бутилдифенилсульфон-3,3'-диизоцианат и 4,4'-дихлордифенилсульфон-3,3'-диизоцианат.

Неограничивающими примерами ароматических полиизоцианатов сульфонамидного типа являются 4-метил-3-изоцианатобензолсульфониланилид-3'-метил-4'-изоцианат, дибензолсульфонилэтилендиамин-4,4'-диизоцианат, 4,4'-метоксибензолсульфонилэтилендиамин-3,3'-диизоцианат и 4-метил-3-изоцианатобензолсульфониланилид-4-этил-3'-изоцианат.

Неограничивающими примерами подходящих изотиоцианатов являются циклогександиизотиоцианаты; ароматические изотиоцианаты, где изотиоцианатная(ые) группа(ы) не связана(ы) непосредственно с ароматическим кольцом; ароматические изотиоцианаты, где изотиоцианатная(ые) группа(ы) связана(ы) непосредственно с ароматическим кольцом; гетероциклические изотиоцианаты; карбонилполиизотиоцианаты; алифатические полиизотиоцианаты, содержащие сульфидные мостики, а также их смеси.

Другими неограничивающими примерами подходящих изотиоцианатов являются ароматические полиизотиоцианаты, где изотиоцианатные группы связаны непосредственно с ароматическим кольцом, такие как фенилендиизотиоцианат; гетероциклические полиизотиоцианаты, такие как 2,4,6-триизотиоцианато-1,3,5-

триазин и тиофен-2,5-диизотиоцианат; карбонилполиизотиоцианаты; алифатические полиизотиоцианаты, содержащие сульфидные мостики, такие как тио-бис(3-изотиоцианатопропан); ароматические полиизотиоцианаты, содержащие атомы серы, помимо атомов серы изотиоцианатных групп; галогенированные, алкилированные, алкоксилированные, нитрованные, модифицированные карбодимидом, модифицированные мочевиной и модифицированные биуретом производные таких полиизотиоцианатов; и димеризованные и тримеризованные продукты таких изотиоцианатов.

Неограничивающими примерами подходящих алифатических полиизотиоцианатов являются 1,2-диизотиоцианатоэтан, 1,3-диизотиоцианатопропан, 1,4-диизотиоцианатобутан и 1,6-диизотиоцианатогексан. Неограничивающими примерами ароматических полиизотиоцианатов, содержащих изотиоцианатные группы, связанные непосредственно с ароматическим кольцом, являются 1,2-диизотиоцианатобензол, 1,3-диизотиоцианатобензол, 1,4-диизотиоцианатобензол, 2,4-диизотиоцианатотолуол, 2,5-диизотиоцианато-м-ксилол, 4,4'-диизотиоцианато-1,1'-бифенил, 1,1'-метилен-бис(4-изотиоцианатобензол), 1,1'-метилен-бис(4-изотиоцианато-2-метилбензол), 1,1'-метилен-бис(4-изотиоцианато-3-метилбензол), 1,1'-(1,2-этандинил)бис(4-изотиоцианатобензол), 4,4'-диизотиоцианатобензофенон, 4,4'-диизотиоцианато-3,3'-диметилбензофенон, бензанилид-3,4'-диизотиоцианат, дифенилэфир-4,4'-диизотиоцианат и дифениламин-4,4'-диизотиоцианат.

Неограничивающими примерами подходящих карбонилизотиоцианатов являются гександиоилдиизотиоцианат, нонандиоилдиизотиоцианат, диизотиоцианат угольной кислоты, 1,3-бензолдикарбонилдиизотиоцианат, 1,4-бензолдикарбонилдиизотиоцианат и (2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбонилдиизотиоцианат. Неограничивающими примерами подходящих ароматических полиизотиоцианатов, содержащих атомы серы помимо атомов серы изотиоцианатных групп, являются 1-изотиоцианато-4-[(2-изотиоцианато)сульфонил]бензол, тио-бис(4-изотиоцианатобензол), сульфонила-бис(4-изотиоцианатобензол), сульфонила-бис(4-изотиоцианатобензол), дитио-бис(4-изотиоцианатобензол), 4-изотиоцианато-1-[(4-изотиоцианатофенил)сульфонил]-2-метоксибензол, фениловый эфир 4-метил-3-изотиоцианатобензолсульфонил-4'-изотиоцианата и 4-метил-3-изотиоцианатобензолсульфониланилид-3'-метил-4'-изотиоцианат.

Другие неограничивающие примеры изоцианатов, имеющих изоцианатные и изотиоцианатные группы, представляют собой материалы, содержащие алифатические, алициклические, ароматические или гетероциклические группы и которые необязательно могут содержать атомы серы помимо атомов серы изотиоцианатных групп. Неограничивающими примерами таких материалов являются 1-изоцианато-3-изотиоцианатопропан, 1-изоцианато-5-изотиоцианатопентан, 1-изоцианато-6-изотиоцианатогексан, изоцианатокарбонилизотиоцианат, 1-изоцианато-4-изотиоцианатоциклогексан, 1-изоцианато-4-изотиоцианатобензол, 4-метил-3-изоцианато-1-изотиоцианатобензол, 2-изоцианато-4,6-диизотиоцианато-1,3,5-триазин, 4-изоцианато-4'-изотиоцианатодифенилсульфид и 2-изоцианато-2'-изотиоцианатодиэтилдисульфид.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления изоцианат содержит, по меньшей мере, один триизоцианат или, по меньшей мере, один тример полиизоцианата. Неограничивающими примерами таких изоцианатов являются ароматические триизоцианаты, такие как трис(4-изоцианатофенил)метан (DESMODUR R), 1,3,5-трис(3-изоцианато-4-метилфенил)-2,3,6-триоксогексагидро-1,3,5-

триазин (DESMODUR IL); аддукты ароматических диизоцианатов, такие как аддукт 2,4-толилендиизоцианата (ТДИ, TDI, 2,4-диизоцианатотолуол) и триметилпропана (DESMODUR L); и алифатические триизоцианаты, такие как N-изоцианатогексиламинокарбонил-N,N'-бис(изоцианатогексил)мочевина (DESMODUR N), 2,4,6-триоксо-1,3,5-трис(6-изоцианатогексил)гексагидро-1,3,5-триазин (DESMODUR N3390), 2,4,6-триоксо-1,3,5-трис(5-изоцианато-1,3,3-триметилциклогексилметил)гексагидро-1,3,5-триазин (DESMODUR Z4379) и 4-(изоцианатометил)-1,8-октандиизоцианат. Приведенные выше продукты DESMODUR являются коммерческими продуктами Bayer Corp. Также могут быть использованы биурет гександиизоцианата, полимерный метандиизоцианат и полимерный изофорондиизоцианат, тримеры гексаметилендиизоцианата, изофорондиизоцианата и тетраметилсилилендиизоцианата.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиизоцианат, используемый в качестве предшественника для получения предполимера полиуретанполиола, представляет собой циклоалифатическое соединение, такое как двухъядерное соединение, связанное мостиком с помощью изопропилиденовой группы или алкиленовой группы из 1-3 атомов углерода.

Реакционные компоненты для приготовления полиуретана Группы А также включают приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы. Как обсуждалось выше, разветвленный полиол может повышать свободный объем внутри полимерной матрицы, чтобы обеспечить пространство для движения или вращения молекул при ударе.

Используемое в данном случае определение «полиол» включает соединения, мономеры, олигомеры и полимеры, содержащие, по меньшей мере, две гидроксильные группы (например, диолы) или, по меньшей мере, три гидроксильные группы (например, триолы), более высокофункциональные полиолы и их смеси. Приемлемые полиолы способны образовывать ковалентные связи с реакционно-способными группами, такими как изоцианатная функциональная группа.

Неограничивающими примерами подходящих полиолов являются алифатические, циклоалифатические, ароматические, гетероциклические, олигомерные и полимерные полиолы и их смеси. В некоторых вариантах осуществления, например в случае прозрачных изделий или окон, подвергающихся воздействию солнечного света, могут быть использованы алифатические или циклоалифатические полиолы.

Число атомов углерода в полиоле, описанном выше для Группы А, может находиться в интервале от 4 до 18, или от 4 до 12, или от 4 до 10, или от 4 до 8, или от 4 до 6 атомов углерода. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения один или несколько атомов углерода в полиоле могут быть замещены одним или несколькими гетероатомами, такими как N, S или O.

Как обсуждалось выше, разветвленный полиол, который может быть использован в качестве реакционного продукта для получения полиуретана Группы А, содержит от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы.

Неограничивающими примерами трифункциональных, тетрафункциональных и более высоких полиолов для использования в качестве разветвленных полиолов являются алканполиолы с разветвленной цепочкой, такие как глицерин, тетраметилолметан, триметилолэтан (например, 1,1,1-триметилолэтан), триметилпропан (ТМП, TMP) (например, 1,1,1-триметилпропан), эритрит, пентаэритрит, дипентаэритрит, трипентаэритрит, сорбитан, их алкоксилированные производные (описанные ниже), а

также их смеси.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может представлять собой циклоалканполиол, например триметилен-бис(1,3,5-циклогексантриол).

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может представлять собой ароматический полиол, например триметилен-бис(1,3,5-бензолтриол).

Другие неограничивающие примеры подходящих полиолов включают упомянутые выше полиолы, которые могут представлять собой алкоксилированные производные, например этоксилированные, пропоксилированные и бутоксилированные производные. В альтернативных неограничивающих вариантах осуществления следующие полиолы могут быть алкоксилированы с помощью 1-10 алкоксигрупп: глицерин, триметилолэтан, триметилолпропан, бензолтриол, циклогексантриол, эритрит, пентаэритрит, сорбит, маннит, сорбитан, дипентаэритрит и трипентаэритрит. В альтернативных неограничивающих вариантах осуществления алкоксилированные, этоксилированные и пропоксилированные полиолы и их смеси могут быть использованы отдельно или в комбинации с неалкоксилированными, неэтоксилированными и непропоксилированными полиолами, содержащими, по меньшей мере, три гидроксильные группы, и их смесями. Число алкоксигрупп может составлять от 1 до 10, или от 2 до 8, или любое целесообразное число между 1 и 10. В неограничивающем варианте осуществления алкоксигруппа может быть этоксигруппой и число этоксигрупп может составлять от 1 до 5 единиц. В другом неограничивающем варианте изобретения полиол может представлять собой триметилолпропан, содержащий до 2 этоксигрупп. Неограничивающими примерами подходящих алкоксилированных полиолов являются этоксилированный триметилолпропан, пропоксилированный триметилолпропан, этоксилированный триметилолэтан и их смеси.

Могут быть использованы смеси любых из приведенных выше полиолов.

В некоторых вариантах изобретения полиуретаны настоящего изобретения могут представлять собой термопластики, например полиуретаны, имеющие молекулярную массу на поперечную сшивку, по меньшей мере, приблизительно 6000 г/моль.

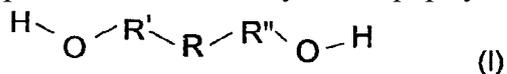
В некоторых неограничивающих вариантах изобретения разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода, может иметь среднечисленную молекулярную массу приблизительно от 100 до 500 г/моль. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может иметь среднечисленную молекулярную массу менее чем приблизительно 450 г/моль. В других неограничивающих вариантах изобретения полиол может иметь среднечисленную молекулярную массу менее чем приблизительно 200 г/моль.

Реакционные компоненты для получения полиуретана Группы А также содержат приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, или приблизительно от 2 до 14 атомов углерода, или от 2 до 10 атомов углерода, или от 2 до 6 атомов углерода. В некоторых неограничивающих вариантах один или несколько атомов углерода в диоле могут быть замещены одним или несколькими гетероатомами, такими как N, S или O.

Неограничивающими примерами подходящих диолов являются линейные алкандиолы, такие как этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль; 1,2-этандиол; пропандиолы, такие как 1,2-пропандиол и 1,3-пропандиол; бутандиолы, такие как 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол и 1,4-бутандиол;

пентандиолы, такие как 1,5-пентандиол, 1,3-пентандиол и 2,4-пентандиол; гександиолы, такие как 1,6-гександиол и 2,5-гександиол; гептандиолы, такие как 2,4-гептандиол; октандиолы, такие как 1,8-октандиол; нонандиолы, такие как 1,9-нонандиол; декандиолы, такие как 1,10-декандиол; додекандиолы, такие как 1,12-додекандиол; октадекандиолы, такие как 1,18-октадекандиол; сорбит, маннит и их смеси. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления диол представляет собой пропандиол, такой как 1,2-пропандиол и 1,3-пропандиол, или бутандиол, такой как 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол и 1,4-бутандиол. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения один или несколько атомов углерода в полиоле могут быть замещены одним или несколькими гетероатомами, такими как N, S или O; например, сульфонируемые полиолы, такие как дитиооктанбисдиол, тиодиэтанол, такой как 2,2-тиодиэтанол или 3,6-дитиа-1,2-октандиол.

Другие неограничивающие примеры подходящих диолов включают диолы, представленные следующей формулой:



где R представляет собой C₀-C₁₈-двухвалентный линейный или разветвленный, алифатический, циклоалифатический, ароматический, гетероциклический или олигомерный насыщенный алкиленовый радикал или их смеси; C₂-C₁₈-двухвалентный органический радикал, содержащий, по меньшей мере, один элемент, выбранный из группы, включающей атом серы, кислорода и кремния, помимо атомов углерода и водорода; C₅-C₁₈-двухвалентный насыщенный циклоалкиленовый радикал; или C₅-C₁₈-двухвалентный насыщенный гетероциклоалкиленовый радикал; и R' и R'' могут присутствовать или отсутствовать и, если они присутствуют, то каждый независимо друг от друга представляет собой C₁-C₁₈-двухвалентный линейный или разветвленный, алифатический, циклоалифатический, ароматический, гетероциклический, полимерный или олигомерный насыщенный алкиленовый радикал или их смеси.

Другими неограничивающими примерами подходящих диолов являются разветвленные алкандиолы, такие как пропиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, неопентилгликоль, 2-метилбутандиол, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол, 2-метил-1,3-пентандиол, 2-этил-1,3-гександиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, дибутил-1,3-пропандиол, полиалкиленгликоли, такие как полиэтиленгликоли и их смеси.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол может представлять собой циклоалкандиол, такой как циклопентандиол, 1,4-циклогександиол; циклогександиметанолы (ЦГДМ, CHDM), такие как 1,4-циклогександиметанол, циклододекандиол, 4,4'-изопропилиденбисциклогексанол, гидроксипропилциклогексанол, циклогександиэтанол, 1,2-бис(гидроксиметил)циклогексан, 1,2-бис(гидроксиэтил)циклогексан, 4,4'-изопропилиденбисциклогексанол, бис(4-гидроксициклогексанол)-метан и их смеси.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления диол может представлять собой ароматический диол, такой как дигидроксibenзол, 1,4-бензолдиметанол, ксилолгликоль, гидроксibenзиловый спирт и дигидрокситолуол; бисфенолы, такие как 4,4'-изопропилидендифенол, 4,4'-оксибисфенол, 4,4'-дигидроксibenзофенон, 4,4'-тиобисфенол, фенолфталеин, бис(4-гидроксифенил)метан, 4,4'-(1,2-этендиол)бисфенол и 4,4'-сульфонилбисфенол; галогенированные бисфенолы, такие как 4,4'-изопропилиденбис(2,6-дибромфенол), 4,4'-изопропилиденбис(2,6-

дихлорфенол) и 4,4'-изопропилиденбис(2,3,5,6-тетрахлорфенол); алкоксилированные бисфенолы, которые могут иметь, например, этокси-, пропокси-, α -бутокси- и β -бутоксигруппы; и бисциклогексанолы, которые могут быть получены путем гидрирования соответствующих бисфенолов, таких как 4,4'-
 5 изопропилиденбисциклогексанол, 4,4'-оксибисциклогексанол, 4,4'-тиобисциклогексанол и бис(4-гидроксициклогексанол)метан, продукт алкоксилирования 1 моля 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (то есть бисфенола-А) и 2 молей пропиленоксида; гидроксиалкилтерефталаты, такие как мета- или пара-бис(2-
 10 гидроксипропил)терефталат, бис(гидроксипропил)гидрохинон и их смеси.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол может представлять собой гетероциклический диол, например дигидроксипиперидин, такой как 1,4-бис(гидроксипропил)пиперазин.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол может представлять собой амид или алканамид (такой как этандиамид (оксамид)), например N,N'-бис(2-гидроксипропил)-оксамид.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол может представлять собой диол пропионата, например 2,2-диметил-3-гидроксипропил-2,2-диметил-3-гидроксипропионат.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол может представлять собой диол гидантоина, такой как бисгидроксипропилгидантоин.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол может представлять собой диол фталата, такой как мета- или пара-бис(2-гидроксипропил)терефталат.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол может представлять собой диол гидрохинона, такой как дигидроксиэтилгидрохинон.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол может представлять собой диол изоцианурата, такой как дигидроксиэтилизоцианурат.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления диол для применения в настоящем изобретении может представлять собой SH-содержащий материал, такой как политиолы, имеющие, по меньшей мере, три тиольные группы и от 4 до 18 атомов углерода. Неограничивающими примерами подходящих политиолов могут быть, но без ограничения ими, алифатические политиолы, циклоалифатические политиолы, ароматические политиолы, гетероциклические политиолы, полимерные политиолы, олигомерные политиолы и их смеси. Содержащий серу и содержащий активный атом водорода материал может иметь мостики, в том числе, но без ограничения ими, простые эфирные мостики (-O-), сульфидные мостики (-S-), полисульфидные мостики (-S_x-, где x имеет значение, по меньшей мере, 2, или от 2 до 4) и комбинации таких мостиков. Используемые в данном случае определения «тиол», «тиольная группа», «меркапто» или «меркаптогруппа» относятся к -SH-группе, которая способна образовывать тиоуретановый мостик (то есть

-NH-C(O)-S-) с изоцианатной группой или дитиоуретановый мостик (то есть -NH-C(S)-S-) с изотиоцианатной группой.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления компоненты полиуретана по существу не включают SH-содержащие материалы, то есть содержат менее чем приблизительно 5% масс. SH-содержащего материала, в других неограничивающих вариантах они содержат менее чем приблизительно 2% масс. SH-содержащих материалов, и в других неограничивающих вариантах SH-содержащие материалы отсутствуют.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения диол, содержащий от 4

до 18 атомов углерода, может иметь среднечисленную молекулярную массу приблизительно от 200 до 10000 г/моль, или менее чем приблизительно 500 г/моль, или менее чем приблизительно 200 г/моль.

Могут быть использованы смеси любых из приведенных выше диолов.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения реакционные компоненты для получения полиуретана Группы А могут дополнительно включать один или несколько неразветвленных триолов и/или один или несколько неразветвленных более высокофункциональных полиолов.

Неограничивающими примерами подходящих неразветвленных триолов и неразветвленных более высокофункциональных полиолов, являются алифатические, циклоалифатические, ароматические, гетероциклические, олигомерные и полимерные полиолы, а также их смеси.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может представлять собой циклоалканполиол, такой как циклогексантриол (например, 1,3,5-циклогексантриол).

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может представлять собой ароматический полиол, такой как бензолтриол (например, 1,2,3-бензолтриол, 1,2,4-бензолтриол и 1,3,5-бензолтриол) и фенолфталеин.

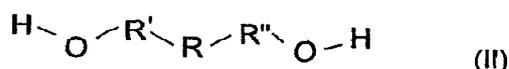
В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может представлять собой полиол изоцианурата, такой как трис(гидроксиэтил)изоцианурат.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения реакционные компоненты для получения полиуретана Группы А дополнительно могут включать один или несколько разветвленных или неразветвленных полиолов (диолов, триолов и/или более высокофункциональных полиолов), содержащих более 18 атомов углерода.

Неограничивающими примерами подходящих полиолов, содержащих более 18 атомов углерода, являются линейные или разветвленные алифатические полиолы, циклоалифатические полиолы, ароматические полиолы, гетероциклические полиолы, олигомерные полиолы, полимерные полиолы и их смеси.

Неограничивающими примерами подходящих линейных или разветвленных алифатических полиолов, содержащих более 18 атомов углерода, являются 1,18-эйкозандиол и 1,24-тетракозандиол.

Другими неограничивающими примерами подходящих полиолов, содержащих больше 18 атомов углерода, являются полиолы, представленные следующей формулой:



где R представляет собой C₀-C₃₀-двухвалентный линейный или разветвленный, алифатический, циклоалифатический, ароматический, гетероциклический или олигомерный насыщенный алкиленовый радикал или их смеси; C₂-C₃₀-двухвалентный органический радикал, содержащий, по меньшей мере, один элемент, выбранный из группы, включающей атом серы, кислорода и кремния, помимо атомов углерода и водорода; C₅-C₃₀-двухвалентный насыщенный циклоалкиленовый радикал; или C₅-C₃₀-двухвалентный насыщенный гетероциклоалкиленовый радикал; и R' и R'' могут присутствовать или отсутствовать и, если они присутствуют, то каждый независимо представляет собой C₁-C₃₀-двухвалентный линейный или разветвленный, алифатический, циклоалифатический, ароматический, гетероциклический, полимерный или олигомерный насыщенный алкиленовый радикал или их смеси.

Неограничивающими примерами подходящих циклоалифатических полиолов, содержащих более чем 18 атомов углерода, являются бисциклогексанолы, содержащие

более чем 18 атомов углерода, которые могут быть получены путем гидрирования соответствующих бисфенолов.

Неограничивающими примерами подходящих ароматических полиолов, содержащих более 18 атомов углерода, являются бисфенолы, алкоксилированные бисфенолы, такие как алкоксилированный 4,4'-изопропилидендифенол, который может содержать от 3 до 70 алкоксигрупп.

Другие неограничивающие примеры подходящих олигомерных или полимерных полиолов, имеющих более 18 атомов углерода, включают высшие полиалкиленгликоли, такие как полиэтиленгликоли, имеющие среднечисленные молекулярные массы в интервале приблизительно от 200 до 2000 г/моль, а также их смеси.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиол для применения в настоящем изобретении может представлять собой SH-содержащий материал, такой как политиолы, содержащие, по меньшей мере, две тиольные группы или, по меньшей мере, три тиольные группы, и, по меньшей мере, 18 атомов углерода.

Неограничивающими примерами подходящих политиолов могут быть, но не ограничиваются только ими, алифатические политиолы, циклоалифатические политиолы, ароматические политиолы, гетероциклические политиолы, полимерные политиолы, олигомерные политиолы, а также их смеси. Содержащий серу и содержащий активный атом водорода материал может иметь мостики, в том числе, но без ограничения ими, простые эфирные мостики (-O-), сульфидные мостики (-S-), полисульфидные мостики (-S_x-), где x имеет значение, по меньшей мере, 2, или от 2 до 4) и комбинации таких мостиков. Используемые в данном случае определения «тиол», «тиольная группа», «меркапто» или «меркаптогруппа» относятся к SH-группе, которая способна образовывать тиоуретановый мостик (то есть -NH-C(O)-S-) с изоцианатной группой или дитиоуретановый мостик (то есть -NH-C(S)-S-) с изотиоцианатной группой.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления компоненты полиуретана по существу не включают SH-содержащий материал, то есть содержат менее чем приблизительно 5% масс. SH-содержащего материала, в других неограничивающих вариантах они содержат менее чем приблизительно 2% масс. SH-содержащих материалов, и в других неограничивающих вариантах SH-содержащие материалы отсутствуют.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиол, содержащий, по меньшей мере, 18 атомов углерода, может иметь среднечисленную молекулярную массу приблизительно от 200 до 5000 г/моль, или приблизительно от 200 до 4000 г/моль, или, по меньшей мере, приблизительно 200 г/моль, или, по меньшей мере, приблизительно 400 г/моль, или, по меньшей мере, приблизительно 1000 г/моль, или, по меньшей мере, приблизительно 2000 г/моль. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может иметь среднечисленную молекулярную массу менее чем приблизительно 5000 г/моль, или менее чем приблизительно 4000 г/моль, или менее чем приблизительно 3000 г/моль, или менее чем приблизительно 2000 г/моль, или менее чем приблизительно 1000 г/моль, или менее чем приблизительно 500 г/моль.

Могут быть использованы смеси любых из приведенных выше полиолов. Например, полиол может включать триметилпропан и диол может включать бутандиол и/или пентандиол.

Как обсуждалось выше, количество разветвленного полиола, используемого для

получения полиуретана Группы А, составляет приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения количество разветвленного полиола, используемого для получения полиуретана, составляет приблизительно от 0,3 до 0,9 эквивалента. В других неограничивающих вариантах изобретения количество разветвленного полиола, используемого для получения полиуретана, составляет приблизительно 0,3 эквивалента.

Как обсуждалось выше, количество диола, используемого для получения полиуретана Группы А, составляет приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения количество диола, используемого для получения полиуретана, составляет приблизительно от 0,3 до 0,9 эквивалента. В других неограничивающих вариантах изобретения количество диола, используемого для получения полиуретана, составляет приблизительно 0,3 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретанов Группы А реакционные компоненты содержат приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, и приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода на 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата, где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C в течение, по меньшей мере, приблизительно 10 минут.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления изобретения полиуретан содержит продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата); приблизительно от 0,3 до 0,5 эквивалента триметилпропана; и приблизительно от 0,3 до 0,7 эквивалента бутандиола или пентандиола, или приблизительно 0,7 эквивалента бутандиола или пентандиола; где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы А, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата); приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана; и приблизительно 0,7 эквивалента 1,10-додекандиола; где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы А, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата); приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана; и приблизительно 0,7 эквивалента 1,5-пентандиола; где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы А, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата); приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана; и приблизительно 0,7

эквивалента 1,4-бутандиола; где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

5 В другом варианте осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы А, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексидиизоцианата); приблизительно 0,4 эквивалента триметилпропана; и приблизительно 0,6 эквивалента 1,18-октадекандиола; где компоненты реакции выдерживают при
10 температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

Полиуретаны Группы А могут проявлять хорошую баллистическую стойкость, например устойчивость к пробиванию, устойчивость к прониканию или к
15 образованию трещин вследствие удара от снаряда, такого как пуля, или выстрела, который произведен из ружья, орудия, нарезного оружия, АК-47 или других стрелковых приспособлений или взрывчатых веществ. В некоторых вариантах изобретения полиуретаны Группы А толщиной 0,75" (1,9 см) или больше будут
20 останавливать или отражать: 9-мм (125 гран) пулю, выпущенную при начальной скорости 1350 фут/сек (411,5 м/сек) с расстояния 20 футов; пулю 0,40 калибра, выпущенную при начальной скорости 987 фут/сек (300,8 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м); и/или орудийный снаряд 12 калибра, выпущенный при начальной скорости 1290 фут/сек (393,2 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м).

Группа В

25 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны группы В, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: (а) уретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции компонентов, включающих: (i) приблизительно 1
30 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; и (ii) приблизительно от 0,1 до 0,5 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, и (b) приблизительно от 0,05 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и (с) приблизительно до 0,45 эквивалента, по меньшей мере,
35 одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

Неограничивающие примеры и количества подходящих полиизоцианатов, диолов и
40 полиолов для применения в продуктах реакции для получения полиуретанов Группы В, обсуждались подробно выше в связи с обсуждением Группы А. Способы получения полиуретанов Группы В более подробно обсуждены ниже.

Группа С

45 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы С, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат содержит, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные
50 группы; и, по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы С, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата); приблизительно 1,1 эквивалента бутандиола; и приблизительно 0,1 эквивалента тримера изофорондиизоцианата.

Неограничивающие примеры подходящих тримеров полиизоцианата, разветвленных полиизоцианатов и алифатических полиолов (в том числе, но без ограничения ими, линейных, разветвленных или циклоалифатических полиолов) для использования в качестве реакционных продуктов для получения полиуретанов Группы С обсуждены подробно выше в связи с обсуждением Группы А. Могут быть использованы количества тримера(ов) полиизоцианата и/или разветвленного(ых) полиизоцианата(ов), аналогичные количества, описанным выше для полиизоцианата Группы А. Кроме того, для получения полиуретанов Группы С могут быть использованы смеси тримера(ов) полиизоцианата и/или разветвленного(ых) полиизоцианата(ов) с другими неразветвленными или нетримеризованными полиизоцианатами, описанными выше.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретана Группы С реакционные компоненты содержат приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы, на 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата, а в других неограничивающих вариантах осуществления приблизительно от 0,3 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического полиола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, где продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

Как обсуждалось выше, в некоторых неограничивающих вариантах осуществления Группы А, Группы В и Группы С продукт реакции компонентов по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол. Используемое в данном случае выражение «по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол» означает, что продукт реакции компонентов содержит менее чем приблизительно 10% масс. сложного полиэфирполиола и/или простого полиэфирполиола, или менее чем приблизительно 5% масс. сложного полиэфирполиола и/или простого полиэфирполиола, или менее чем приблизительно 2% масс. сложного полиэфирполиола и/или простого полиэфирполиола, или не содержит сложный полиэфирполиол и/или простой полиэфирполиол.

Неограничивающими примерами таких сложных полиэфирполиолов являются сложные полиэфиры гликолей, поликапролактонполиолы, поликарбонатполиолы и их смеси. Сложные полиэфиры гликолей могут включать продукты этерификации одной или нескольких дикарбоновых кислот, содержащих от четырех до десяти атомов углерода, например, но без ограничения ими, адипиновой, янтарной и себаценовой кислот, с одним или несколькими низкомолекулярными гликолями, содержащими от двух до десяти атомов углерода, такими как, но без ограничения, этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,4-бутандиол, неопентилгликоль, 1,6-гександиол и 1,10-декандиол. Методики этерификации для производства сложных полиэфирполиолов описаны, например, в статье: D.M. Young, F. Hostettler et al., "Polyesters from Lactone", Union Carbide F-40, p. 147.

Неограничивающими примерами поликапролактонполиолов являются полиолы,

полученные конденсацией капролактона в присутствии дифункционального материала с активным атомом водорода, такого как вода или низкомолекулярные гликоли, например этиленгликоль и пропиленгликоль. Неограничивающими примерами подходящих поликапролактонполиолов могут быть коммерчески доступные материалы, обозначаемые как серия CAPA фирмы Solvay Chemical of Houston, Texas, такие как CAPA 2047A и CAPA 2077A, и серии TONE фирмы Dow Chemical of Midland, Michigan, такие как TONE 0201, 0210, 0230 и 0241. В некоторых неограничивающих вариантах поликапролактонполиол имеет молекулярную массу в интервале приблизительно от 500 до 2000 г на моль, или приблизительно от 500 до 1000 г/моль.

Неограничивающими примерами поликарбонатполиолов являются алифатические поликарбонаты диолов, например диолы на основе алкиленгликолей, простых эфиров гликолей, алициклических гликолей или их смесей. В некоторых вариантах алкиленовые группы для получения поликарбонатполиола могут содержать от 5 до 10 атомов углерода и могут быть линейными, циклоалкиленовыми или их комбинациями. Неограничивающими примерами таких алкиленовых групп являются гексилен, октилен, децилен, циклогексилен и циклогексилдиметилен. Подходящие поликарбонаты полиолов могут быть получены в неограничивающих примерах реакцией оканчивающегося гидроксигруппой алкиленгликоля с диалкилкарбонатом, таким как метил-, этил-, н-пропил- или н-бутилкарбонат, или диарилкарбонатом, таким как дифенил- или динафтилкарбонат, или реакцией оканчивающегося гидроксигруппой алкилендиола с фосгеном или бисхлорформиатом, способами, которые известны специалистам в данной области техники. Неограничивающими примерами таких поликарбонатов полиолов являются поликарбонатполиолы, коммерчески доступные как RavecarbTM 107 фирмы Enichem S.p.A. (Polimeri Europa) (Италия), и полигексиленкарбонатдиолы со среднечисленной молекулярной массой приблизительно 1000, такие как поликарбонатдиол KM10-1733, полученный из гександиола, коммерческий продукт Stahl. Примерами других подходящих поликарбонатполиолов, которые коммерчески доступны, являются KM10-1122, KM10-1667 (получены из смеси 50/50% масс. циклогександиметанола и гександиола) (коммерчески доступны от Stahl U.S.A. Inc. of Peabody, Massachusetts) и DESMOPHEN 2020E (коммерческий продукт Bayer Corp.).

Поликарбонатполиол может быть получен реакцией диола, такого как описан выше, и диалкилкарбоната, такого как описан в патенте США №4160853. Поликарбонатполиол может включать полигексаметиленкарбонат, такой как HO-(CH₂)₆-[O-C(O)-O-(CH₂)₆]_n-OH, где n принимает целые значения от 4 до 24, или от 4 до 10, или от 5 до 7.

Неограничивающими примерами полиэфирполиолов являются поли(оксиалкилен)полиолы или полиалкоксиллированные полиолы. Поли(оксиалкилен)полиолы могут быть получены в соответствии с известными способами. В неограничивающем варианте поли(оксиалкилен)полиол может быть получен конденсацией алкиленоксида или смеси алкиленоксидов с использованием катализируемого кислотой или основанием присоединения с многоатомным инициатором или смесью многоатомных инициаторов, таких как этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин и сорбит. Совместимые смеси простых полиэфирполиолов также могут быть использованы. Используемое в данном случае определение «совместимые» означает, что два или несколько материалов могут взаимно растворяться друг в друге так, что по существу образуется одна фаза.

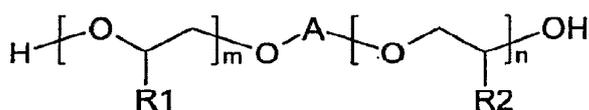
Неограничивающие примеры алкиленоксидов могут включать этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид, амиленоксид, аралкиленоксиды, такие как стиролоксид, смеси этиленоксида и пропиленоксида. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиоксиалкиленполиолы могут быть получены со смесями алкиленоксида с использованием статистического или ступенчатого оксиалкилирования. Неограничивающими примерами таких поли(оксиалкилен)полиолов являются полиоксиэтиленполиолы, такие как полиэтиленгликоль, и полиоксипропиленполиолы, такие как полипропиленгликоль.

Другие простые полиэфирполиолы представляют собой блок-полимеры, такие как блок-полимеры, имеющие блоки этиленоксид-пропиленоксид и/или этиленоксид-бутиленоксид. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения простые полиэфирполиолы включают блок-сополимер следующей формулы:



где R_1 - R_6 , каждый, независимо друг от друга, может представлять собой атом водорода или метил; и показатели a , b и c , каждый, независимо друг от друга, может быть выбран из целых чисел от 0 до 300, где a , b и c выбирают так, что среднечисленная молекулярная масса полиола составляет менее чем приблизительно 32000 г/моль, или менее чем приблизительно 10000 г/моль при определении с помощью ГПХ. В других неограничивающих вариантах осуществления a , b и c , каждый, независимо друг от друга, может представлять собой целое число от 1 до 300. В других неограничивающих вариантах R_1 , R_2 , R_5 и R_6 могут представлять собой атом водорода, и R_3 и R_4 , каждый, независимо друг от друга, выбирают из атома водорода и метила при условии, что R_3 и R_4 отличаются друг от друга. В других неограничивающих вариантах R_3 и R_4 могут представлять собой атом водорода, и R_1 и R_2 , каждый, независимо друг от друга, может быть выбран из атома водорода и метила при условии, что R_1 и R_2 отличаются друг от друга, а R_5 и R_6 , каждый, независимо друг от друга, может быть выбран из атома водорода и метила при условии, что R_5 и R_6 отличаются друг от друга.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиалкоксилированные полиолы могут быть представлены следующей общей формулой:



Формула (I)

где m и n , каждый, может принимать целые положительные значения, причем сумма m и n составляет от 5 до 70; R_1 и R_2 , каждый, представляет собой атом водорода, метил или этил; и A представляет собой двухвалентную связывающую группу, такую как линейный или разветвленный алкилен, которая может содержать от 1 до 8 атомов углерода, фенилен и C_1 - C_9 -алкилзамещенный фенилен. Значения m и n , в комбинации с выбранной двухвалентной связывающей группой, определяют молекулярную массу полиола. Полиалкоксилированные полиолы могут быть получены способами, которые хорошо известны в данной области. В неограничивающих вариантах осуществления полиол, такой как 4,4'-изопропилидендифенол, может быть введен в реакцию с оксирансодержащим материалом, таким как этиленоксид, пропиленоксид или бутиленоксид, с образованием материала, обычно называемого этоксилированным,

пропоксилированным или бутоксилированным полиолом, имеющим гидроксильную функциональность. Неограничивающими примерами полиолов, приемлемых для применения при получении полиалкоксилированных полиолов, могут быть полиолы, которые описаны в патенте США №6187444 В1, в столбце 10, строки 1-20, который
5 включен в описание в качестве ссылки.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления простой полиэфирполиол может представлять собой этиленоксид/пропиленоксидные блок-сополимеры PLURONIC, такие как PLURONIC R и PLURONIC L62D, и/или
10 тетрафункциональные блок-сополимеры на основе этиленоксида и пропиленоксида TETRONIC, такие как TETRONIC R, которые являются коммерческими продуктами BASF Corp. of Parsippany, New Jersey.

Используемое в данном случае выражение «простые полиэфирполиолы» также может включать поли(окситетраметилен)-диолы, полученные полимеризацией тетрагидрофурана в присутствии катализаторов, кислот Льюиса, таких как, но без
15 ограничения ими, трифторид бора, хлорид олова(IV) и сульфонилхлорид.

Группа D

В некоторых неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает
20 полиуретаны Группы D, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: по меньшей мере, один полиизоцианат; по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и, по меньшей мере, один полиол, содержащий один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации. Бромированные и
25 фосфонированные полиолы могут давать полиуретан с повышенной огнестойкостью. Огнестойкость полиуретанов настоящего изобретения может быть определена простым воздействием пламени, чтобы определить, способен ли полимер к самогашению или будет ли он гореть более медленно, чем полимер в отсутствие
30 бромированного или фосфонированного полиола, или в соответствии с испытаниями Underwriter's Laboratory Test UL-94.

В других неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы D, содержащие продукт реакции компонентов, включающих:
35 приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилден-бис(циклогексизоцианата); приблизительно от 0,3 до 0,5 эквивалента триметилпропана; приблизительно от 0,2 до 0,5 эквивалента бис(4-(2-гидроксиэтокси)-3,5-дибромфенил)-сульфона; приблизительно от 0,2 до 0,5 эквивалента 1,4-циклогександиметанола; и приблизительно от 0,2 до 0,5 эквивалента 3,6-дитиа-1,2-октандиола.

Неограничивающие примеры подходящих полиизоцианатов и разветвленных полиолов, содержащих от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, для использования в качестве реакционных продуктов для получения полиуретанов Группы D обсуждены подробно выше в связи с обсуждением
40 Группы А.

Неограничивающими примерами подходящих полиолов, содержащих один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации, являются 4,4'-изопропилиден-бис(2,6-дибромфенол), изопропилиден-бис[2-(2,6-дибромфенокси)-этанол], бис(4-(2-гидроксиэтокси)-3,5-дибромфенил)сульфон, гептакис(дипропиленгликоль)трифосфит, трис(дипропиленгликоль)-фосфат,
45 диэтил-N,N-бис(2-гидроксиэтил)аминоэтанолфосфонат и их смеси. Неограничивающими примерами подходящих фосфонированных полиолов являются полиолы формулы HO-Y-O[POOR-O-Y-O][POOR-O-Y-OH], где каждый R независимо

друг от друга выбирают из алкиленовой группы, имеющей 1-10 повторяющихся звеньев, например от CH_2 до $(\text{CH}_2)_{10}$, каждый Y независимо друг от друга выбирают из алкиленовой группы, имеющей от 1 до 6 повторяющихся звеньев, например от CH_2 до $(\text{CH}_2)_6$.

Количество бромированных полиолов и/или фосфонированных полиолов, используемое для получения полиуретана группы D, может составлять приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, или приблизительно от 0,3 до 0,9 эквивалента, или приблизительно 0,3 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения реакционные компоненты могут также включать один или несколько простых полиэфирполиолов и/или сложных полиэфирполиолов, описанных выше. Если они присутствуют, то количество простых полиэфирполиолов и/или сложных полиэфирполиолов, используемое для получения полиуретана группы D, может составлять приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, или приблизительно от 0,3 до 0,9 эквивалента, или приблизительно 0,3 эквивалента.

Группы A-D

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретанов групп A-D реакционные продукты могут дополнительно содержать один или несколько компонентов из числа следующих: полиуретанполиолы, (мет)акриламиды, гидрокси(мет)акриламиды, поливиниловые спирты, полимеры, содержащие (мет)акрилаты с гидроксильной функциональностью, полимеры, содержащие аллиловые спирты, полиэфирамиды и их смеси. В некоторых вариантах осуществления полимеризация с акриламидами может давать взаимопроникающие полимерные сетки, имеющие высокую прозрачность, хорошую ударную вязкость и высокий модуль Юнга.

Неограничивающими примерами подходящих полиуретанполиолов являются продукты реакции избытка полиизоцианата и разветвленного или линейного полиола. Эквивалентное отношение полиизоцианата к полиолу может находиться в интервале приблизительно от 1,0:0,05 до 1,0:0,3, или составляет приблизительно 1,0:0,7. Количество используемых полиуретанполиолов может находиться в интервале приблизительно от 1 до 90% масс., приблизительно от 5 до 70% масс., или приблизительно от 20 до 50% масс. из расчета на общую массу компонентов.

Неограничивающими примерами подходящих акриламидов являются акриламид, метакриламид и диметилакриламид. Акриламид может быть добавлен вместе со всеми другими компонентами реакции или он может быть растворен в диоле и затем смешан с другими компонентами реакции. Количество используемого акриламида может находиться в интервале приблизительно от 5 до 70% масс., приблизительно от 10 до 50% масс., или приблизительно от 10 до 30% масс. из расчета на общую массу компонентов.

Неограничивающие примеры подходящих поливиниловых спиртов включают поливиниловый спирт. Количество используемого поливинилового спирта может находиться в интервале приблизительно от 5 до 90% масс., приблизительно от 10 до 70% масс., или приблизительно от 10 до 40% масс. из расчета на общую массу компонентов.

Неограничивающими примерами подходящих полимеров, содержащих (мет)акрилаты с гидроксильной функциональностью, являются гидроксипропилакрилат; гидроксипропилакрилат; гидроксипропилметакрилат; гидроксипропилметакрилат; и сополимеры содержащих гидроксильную

функциональность (мет)акрилатов с акриламидами, цианоэтил(мет)акрилатами, метилметакрилатами, метакрилатами, этакрилатами, пропилакрилатами и винилпирролидоном. Количество используемых (мет)акрилатов с гидроксильной функциональностью может находиться в интервале приблизительно от 10 до 90% масс., приблизительно от 10 до 70% масс., или приблизительно от 10 до 30% масс. из расчета на общую массу компонентов.

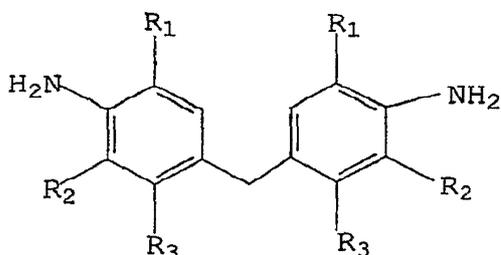
Неограничивающими примерами подходящих полимеров, содержащих аллиловые спирты, являются диэтиленгликоль-бис(аллилкарбонат), аллилокситриметилсилан и диаллилкарбонат. Количество используемых аллиловых спиртов может находиться в интервале приблизительно от 5 до 70% масс., приблизительно от 10 до 50% масс., или приблизительно от 10 до 30% масс.

Неограничивающими примерами подходящих полиэфирамидов являются эфирамидные полимеры, полученные реакцией бис-оксамидодиолов, таких как N,N'-бис(омега-гидроксиалкилен)-оксамид, с дикарбоновой кислотой или сложным диэфиром, таким как диэтилоксалат, диэтилсукцинат, диэтилсуберат или диметилтерефталат. Количество используемых полиэфирамидов может находиться в интервале приблизительно от 10 до 80% масс., приблизительно от 20 до 60% масс., или приблизительно от 30 до 50% масс. из расчета на общую массу компонентов.

В некоторых неограничивающих вариантах полиуретанов Групп А-С реакционные продукты могут дополнительно содержать один или несколько аминных отверждающих агентов. Аминный отверждающий агент, если он присутствует, в реакции полимеризации может действовать как катализатор, может быть введен в полученный полимеризат и может образовывать поли(мочевинууретаны). Количество используемого аминного отверждающего агента может находиться в интервале приблизительно от 0,05 до 0,9 эквивалента, приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента или приблизительно от 0,3 до 0,5 эквивалента.

Неограничивающими примерами таких аминных отверждающих агентов являются алифатические полиамины, циклоалифатические полиамины, ароматические полиамины и их смеси. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения аминный отверждающий агент может иметь, по меньшей мере, две функциональные группы, выбранные из первичного амина (-NH₂), вторичного амина (-NH-) и их комбинаций. В некоторых неограничивающих вариантах аминный отверждающий агент может иметь, по меньшей мере, две первичные аминные группы. В некоторых неограничивающих вариантах все аминные группы являются первичными группами.

Примерами таких аминных отверждающих агентов являются соединения, имеющие следующую формулу:



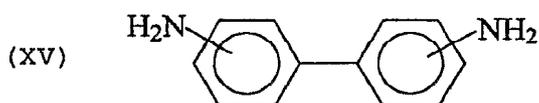
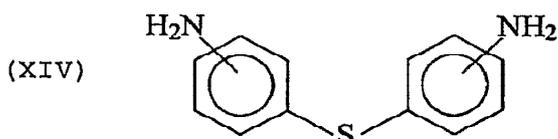
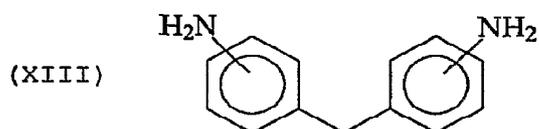
где R₁ и R₂, каждый, независимо друг от друга, выбран из метильной, этильной, пропильной и изопропильной групп, а R₃ выбран из атома водорода и хлора; например, следующие соединения, производимые Lonza Ltd. (Basel, Switzerland): LONZACURE[®] M-DIPA, в котором R₁=C₃H₇; R₂=C₃H₇; R₃=H; LONZACURE[®] M-DMA, в

котором $R_1=CH_3$; $R_2=CH_3$; $R_3=H$; LONZACURE[®] M-MEA, в котором $R_1=CH_3$; $R_2=C_2H_5$; $R_3=H$; LONZACURE[®] M-DEA, в котором $R_1=C_2H_5$; $R_2=C_2H_5$; $R_3=H$; LONZACURE[®] M-MIPA, в котором $R_1=CH_3$; $R_2=C_3H_7$; $R_3=H$; и LONZACURE[®] M-CDEA, в котором $R_1=C_2H_5$; $R_2=C_2H_5$; $R_3=Cl$; каждое из которых является коммерческим продуктом Air Products and Chemicals, Inc., of Allentown, PA.

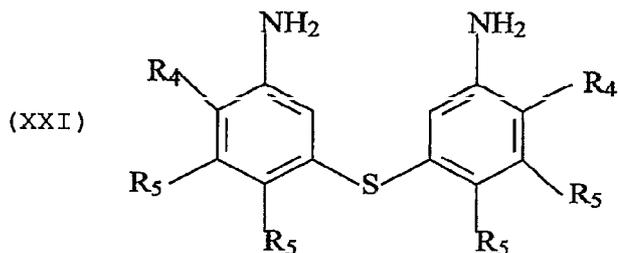
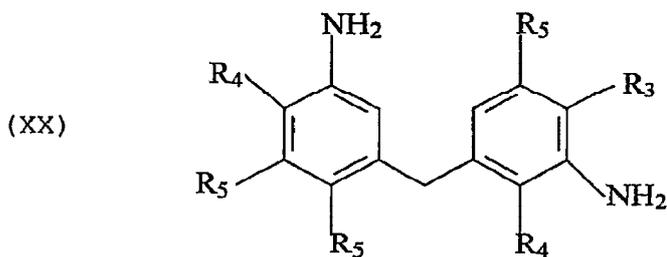
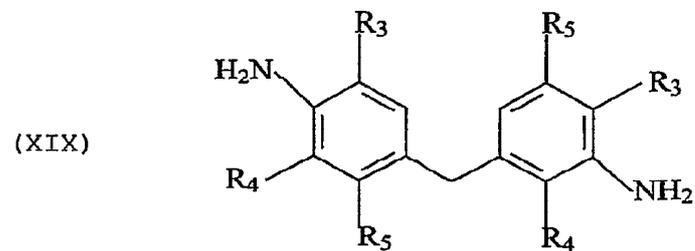
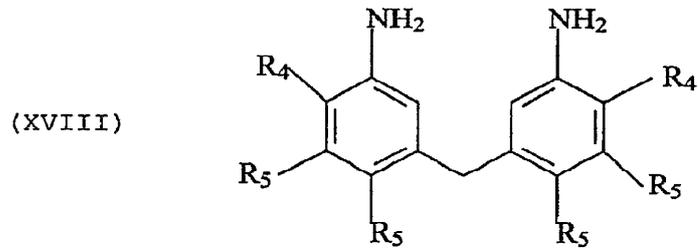
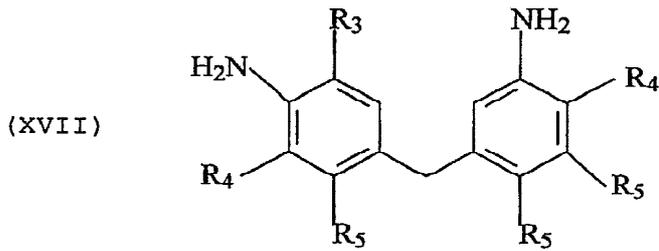
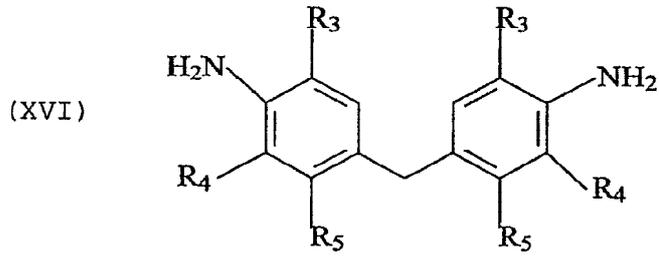
Такие аминные отверждающие агенты могут содержать диаминовый отверждающий агент, такой как 4,4'-метилден-бис(3-хлор-2,6-диэтиланилин), (LONZACURE[®] M-CDEA); 2,4-диамино-3,5-диэтилтолуол, 2,6-диамино-3,5-диэтилтолуол и их смеси (совокупно «диэтилтолуолдиамин» или «ДЭТДА» (“DETDA”)), который является коммерческим продуктом Albemarle Corporation с торговым названием ETHACURE 100; диметилтиотолуолдиамин (ДМТДА, DMTDA) (коммерчески доступный как ETHACURE 300); стабилизированная по цвету версия ETHACURE 100 (то есть рецептура, содержащая добавку для уменьшения желтого окрашивания), которая доступна под названием ETHACURE 100S; 4,4'-метилден-бис(2-хлоранилин) (коммерчески доступен от фирмы Kingyorker Chemicals под названием МОСА). ДЭТДА может быть жидким при комнатной температуре с вязкостью 156 сантипуаз (сП) при 25°C. ДЭТДА может быть изомерным, причем количество 2,4-изомера составляет от 75 до 81%, тогда как количество 2,6-изомера может составлять от 18 до 24%.

Другими неограничивающими примерами аминных отверждающих агентов являются этиленамины, такие как этилендиамин (ЭДА, EDA), диэтилентриамин (ДЭТА, DETA), триэтилтетраамин (ТЭТА, TETA), тетраэтиленпентаамин (ТЭПА, TEPА), пентаэтиленгексаамин (ПЭГА, PENA), пиперазин, морфолин, замещенный морфолин, пиперидин, замещенный пиперидин, диэтилендиамин (ДЭДА, DEDA) и 2-амино-1-этилпиперазин. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления аминный отверждающий агент может быть выбран из одного или нескольких изомеров C_1 - C_3 -диалкилтолуолдиамина, таких как 3,5-диметил-2,4-толуолдиамин, 3,5-диметил-2,6-толуолдиамин, 3,5-диэтил-2,4-толуолдиамин, 3,5-диэтил-2,6-толуолдиамин, 3,5-диизопропил-2,4-толуолдиамин, 3,5-диизопропил-2,6-толуолдиамин и их смеси. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления аминный отверждающий агент может представлять собой метилденанилин или триметилгликоль ди(пара-аминобензоата).

Другие неограничивающие примеры аминных отверждающих агентов включают соединения, имеющие следующие общие структуры (XIII-XV):

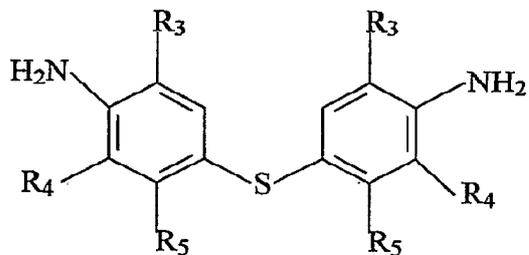


Другие неограничивающие примеры аминных отверждающих агентов включают один или несколько метилен-бис(анилинов), представленных общими формулами XVI-XX, один или несколько сульфидов анилина, представленных общими формулами XXI-XXV, и/или один или несколько бианилинов, представленных общими формулами XXVI-XXIX:



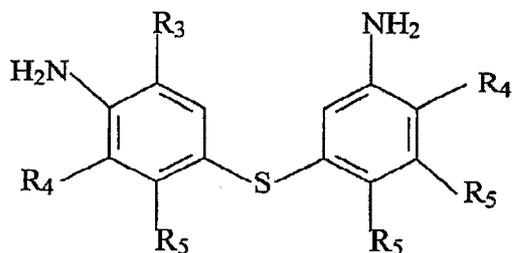
5

(XXII)



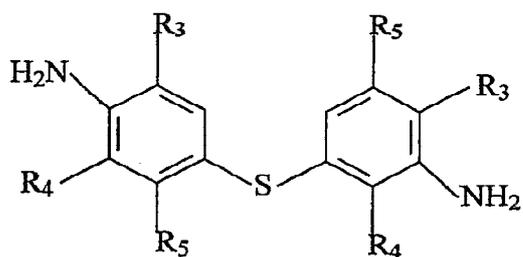
10

(XXIII)



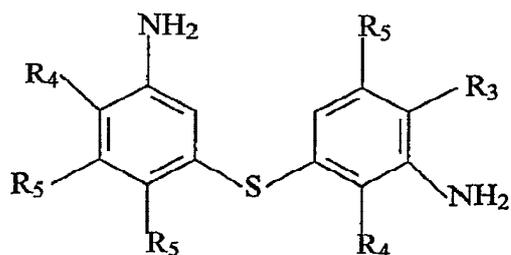
15

(XXIV)



20

(XXV)

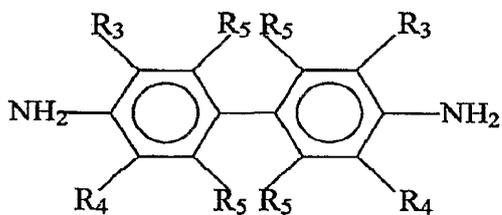


25

30

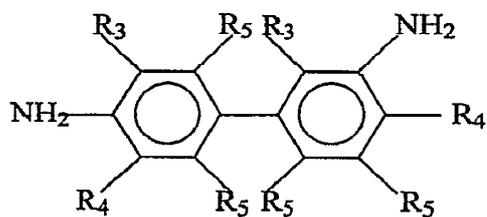
35

(XXVI)



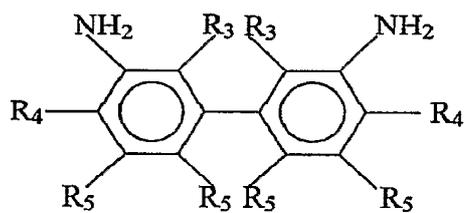
40

(XXVII)



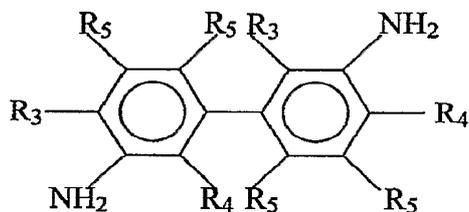
45

(XXVIII)



50

(XXIX)



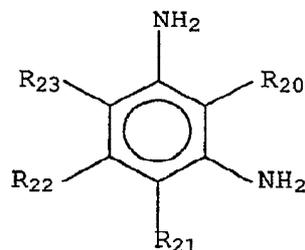
5

где R_3 и R_4 , каждый, независимо друг от друга, представляет C_1 - C_3 -алкил, и R_5 выбран из атома водорода и галогена, такого как хлор или бром. Диамин, представленный общей формулой XV, может быть описан как 4,4'-метилена-бис(диалкиланилин). Подходящими неограничивающими примерами диаминов, которые могут быть представлены общей формулой XV, являются, но не ограничиваются ими, 4,4'-метилена-бис(2,6-диметиланилин), 4,4'-метилена-бис(2,6-диэтиланилин), 4,4'-метилена-бис(2-этил-6-метиланилин), 4,4'-метилена-бис(2,6-диизопропиланилин), 4,4'-метилена-бис(2-изопропил-6-метиланилин) и 4,4'-метилена-бис(2,6-диэтил-3-хлоранилин).

15

Аминный отверждающий агент может включать соединения, представленные следующей общей структурой (XXX):

(XXX)



20

25

где R_{20} , R_{21} , R_{22} и R_{23} , каждый, независимо друг от друга, выбран из H, C_1 - C_3 -алкила, CH_3 -S- и галогена, такого как хлор или бром. Аминный отверждающий агент, представленный общей формулой XXX, может включать диэтилтолуолдиамин (ДЭТДА), где R_{23} представляет собой метил, R_{20} и R_{21} , каждый, представляет собой этил и R_{22} представляет собой атом водорода. Кроме того, аминный отверждающий агент может включать 4,4'-метиленадианилин.

30

В варианте осуществления изобретения, где желательно производить поли(мочевинууретан) с низким окрашиванием, аминный отверждающий агент может быть выбран так, чтобы он имел относительно низкое окрашивание и/или мог быть произведен и/или мог храниться таким образом, чтобы предупредить окрашивание амина (например, его пожелтение).

35

В некоторых неограничивающих вариантах полиуретанов Групп А-D реакционные продукты по существу могут не содержать аминный отверждающий агент. Используемое в данном случае выражение «по существу не содержит аминный отверждающий агент» означает, что продукт реакции компонентов содержит менее чем приблизительно 10% масс. аминного отверждающего агента, или менее чем приблизительно 5% масс. аминного отверждающего агента, или менее чем приблизительно 2% масс. аминного отверждающего агента, или в других неограничивающих вариантах аминный отверждающий агент отсутствует.

40

45

Группа E

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы E, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного

50

разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного поликарбоната диола; где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и аминный отверждающий агент и где
5 компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

Неограничивающие примеры подходящих полиизоцианатов, разветвленных полиолов, содержащих от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3
10 гидроксильные группы, поликарбонатов диолов и диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, для применения в качестве реакционных продуктов для получения полиуретанов Группы Е обсуждены более подробно выше при рассмотрении Группы А.

В некоторых неограничивающих вариантах количество используемого
15 разветвленного полиола для образования полиуретана Группы Е может находиться в интервале приблизительно от 0,3 до 0,98 эквивалента, или приблизительно от 0,5 до 0,98 эквивалента, или приблизительно 0,3 эквивалента, или приблизительно от 0,9 до 0,98 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах количество используемого
20 поликарбоната диола для образования полиуретана Группы Е может находиться в интервале приблизительно от 0,01 до 0,1 эквивалента, или приблизительно от 0,05 до 0,1 эквивалента, или составляет приблизительно 0,1 эквивалента.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны
25 Группы Е, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата); приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана; приблизительно 0,55 эквивалента 1,5-пентандиола и приблизительно 0,15 эквивалента поликарбоната
30 диола КМ10-1733, полученного из гександиола, доступного от Stahl, где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 мин.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны
35 Группы Е, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата); приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана; приблизительно 0,5 эквивалента 1,5-пентандиола и приблизительно 0,2 эквивалента поликарбоната диола
40 КМ10-1733, полученного из гександиола, доступного от Stahl, где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

Полиуретаны Группы Е могут проявлять хорошую баллистическую устойчивость.

Полиуретаны группы Е по существу не содержат простой полиэфирполиол и
45 аминный отверждающий агент, причем типы и количества простого полиэфирполиола и аминного отверждающего агента описаны выше при рассмотрении Групп А-D.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретанов Группы
Е реакционные продукты могут дополнительно содержать один или несколько из
50 следующих компонентов: полиуретанполиолы, акриламиды, поливиниловые спирты, полимеры, содержащие (мет)акрилаты с гидроксильной функциональностью, полимеры, содержащие аллиловые спирты, сложные полиэфирамиды и их смеси, как это описано, и в количествах, представленных выше при рассмотрении Групп А-D.

Группа F

В некоторых неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы F, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: (a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; (b) приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; (c) приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного поликарбоната диола; и (d) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода; где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут. Диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода, химически отличается от поликарбоната диола, например, диол имеет, по меньшей мере, один другой атом или другое расположение атомов по сравнению с поликарбонатом диола.

Неограничивающие примеры подходящих полиизоцианатов, разветвленных полиолов, содержащих от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, поликарбонатов диолов и диолов, содержащих от 2 до 18 атомов углерода, для применения в качестве реакционных продуктов для получения полиуретанов Группы F, описаны подробно выше при рассмотрении Группы A.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество разветвленного полиола, используемого для получения полиуретана Группы F, может находиться в интервале приблизительно от 0,3 до 0,98 эквивалента, или приблизительно от 0,5 до 0,98 эквивалента, или приблизительно от 0,9 до 0,98 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество поликарбоната диола, используемого для получения полиуретана Группы F, может находиться в интервале приблизительно от 0,01 до 0,1 эквивалента, или приблизительно от 0,05 до 0,1 эквивалента, или может составлять приблизительно 0,1 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество диола, используемого для получения полиуретана Группы F, может находиться в интервале приблизительно от 0,01 до 0,1 эквивалента, или приблизительно от 0,05 до 0,1 эквивалента, или может составлять приблизительно 0,1 эквивалента.

Полиуретаны Группы F по существу не содержат простой полиэфирполиол, причем типы и количества простого полиэфирполиола описаны выше при рассмотрении Групп A-D.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретанов Группы F продукты реакции могут дополнительно содержать один или несколько из следующих компонентов: полиуретанполиолы, акриламиды, поливиниловые спирты, полимеры, содержащие (мет)акрилаты с гидроксильной функциональностью, полимеры, содержащие аллиловые спирты, сложные полиэфирамиды и их смеси, как это описано, и в количествах, представленных выше, при рассмотрении Групп A-D.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретанов Группы F продукты реакции могут дополнительно содержать один или несколько аминных отверждающих агентов, которые обсуждались выше при рассмотрении Группы E. В других неограничивающих вариантах реакционные продукты для получения полиуретанов Группы F могут по существу не содержать аминный отверждающий агент или не содержать аминный отверждающий агент, как это обсуждалось выше

при рассмотрении Групп А-D.

Группа G

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы G, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного полиола, выбранного из группы, включающей сложный полиэфирполиол, поликапролактон полиола и их смеси; и приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического диола; где продукт реакции компонентов по существу не содержит простой полиэфирполиол и аминный отверждающий агент и где компоненты реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

Неограничивающие примеры подходящих полиизоцианатов, разветвленных полиолов, содержащих от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, сложных полиэфирполиолов, поликаролактонов полиолов и алифатических диолов для применения в качестве реакционных продуктов для получения полиуретанов Группы G, описаны подробно выше при рассмотрении Группы А. Алифатический диол химически отличается от сложного полиэфирполиола и поликапролактона полиола, например диол имеет, по меньшей мере, один другой атом или другое расположение атомов по сравнению со сложным полиэфирполиолом и поликапролактоном полиола.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество разветвленного полиола, используемого для получения полиуретана Группы G, может находиться в интервале приблизительно от 0,3 до 0,9 эквивалента, или приблизительно от 0,3 до 0,7 эквивалента, или приблизительно от 0,4 до 0,6 эквивалента, или составляет приблизительно 0,7 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество сложного полиэфира и/или поликапролактона полиола, используемое для получения полиуретана Группы G, может находиться в интервале приблизительно от 0,01 до 0,1 эквивалента, или приблизительно от 0,05 до 0,1 эквивалента, или может составлять приблизительно 0,1 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество алифатического диола, используемого для получения полиуретана Группы G, может находиться в интервале приблизительно от 0,1 до 0,6 эквивалента, или приблизительно от 0,1 до 0,5 эквивалента, или может составлять приблизительно 0,5 эквивалента.

Полиуретаны Группы G по существу не содержат или не содержат простой полиэфирполиол и/или аминный отверждающий агент, причем типы и количества простого полиэфирполиола и аминного отверждающего агента описаны выше при рассмотрении Групп А-D.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретанов Группы G реакционные продукты могут дополнительно содержать один или несколько из следующих компонентов: полиуретанполиолы, акриламиды, поливиниловые спирты, полимеры, содержащие (мет)акрилаты с гидроксильной функциональностью, полимеры, содержащие аллиловые спирты, сложные полиэфирамиды и их смеси, как это описано, и в количествах, представленных выше,

при рассмотрении Групп А-D.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы G, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата);
5 приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана; приблизительно 0,5 эквивалента декандиола; и приблизительно 0,2 эквивалента поликапролактонполиола, такого как поликапролактонполиол Dow TONE 0210, имеющий среднечисленную молекулярную массу приблизительно 1000 г/моль, где компоненты реакции выдерживают при
10 температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, в течение приблизительно 10 минут.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы G, полученные из предполимера, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих: (1)
15 приблизительно 0,4 эквивалента 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата) (такого как DESMODUR W); (2) приблизительно 0,3 эквивалента поликапролактондиола (такого как поликапролактондиолы CAPA 2047 и CAPA 2077A, полученные из гександиола); (3) приблизительно 0,05 эквивалента триметилпропана. Предполимер
20 вводят в реакцию, по меньшей мере, с одним алифатическим диолом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода, описанным выше, например, с бутандиолом или пентандиолом.

Группа H

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы H, содержащие продукт реакции компонентов,
25 включающих: (а) предполимер, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих: (1) по меньшей мере, один полиизоцианат; (2) по меньшей мере, один поликапролактонполиола; и (3) по меньшей мере, один полиол, выбранный из группы, включающей полиалкиленполиол, простой полиэфирполиол и
30 их смеси; и (б) по меньшей мере, один диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода.

Неограничивающие примеры подходящих полиизоцианатов, поликапролактонполиолов, полиалкиленполиолов, простых полиэфирполиолов и диолов, содержащих от 2 до 18 атомов углерода, для применения в качестве
35 реакционного продукта для получения полиуретанов Группы G обсуждены подробно выше при рассмотрении Группы А. Неограничивающими примерами подходящих полиалкиленполиолов являются полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли и их смеси. Полиалкиленгликоль может иметь среднечисленную молекулярную массу в интервале приблизительно от 200 до 1000 г/моль, или приблизительно от 200 до 4000
40 г/моль.

Диол химически отличается от полиалкиленполиола и простого полиэфирполиола, например, диол имеет, по меньшей мере, один другой атом или другое расположение атомов в сравнении с полиалкиленполиолом и простым полиэфирполиолом.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество
45 разветвленного поликапролактонполиола, используемого для получения полиуретана Группы H, может находиться в интервале приблизительно от 0,05 до 0,8 эквивалента, или приблизительно от 0,1 до 0,6 эквивалента, или приблизительно от 0,1 до 0,4 эквивалента, или составляет приблизительно 0,3 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество
50 полиалкиленполиола и/или простого полиэфирполиола, используемое для получения полиуретана Группы H, может находиться в интервале приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, или приблизительно от 0,2 до 0,6 эквивалента, или составляет

приблизительно 0,4 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество диола, используемого для получения полиуретана Группы Н, может находиться в интервале приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, или приблизительно от 0,3 до 0,8 эквивалента, или составляет приблизительно 0,7 эквивалента.

Полиуретаны Группы Н получают реакцией компонентов продукта реакции, включающих: (1) по меньшей мере, один полиизоцианат; (2) по меньшей мере, один поликапролактонполиол; и (3) по меньшей мере, один полиол, выбранный из группы, включающей полиалкиленполиол, простой полиэфирполиол и их смеси; с образованием предполимера. Предполимер затем вводят в реакцию, по меньшей мере, с одним диолом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода, и любыми другими необязательными реакционными компонентами, которые описаны ниже.

В некоторых неограничивающих вариантах полиуретанов Группы Н реакционные продукты могут дополнительно содержать один или несколько следующих компонентов: разветвленные полиолы, содержащие, по меньшей мере, три гидроксильные группы, полиуретанполиолы, акриламиды, поливиниловые спирты, полимеры, содержащие (мет)акрилаты с гидроксильной функциональностью, полимеры, содержащие аллиловые спирты, сложные полиэфирамины и их смеси, как это описано, и в количествах, представленных выше при рассмотрении Групп А-D.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретанов Группы Н реакционные продукты могут дополнительно содержать один или несколько аминных отверждающих агентов, которые обсуждались выше при рассмотрении Группы Е. В других неограничивающих вариантах реакционные продукты для получения полиуретанов Группы Н могут по существу не содержать аминный отверждающий агент или не содержать аминный отверждающий агент, как это обсуждалось выше при рассмотрении Групп А-D.

В других неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы Н, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: (а) предполимер, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих: (1) алифатический или циклоалифатический диизоцианат; (2) поликапролактондиол; (3) полиэтиленгликоль; и (4) полиоксиэтиленовый и полиоксипропиленовый сополимер; и (б) по меньшей мере, один диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретаны Группы Н, полученные из предполимера, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих: (1) приблизительно 0,4 эквивалента 4,4'-метилена-бис(циклогексидиизоцианата) (такого как DESMODUR W); (2) приблизительно 0,003 эквивалента поликапролактондиола (такого как поликапролактон диола CAPA 2077A, полученного из гександиола); (3) приблизительно 0,025 эквивалента полиэтиленгликоля (такого как PLURACOL E400NF); (4) приблизительно 0,029 эквивалента полиоксиэтиленового и полиоксипропиленового сополимера (такого как этиленоксид/пропиленоксидный блок-сополимер PLURONIC L62D); (5) приблизительно 0,05 эквивалента триметилпропана; и добавки, такие как катализатор (например, дибутилоловодилаурат), антиоксидант (такой как IRGANOX 1010 и IRGANOX MD 1024), а также стабилизатор(ы) ультрафиолетового света, такой(ие) как CYASORB UV 5411 и TINUVIN 328 (каждый описан ниже).

Предполимер с концевой изоцианатной группой вводят в реакцию, по меньшей

мере, с одним диолом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода, таким как 1,4-бутандиол и/или 1,4-циклогександиметанол, в эквивалентном отношении 1,4-бутандиола к 1,4-циклогександиметанолу приблизительно 0,75:0,25. Эквивалентное отношение предполимера к диолу составляет приблизительно 1:1.

5 Группы А-Н

Что касается Групп А-Н, то полиуретаны настоящего изобретения могут быть полимеризованы с использованием различных методик. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления, описанных подробнее ниже, 10 полиизоцианат и полиол могут быть введены в реакцию друг с другом в одной технологической емкости с образованием полиуретана. Серосодержащие полиуретаны настоящего изобретения могут быть получены смешением изоцианата и/или изотиоцианата и полиола и/или полотиола.

15 В других неограничивающих вариантах изобретения полиуретаны могут быть получены реакцией полиизоцианата(ов) и полиола(ов) с образованием полиуретанового предполимера, и затем путем введения диола(ов) и необязательно катализатора и других необязательных компонентов реакции.

В других неограничивающих вариантах осуществления, таких как Группа В, 20 полиуретан может быть получен реакцией полиизоцианата(ов) и диола(ов) с образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, и затем введением диола(ов), полиолов и необязательно катализатора и других необязательных компонентов реакции. В некоторых вариантах изобретения уретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, полиол и вторую часть 25 диола из компонентов реакции выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C в течение, по меньшей мере, приблизительно 10 минут, или, по меньшей мере, приблизительно при 110°C в течение, по меньшей мере, приблизительно 10 или 20 минут.

30 Независимо от получения в процессе, состоящем из одной операции, или в многостадийном процессе с использованием предполимера в некоторых неограничивающих вариантах изобретения до проведения реакции каждый из упомянутых выше ингредиентов может быть дегазирован (обезгажен). В некоторых неограничивающих вариантах изобретения предполимер может быть дегазирован, 35 дифункциональный материал может быть дегазирован, а затем два материала могут быть смешаны.

В методе «одной операции» или при полимеризации в объеме все ингредиенты, то есть изоцианат, полиол и диол смешивают одновременно. Этот способ, как правило, 40 удовлетворителен, когда все активные атомы водорода реагируют приблизительно с одинаковой скоростью, например, когда все содержат гидроксильные группы в виде единственных реакционно-способных сайтов. Уретановая реакция может быть проведена в безводных условиях с сухими реагентами, например, в атмосфере азота при атмосферном давлении и при температуре в интервале приблизительно от 75 45 до 140°C. Если используются поликарбонатполиолы или любые соединения с гидроксильной функциональностью, их, как правило, перед проведением реакции сушат, обычно до содержания влаги в интервале приблизительно от 0,01 до 0,05%.

Для получения желаемой статистичности и, как правило, прозрачного полимера 50 диол, например безводный 1,4-бутандиол (содержащий максимально 0,04% воды), может быть добавлен к полиолу в атмосфере азота, чтобы исключить влагу, а температуру поддерживают достаточно высокой, так что фазовое разделение отсутствует, и получают гомогенную смесь. Полиизоцианат, например 4,4'-метилен-

бис(циклогексисилизоцианат), может быть добавлен быстро, и смесь может быть выдержана при температуре, по меньшей мере, приблизительно 75°C, или, по меньшей мере, приблизительно 85°C, или, по меньшей мере, приблизительно 90°C, или, по меньшей мере, приблизительно 95°C в течение, по меньшей мере, приблизительно 10 минут или, по меньшей мере, приблизительно 20 минут. В некоторых вариантах осуществления смесь выдерживают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 100°C, или, по меньшей мере, приблизительно 105°C, или, по меньшей мере, приблизительно 110°C в течение, по меньшей мере, приблизительно 10 минут или, по меньшей мере, приблизительно 20 минут так, что разделение фаз отсутствует, а смесь остается гомогенной. Смесь может быть выдержана при давлении в интервале приблизительно от 2 до 6 мм рт.ст. (приблизительно от 266,6 до 800 паскалей (Па)) или приблизительно при 266,6 Па в течение периода времени приблизительно от 10 минут до 24 часов или приблизительно от 10 мин до 4 часов.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления смесь интенсивно перемешивают при температуре, по меньшей мере, приблизительно 75°C, или, по меньшей мере, приблизительно 85°C, или, по меньшей мере, приблизительно 95°C, или, по меньшей мере, приблизительно 100°C, или, по меньшей мере, приблизительно 105°C, или, по меньшей мере, приблизительно 110°C, и дегазируют в течение периода времени, по меньшей мере, приблизительно 3 минуты, и за это время давление снижают от атмосферного давления приблизительно до 3 мм рт.ст. Снижение давления облегчает удаление растворенных газов, таких как азот и диоксид углерода, а затем ингредиенты могут быть введены в реакцию при температуре в интервале приблизительно от 100 до 140°C или приблизительно от 110 до 140°C в присутствии катализатора, и реакцию продолжают до тех пор, пока по существу не останется изоцианатных групп, в некоторых вариантах в течение, по меньшей мере, приблизительно 6 часов. В отсутствие катализатора реакция может быть проведена в течение, по меньшей мере, приблизительно 24 часов, например, в атмосфере азота.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления, где может быть сформовано окно, способную к полимеризации смесь, которая необязательно может быть дегазирована, можно вводить в расплав, и расплав может быть нагрет (то есть цикл термического отверждения) с использованием ряда обычных методик, известных в данной области техники. Цикл термического отверждения может меняться в зависимости от реакционной способности и мольного соотношения реагентов. В неограничивающем варианте осуществления цикл термического отверждения может включать нагревание смеси предполимера и диола и необязательно диола и дитиола; или нагревание смеси полиизоцианата, полиола и/или политиола и диола или диола/дитиола от комнатной температуры до температуры приблизительно 200°C в течение периода времени приблизительно от 0,5 до 72 часов, или приблизительно от 80°C до 150°C в течение периода времени приблизительно от 5 до 48 часов.

В других неограничивающих вариантах осуществления, описанных более подробно ниже, изоцианат и полиол могут прореагировать друг с другом с образованием полиуретанового предполимера, а предполимер может быть введен в реакцию с дополнительным большим количеством того же самого или другого(их) полиола(ов) и/или диола(ов) с образованием полиуретана или серосодержащего полиуретана. При использовании предполимерного способа предполимер и диол(ы) могут быть нагреты с тем, чтобы уменьшить вязкость предполимера приблизительно до 200 сП или, самое большее, до нескольких тысяч сантипуаз, чтобы содействовать перемешиванию. Как и при полимеризации в объеме, реакцию необходимо проводить в безводных условиях с

сухими реагентами.

Полиуретановый предполимер может иметь среднечисленную молекулярную массу (M_n) менее чем приблизительно 50000 г/моль, или менее чем приблизительно 20000 г/моль, или менее чем приблизительно 10000 г/моль, или менее чем приблизительно 5000 г/моль, или, по меньшей мере, приблизительно 1000 г/моль, или, по меньшей мере, приблизительно 2000 г/моль, включая любой интервал между ними.

Когда образующие полиуретан компоненты, такие как полиолы и изоцианаты, смешивают с получением полиуретанов, относительные количества ингредиентов, как правило, выражают в виде соотношения числа доступных реакционно-способных изоцианатных групп к числу доступных реакционно-способных гидроксильных групп, то есть эквивалентное отношение NCO:ОН. Например, отношение NCO:ОН 1,0:1,0 получают, когда один эквивалент NCO поданной формы изоцианатного компонента вступает в реакцию с массой одного эквивалента ОН поданной формы органического полиольного компонента. Полиуретаны настоящего изобретения могут иметь эквивалентное отношение NCO:ОН, которое находится в интервале приблизительно от 0,9:1,0 до 1,1:1,0 или составляет приблизительно 1,0:1,0.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления, когда изоцианат и полиол вводят в реакцию с образованием предполимера, изоцианат присутствует в избытке, например количество изоцианата и количество полиола в изоцианатном предполимере может быть выбрано так, чтобы эквивалентное отношение (NCO):(ОН) могло находиться в интервале приблизительно от 1,0:0,05 до 1,0:0,7.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество изоцианата и количество полиола, используемые для получения полиуретанового предполимера с концевой изоцианатной группой или серосодержащего полиуретанового предполимера с концевой изоцианатной группой, могут быть выбраны так, чтобы эквивалентное отношение (NCO):(SH+ОН) могло составлять, по меньшей мере, приблизительно 1,0:1,0, или, по меньшей мере, приблизительно 2,0:1,0, или, по меньшей мере, приблизительно 2,5:1,0, или менее чем приблизительно 4,5:1,0, или менее чем приблизительно 5,5:1,0; или количество изотиоцианата и количество полиола, используемые для получения серосодержащего полиуретанового предполимера с концевой изотиоцианатной группой, могут быть выбраны так, чтобы эквивалентное отношение (NCS):(SH+ОН) могло составлять, по меньшей мере, приблизительно 1,0:1,0, или, по меньшей мере, приблизительно 2,0:1,0, или, по меньшей мере, приблизительно 2,5:1,0, или менее чем приблизительно 4,5:1,0, или менее чем приблизительно 5,5:1,0; или количество комбинации изотиоцианата и изоцианата и количество полиола, используемые для получения серосодержащего полиуретанового предполимера с концевой изотиоцианатной/изоцианатной группой, могут быть выбраны так, чтобы эквивалентное отношение (NCS+NCO):(SH+ОН) могло составлять, по меньшей мере, приблизительно 1,0:1,0, или, по меньшей мере, приблизительно 2,0:1,0, или, по меньшей мере, приблизительно 2,5:1,0, или менее чем приблизительно 4,5:1,0, или менее чем приблизительно 5,5:1,0.

Соотношение и пропорции диола и полиола могут оказывать влияние на вязкость предполимера. Вязкость таких предполимеров может быть улучшена, например, если они предназначены для применения с покрывающими композициями, например, с композициями для процессов нанесения покрытия струйным наливом. Содержание твердых компонентов таких предполимеров, однако, также может иметь значение, поскольку при более высоком содержании твердых компонентов могут быть

достигнуты желаемые свойства для покрытия, такие как стойкость к атмосферным воздействиям, стойкость к царапанию и другие. В обычных покрытиях покрывающие композиции с более высоким содержанием твердых веществ обычно требуют более высоких количеств растворителя для разбавления покрытия, чтобы уменьшить вязкость для соответствующих процессов нанесения покрытия струйным наливом. Применение таких растворителей, однако, может отрицательно влиять на поверхность основы, особенно, когда поверхность основы представляет собой полимерный материал. В настоящем изобретении вязкость предполимера может быть соответствующим образом отрегулирована, чтобы получить материал с более низкими уровнями вязкости при более высоком содержании твердых веществ, в результате чего получают эффективное покрытие без необходимости в исключительно больших количествах растворителей, которые могут отрицательно влиять на поверхность основы.

В некоторых неограничивающих вариантах настоящего изобретения, в которых используется необязательный аминный отверждающий агент, количество полиуретанового предполимера с концевой изоцианатной группой или серосодержащего полиуретанового предполимера с концевой изоцианатной группой и количество аминного отверждающего агента, используемые для получения серосодержащего полиуретана, могут быть выбраны так, чтобы эквивалентное отношение $(\text{NH}+\text{SH}+\text{OH}):(\text{NCO})$ могло находиться в интервале приблизительно от 0,80:1,0 до 1,1:1,0, или приблизительно от 0,85:1,0 до 1,0:1,0, или приблизительно от 0,90:1,0 до 1,0:1,0, или приблизительно от 0,90:1,0 до 0,95:1,0, или приблизительно от 0,95:1,0 до 1,0:1,0.

В некоторых неограничивающих вариантах настоящего изобретения количество серосодержащего полиуретанового предполимера с концевой изотиоцианатной или изотиоцианатной/изоцианатной группой и количество аминного отверждающего агента, используемые для получения серосодержащего полиуретана, могут быть выбраны так, чтобы эквивалентное отношение $(\text{NH}+\text{SH}+\text{OH}):(\text{NCO}+\text{NCS})$ могло находиться в интервале приблизительно от 0,80:1,0 до 1,1:1,0, или приблизительно от 0,85:1,0 до 1,0:1,0, или приблизительно от 0,90:1,0 до 1,0:1,0, или приблизительно от 0,90:1,0 до 0,95:1,0 или приблизительно от 0,95:1,0 до 1,0:1,0.

Полагают, что необычные характеристики поглощения энергии и прозрачность полиуретанов настоящего изобретения могут не только зависеть от ингредиентов и пропорций уретана, но также могут зависеть от способа получения. Более конкретно, полагают, что присутствие полиуретановых упорядоченных блок-сегментов может отрицательно влиять на характеристики прозрачности полиуретана и поглощения энергии, и, следовательно, полагают, что статистические сегменты в пределах полимера могут дать оптимальные результаты. Следовательно, содержит ли уретан статистические или упорядоченные блок-сегменты, зависит от конкретных реагентов и их относительной реакционной способности, а также от условий реакции. Говоря в общем, полиизоцианат будет более реакционно-способным с низкомолекулярным диолом или полиолом, например с 1,4-бутандиолом, чем с полимерным полиолом; и, следовательно, в некоторых неограничивающих вариантах изобретения желательно ингибировать предпочтительные реакции между низкомолекулярным диолом или полиолом и полиизоцианатом, например, путем быстрого добавления полиизоцианата к хорошо перемешанной смеси низкомолекулярного диола или полиола и полимерного полиола с интенсивным перемешиванием, например, при температуре, по меньшей мере, приблизительно 75°C, когда не используется катализатор, и затем

путем выдерживания при температуре реакции, по меньшей мере, приблизительно 100°C или 110°C после того, как пройдет экзотермическая реакция. При использовании катализатора начальная температура смешения может быть более низкой, например приблизительно 60°C, чтобы экзотерма не повышала температуру смеси значительно выше желаемой температуры реакции. Хотя полиуретаны термически стабильны, тем не менее, температуры реакции могут достигать приблизительно 200°C и быть ниже приблизительно 60°C, и в некоторых неограничивающих вариантах находятся в интервале приблизительно от 75 до 130°C при использовании катализатора или в интервале приблизительно от 80 до 100°C. Когда катализатор не используют, в некоторых неограничивающих вариантах изобретения температура реакции может находиться в интервале приблизительно от 130 до 150°C.

Также желательно быстро достигать температур реакции после получения гомогенной смеси, когда не используется катализатор, чтобы полимер не становился мутным из-за фазового разделения. Например, некоторые смеси без катализатора могут становиться мутными менее чем за полчаса при температуре менее чем 80°C. Следовательно, может быть желательно использование катализатора или введение реагентов, например, с использованием высокоскоростной сдвиговой головки интенсивного смешения с целью быстрого достижения температуры реакции выше приблизительно 100°C, или приблизительно 110°C, или приблизительно 130°C, чтобы полимер не становился мутным. Подходящие катализаторы могут быть выбраны из катализаторов, известных в данной области техники. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения до или после добавления катализатора может быть проведена дегазация

В некоторых неограничивающих вариантах уретанобразующий катализатор может быть использован в настоящем изобретении, чтобы ускорить реакцию полиуретанобразующих материалов. Подходящими уретанобразующими катализаторами являются катализаторы, которые могут быть полезны для образования уретана по реакции NCO- и OH-содержащих материалов и которые обладают незначительной тенденцией ускорять побочные реакции, приводящие к образованию аллофоната и изоцианата. Неограничивающие примеры подходящих катализаторов выбирают из группы: оснований Льюиса, кислот Льюиса и катализаторов включения, которые описаны в публикации Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-th Edition, 1992, Volume A21, pp. 673-674.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления катализатор может представлять собой оловянную соль органической кислоты, такую как октоат олова и бутилстанновая кислота. Другие неограничивающие примеры подходящих катализаторов включают катализаторы на основе третичных аминов, третичные аммонийные соли, оловянные катализаторы, фосфины или их смеси. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения катализатор может представлять собой диметилциклогексиламин, дибутилоловодилаурат, дибутилоловодиоацетат, дибутилоловомеркаптид, дибутилоловодиоацетат, дибутилоловодималеат, диметилоловодиоацетат, диметилоловодилаурат, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан, карбоксилаты висмута, карбоксилаты циркония, октоат цинка, ацетилацетонат железа и их смеси. Количество используемого катализатора может меняться в зависимости от количества компонентов, например, приблизительно от 10 до 600 част./млн.

В альтернативных неограничивающих вариантах изобретения различные добавки могут быть включены в композиции, содержащие полиуретан(ы) настоящего

изобретения. Такими добавками являются светостабилизаторы, термические стабилизаторы, антиоксиданты, красители, антипирены, поглотители ультрафиолетового излучения, светостабилизаторы, такие как светостабилизаторы на основе затрудненных аминов, агенты, способствующие высвобождению из пресс-формы, статические (не фотохромные) красители, флуоресцирующие агенты, пигменты, поверхностно-активные вещества, пластифицирующие добавки, такие как, но без ограничения, алкоксилированные фенолбензоаты и дибензоаты поли(алкиленгликоля), а также их смеси. Неограничивающими примерами добавок, препятствующих пожелтению, являются 3-метил-2-бутенол, органические пирокарбонаты и трифенилфосфит (Reg. CAS №101-02-0). Примерами полезных антиоксидантов являются IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 и IRGANOX MD 1024, каждый из которых является коммерческим продуктом Ciba Specialty Chemicals of Tarrytown, New York. Примерами подходящих УФ-поглотителей являются CYASORB UV 5411, TINUVIN 130 и TINUVIN 328, которые коммерчески доступны от фирмы Ciba Specialty Chemicals, а также SANDOVAR 3206, который является коммерческим продуктом Clariant Corp. of Charlotte, North Carolina. Примерами полезных светостабилизаторов на основе затрудненных аминов являются SANDOVAR 3056, которые коммерчески доступны от фирмы Clariant Corp. of Charlotte, North Carolina. Примерами полезных поверхностно-активных веществ являются ВУК 306, которые коммерчески доступны от фирмы ВУК Chemie of Wesel, Germany.

Названные добавки могут присутствовать в таких количествах, чтобы добавка давала менее чем приблизительно 30% масс., или менее чем приблизительно 15% масс., или менее чем приблизительно 5% масс., или менее чем приблизительно 3% масс., из расчета на общую массу полимера. В некоторых неограничивающих вариантах упомянутые выше необязательные добавки могут быть предварительно смешаны с полиизоцианатом(ами) или с предполимером с изоцианатной функциональностью. В других неограничивающих вариантах изобретения необязательные добавки могут быть предварительно смешаны с полиолом(ами) или уретановым предполимером.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы А, которые включают стадию взаимодействия в одной реакционной емкости компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, где компоненты по существу не содержат сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

В других неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы А, которые включают стадии: взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера; и взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним диолом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода, с образованием полиуретана.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы В, которые включают стадии:

- (а) взаимодействия (i) приблизительно 1 эквивалента, по меньшей мере, одного полиизоцианата; и (ii) приблизительно от 0,1 до 0,5 эквивалента, по меньшей мере,

одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, с образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью;

5 (b) взаимодействия уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью и приблизительно от 0,05 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, и приблизительно до 0,45 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода, где компоненты продукта реакции по существу не содержат сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

10 В некоторых неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы С, которые включают стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих, по меньшей мере, один тример полиизоцианата или разветвленный полиизоцианат, 15 причем полиизоцианат имеет, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и, по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, две гидроксильные группы; где компоненты продукта реакции по существу не содержат сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

20 В некоторых неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы D, которые включают стадию взаимодействия в одном реакционном сосуде компонентов, включающих: по меньшей мере, один полиизоцианат; по меньшей мере, один разветвленный полиол, 25 содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и, по меньшей мере, один полиол, содержащий один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации.

30 В других неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы D, которые включают стадии: взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера; и 35 взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним полиолом, содержащим один или несколько атомов брома, один или несколько атомов фосфора или их комбинации, с образованием полиуретана. В некоторых неограничивающих вариантах приблизительно от 0,1 до 0,15 эквивалента разветвленного полиола реагирует приблизительно с 1 эквивалентом полиизоцианата на стадии (a), а стадия (b) 40 дополнительно включает взаимодействие полиуретанового предполимера с полиолом и приблизительно с 0,15-0,9 эквивалента разветвленного полиола с образованием полиуретана.

45 В некоторых неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы E, которые включают стадию взаимодействия в одной реакционной емкости компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; и приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного поликарбоната диола, где компоненты продукта реакции по существу не 50 содержат простой полиэфирполиол и аминный отверждающий агент.

В других неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы

получения полиуретанов Группы Е, которые включают стадии: взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера; и
5 взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним поликарбонатом диола, с образованием полиуретана.

В некоторых неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы F, которые включают стадию
10 взаимодействия в одном реакционном сосуде компонентов, включающих: (a) приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; (b) приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; (c) приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей
15 мере, одного поликарбоната диола; и (d) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода; где компоненты продукта реакции по существу не содержат простой полиэфирполиол.

В других неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы
20 получения полиуретанов Группы F, которые включают стадии: (a) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера; и (b)
25 взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним поликарбонатом диола и, по меньшей мере, с одним диолом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода, с образованием полиуретана; где компоненты продукта реакции по существу не содержат простой полиэфирполиол.

В некоторых неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает
30 способы получения полиуретанов Группы G, которые включают стадию взаимодействия в одном реакционном сосуде компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; приблизительно от 0,3 до 1 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3
35 гидроксильные группы; и приблизительно от 0,01 до 0,3 эквивалента, по меньшей мере, одного полиола, выбранного из группы, включающей сложный полиэфирполиол, поликапролактонполиол и их смеси, и приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического диола; где компоненты
40 продукта реакции по существу не содержат простой полиэфирполиол и аминный отверждающий агент.

В других неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы
45 получения полиуретанов Группы G, которые включают стадии: взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием полиуретанового предполимера; и
50 взаимодействия полиуретанового предполимера, по меньшей мере, с одним полиолом, выбранным из группы, включающей сложный полиэфирполиол, поликапролактон полиола и их смеси, и приблизительно с 0,1-0,7 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического диола, с образованием полиуретана.

В некоторых неограничивающих вариантах настоящее изобретение предлагает способы получения полиуретанов Группы H, которые включают стадии:

взаимодействия компонентов, включающих: по меньшей мере, один полиизоцианат; по меньшей мере, один поликапролактонполиол; и, по меньшей мере, один полиол, выбранный из группы, включающей полиалкиленполиол, простой полиэфирполиол и их смеси, с образованием полиуретанового предполимера; и взаимодействия предполимера, по меньшей мере, с одним диолом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода, с образованием полиуретана.

Поли(мочевинуретаны)

Поли(мочевинуретаны) могут быть получены из любого из описанных выше полиуретанов Групп А-Н путем включения одного или нескольких аминных отверждающих агентов в реакционные компоненты. Аминная функциональность аминного отверждающего агента может реагировать с изоцианатными группами с образованием мочевиновых мостиков или звеньев в пределах полиуретановой матрицы. Соответствующие количества аминных отверждающих агентов и условия реакции обсуждены подробно выше.

Синтез А: Поли(мочевинуретан)

Альтернативно или дополнительно мочевиновые мостики или звенья могут быть образованы в пределах полимерной матрицы в желаемой степени за счет взаимодействия изоцианатных функциональных групп полиизоцианата с водой. Как показано на стадии 1 реакционной схемы синтеза поли(мочевинуретана) А, представленной ниже, изоцианатные функциональные группы превращаются в карбаматные функциональные группы по реакции с водой. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления эквивалентное отношение NCO:вода находится в интервале приблизительно от 10:1 до 2:1, или приблизительно от 5:1 до 2:1, или приблизительно от 3:1 до 2:1.

Изоцианат, показанный на стадии 1, представляет собой диизоцианат, в котором R представляет собой любую мостиковую группу, например алифатическую, циклоалифатическую, ароматическую, гетероциклическую и так далее, которые подробно описаны выше. Однако квалифицированному в данной области специалисту будет понятно, что изоцианат может иметь одну или несколько, две или более, три или более, или большее число изоцианатных функциональных групп, если это желательно. Примерами подходящих изоцианатов могут быть любые изоцианаты, обсуждавшиеся выше. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиизоцианат представляет собой один или несколько алифатических полиизоцианатов. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиизоцианат представляет собой 4,4'-метилен-бис(циклогексализоцианат) (такой как DESMODUR W).

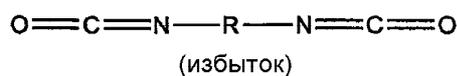
Удаление диоксида углерода облегчает превращение карбаматных групп в аминные группы. Избыток изоцианата желателен, чтобы обеспечить по существу полное потребление воды. Кроме того, желательно удалять по существу весь образовавшийся диоксид углерода, чтобы облегчить превращение аминных групп. Вода может реагировать с полиизоцианатом или полиуретанполиизоцианатным предполимером при температуре приблизительно до 60°C в вакууме. Пониженное давление должно быть достаточно низким с тем, чтобы не удалить воду из системы, и оно может находиться в интервале, например, приблизительно от 10 до 20 мм рт.ст (приблизительно от 1333 до 2666 Па) в течение приблизительно от 10 до 30 минут. После по существу полного окончания реакции, то есть, когда дополнительное количество диоксида углерода не образуется, температуру можно повысить, по меньшей мере, приблизительно до 100°C или приблизительно до 110°C и нагревать в течение приблизительно от 2 до 24 часо, или приблизительно 2 часа с

использованием 10 част./млн или более катализатора, такого как дибутилоловодиацетат. После того как по существу вся вода прореагирует с избытком изоцианата, образовавшийся амин реагирует с изоцианатом по существу мгновенно.

Синтез А: Поли(мочевинуретан)

5

Стадия 1



+

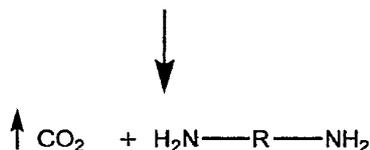


↓ катализатор



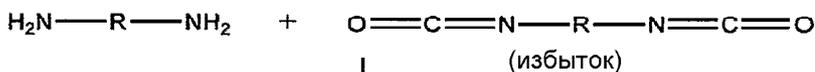
10

15



20

Стадия 2



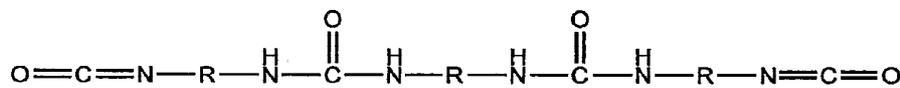
↓

25



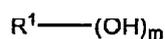
Стадия 3

30



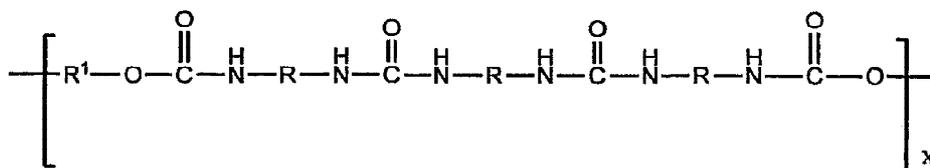
+

35



↓

40



45

Квалифицированному в данной области специалисту хорошо известно, что некоторые аминные отверждающие агенты (такие как алифатические аминные отверждающие агенты, содержащие от 2 до 18 атомов углерода, например этилендиамин, диэтилендиамин, диаминобутан, ПАЦМ, диаминогексан, 1,10-декандиамин) являются высокореакционно-способными и непригодны для

50

применения в нормальных промышленных условиях, так как аминная функциональность очень быстро начинает реагировать с кислородом, присутствующим в окружающем воздухе, меняя цвет полимеризата. Алифатические аминные отверждающие агенты, как правило, очень гигроскопичны, и их трудно

сохранять сухими. Как правило, алифатические амины настолько реакционно-способны, что их нельзя использовать для изготовления содержащих 100% твердых веществ, прозрачных, малоокрашенных и имеющих небольшую мутность пластиков.

5 За счет образования амина *in situ*, как это обсуждалось выше и как показано на стадии 2, амины могут быть генерированы *in situ*, что обычно не практикуется при применении в нормальных условиях производства, без образования нежелательных побочных продуктов, цвета или мутности. Кроме того, скорость реакции можно легче регулировать. Такая реакция может быть использована для любого типа

10 полиизоцианата, описанного выше, но в особенности полезна для превращения алифатических полиизоцианатов в амины, как это описано выше.

Как показано выше на стадии 2, амин, образовавшийся *in situ*, реагирует с другим изоцианатом с образованием мочевиной группы. Использование избытка

15 полиизоцианата допускает образование мочевиного предполимера с изоцианатной функциональностью. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления эквивалентное отношение функциональных групп NCO:амин находится в интервале приблизительно от 1:0,05 до 1:0,7, или приблизительно от 1:0,05 до 1:0,5, или приблизительно от 1:0,05 до 1:0,3. Подходящая температура реакции может

20 находиться в интервале приблизительно от 25 до 60°C при наличии катализатора, такого как оловянный катализатор. После того, как вода прореагирует, и после удаления диоксида углерода температура реакции может быть повышена приблизительно до 90°C в течение приблизительно от 2 до 4 часов. С другой стороны,

25 реакцию можно проводить приблизительно при 25°C в течение приблизительно до 8 часов до полного завершения. Необязательно один или несколько полиолов или диолов, описанных выше, могут быть введены в рассматриваемую реакцию с образованием уретановых предполимеров с изоцианатной функциональностью, как показано для синтеза поли(мочевинуретана) В, описанного более подробно ниже.

30 Как показано на стадии 3 реакционной схемы синтеза поли(мочевинуретана) А, полиол и/или диол могут быть введены в реакцию с мочевиным(и) предполимером(ами) с изоцианатной функциональностью с образованием поли(мочевинуретанов) настоящего изобретения. Полиол, показанный на стадии 3, может представлять собой диол (m=2), триол (m=3) или высший

35 гидроксилфункциональный материал (m=4 или более), как описано выше, в котором R представляет собой любую мостиковую группу, такую как алифатическая, циклоалифатическая, ароматическая, гетероциклическая группа и так далее, которые более подробно описаны выше при рассмотрении полиолов. Примерами подходящих

40 полиолов могут быть любые из рассмотренных выше полиолов. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может представлять собой триметилпропан и бутандиол и/или пентандиол. Подходящие количества полиолов для взаимодействия с мочевиным предполимером с изоцианатной функциональностью в качестве полиизоцианата обсуждены подробно выше. В

45 приведенном выше поли(мочевинуретане) x может находиться в интервале от 1 до приблизительно 100, или приблизительно от 1 до 20.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления для образования поли(мочевинуретана) предполимер с изоцианатной функциональностью нагревают

50 до температуры приблизительно 90°C, добавляют полиол(ы) и нагревают приблизительно до 90°C. Температуру можно поднять приблизительно до 100°C или приблизительно до 110°C, чтобы облегчить совмещение, затем может быть приложен вакуум приблизительно от 2 до 4 мм рт.ст. в течение приблизительно от 3 до 5 минут.

Для получения изделия, например, смесь можно разливать или лить под давлением в покрытые адгезионной смазкой литейные формы для стекла с образованием изделия желаемой толщины и желаемых размеров. В некоторых вариантах литейные формы предварительно нагревают до температуры приблизительно 200°F (93,3°C).

5 Заполненную форму или ячейку можно помещать в печь при температуре приблизительно от 250 до 320°F (от 121 до 160°C) и отверждать, например, в течение приблизительно от 24 до 48 часов. Ячейка может быть извлечена из печи и охлаждена до температуры приблизительно 25°C, а отвержденный полимер может быть извлечен
10 из литейной формы.

Группа I

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинууретаны) Группы I, содержащие продукт реакции
15 компонентов, включающих: (а) по меньшей мере, один мочевиный предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции: (1) по меньшей мере, одного полиизоцианата; и (2) воды; и (b) по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, где продукт реакции компонентов по существу не содержит или не содержит
20 аминные отверждающие агенты. Подходящие полиизоцианаты и разветвленный(е) полиол(ы), содержащий(е) от 4 до 18 атомов углерода, подробно описаны выше. Если аминный(е) отверждающий(е) агент(ы) присутствует(ют), то он(они) может(могут) присутствовать в количестве, которое определено выше как «по существу не содержит». Любые другие необязательные полиолы, катализаторы или другие
25 добавки, описанные выше, могут быть включены в качестве реакционных компонентов в количествах, описанных выше при рассмотрении Групп А-Н.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинууретанов) Группы I, которые включают
30 стадии: (а) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и воды с образованием мочевинового предполимера с изоцианатной функциональностью; и (b) взаимодействия продукта реакции компонентов, содержащего мочевиный предполимер с изоцианатной функциональностью, по меньшей мере, с одним разветвленным полиолом, содержащим от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей
35 мере, 3 гидроксильные группы, где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент. Реакцию синтеза можно представить, как описано выше для синтеза поли(мочевинууретана) А. Необязательно часть одного или нескольких полиолов или диолов, описанных выше, может быть введена в реакцию с
40 образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, который затем вводят в реакцию с другой частью полиола и/или диола, как показано для синтеза поли(мочевинууретана) В, который более подробно описан ниже.

Группа J

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинууретаны) Группы J, содержащие продукт реакции
45 компонентов, включающих: (а) по меньшей мере, один мочевиный предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции: (1) по меньшей мере, одного полиизоцианата, выбранного из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат содержит,
50 по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и (2) воды; и (b) по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы.

Примеры подходящих тримеров полиизоцианата и разветвленных полиизоцианатов и полиола(ов) обсуждены выше. Любые другие необязательные полиолы, аминный отверждающий агент, катализатор или другие добавки, описанные выше, могут быть включены в реакционные компоненты в количествах, описанных выше при рассмотрении приведенных выше Групп А-Н. В некоторых неограничивающих вариантах реакционные компоненты по существу не содержат или не содержат аминные отверждающие агенты, описанные выше.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинуретанов), которые включают стадии: (а) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата, выбранного из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, и воды с образованием мочевинового предполимера с изоцианатной функциональностью; и (b) взаимодействия продукта реакции компонентов, содержащего мочевиновый предполимер с изоцианатной функциональностью, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом, содержащим от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы, где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент.

Реакцию синтеза можно представить, как описано выше для синтеза поли(мочевинуретана) А. Необязательно часть одного или нескольких полиолов или диолов, описанных выше, может быть введена в реакцию с образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, который затем вводят в реакцию с другой частью полиола и/или диола, как показано для синтеза поли(мочевинуретана) В, который более подробно описан ниже.

Синтез В: Поли(мочевинуретан)

Как показано в целом ниже для синтеза поли(мочевинуретанов) В, в других неограничивающих вариантах изобретения мочевиновые мостики или звенья могут быть образованы в пределах полиуретановой матрицы в желаемой степени за счет взаимодействия полиизоцианата(ов) и части полиола(ов) с образованием, по меньшей мере, одного уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, и затем при взаимодействии уретанового(ых) предполимера(ов) с изоцианатной функциональностью с водой. Как показано ниже на стадии 1 реакционной схемы синтеза поли(мочевинуретана) В, часть полиола(ов) и/или диола(ов) может быть введена в реакцию с полиизоцианатом(ами) с образованием, по меньшей мере, одного уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью. В некоторых неограничивающих вариантах эквивалентное отношение функциональных групп NCO:ОН находится в интервале приблизительно от 1:0,05 до 1:0,7, или приблизительно от 1:0,05 до 1:0,5, или приблизительно от 1:0,05 до 1:0,3. Желательно использовать избыток изоцианата, чтобы обеспечить по существу полное превращение гидроксильных групп в уретановые группы.

Изоцианат, показанный на стадии 1, представляет собой диизоцианат, в котором R представляет собой любую мостиковую группу, такую как алифатическая, циклоалифатическая, ароматическая, гетероциклическая и другие, которые более подробно описаны выше. Однако специалисту в данной области будет понятно, что изоцианат может иметь одну или несколько, две или более, три или более, или более высокое число изоцианатных функциональных групп, если это желательно. Примерами подходящих изоцианатов могут быть любые полиизоцианаты, описанные выше. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиизоцианат представляет собой один или несколько алифатических полиизоцианатов. В

некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиизоцианат представляет собой 4,4'-метилден-бис(циклогексизоцианат) (такой как DESMODUR W).

Полиол, показанный на стадии 1, может представлять собой диол ($m=2$), триол ($m=3$) или высший гидроксилфункциональный материал ($m=4$ и более), как описано выше, в котором R представляет собой любую мостиковую группу, такую как алифатическая, циклоалифатическая, ароматическая, гетероциклическая группа и так далее, которые более подробно описаны выше при рассмотрении полиолов. Примерами подходящих полиолов могут быть любые из рассмотренных выше полиолов. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может представлять собой триметилпропан и бутандиол и/или пентандиол. Необязательно один или несколько катализаторов, таких как описанные выше, могут быть использованы для облегчения реакции. Полиизоцианат может быть введен в реакцию с полиолом с образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью путем загрузки реагентов в реактор и добавления приблизительно 10 част./млн или более катализатора, такого как катализатор на основе олова, висмута или циркония. Смесь можно нагревать при температуре приблизительно 100 или приблизительно 110°C в течение приблизительно от 2 до 4 часов, пока все гидроксильные функциональности не прореагируют. Для определения степени протекания реакции можно использовать данные спектроскопии FTIR.

Мочевинные мостики или звенья могут быть образованы в пределах полиуретановой матрицы в желаемой степени за счет взаимодействия с водой изоцианатных функциональных групп уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью. Как показано на стадии 2 схемы реакций для синтеза поли(мочевинуретана) В, представленной ниже, изоцианатные функциональные группы превращаются в карбаматные функциональные группы по реакции с водой. В некоторых неограничивающих вариантах эквивалентное отношение NCO:вода находится в интервале приблизительно от 1:0,05 до 1:0,7, или приблизительно от 1:0,05 до 1:0,5, или приблизительно от 1:0,05 до 1:0,3.

Удаление диоксида углерода облегчает превращение карбаматных групп в аминные группы. Избыток изоцианата желателен, чтобы обеспечить по существу полное потребление воды. Кроме того, желательно удалять по существу весь образовавшийся диоксид углерода, чтобы облегчить превращение до аминных групп. Для предупреждения удаления воды в вакууме реакция может быть начата при температуре приблизительно 25°C, затем температуру поднимают приблизительно до 60°C при прикладывании вакуума для удаления диоксида углерода. После прекращения образования диоксида углерода температуру реакции можно повысить, приблизительно до температуры 100 или 110°C в течение приблизительно от 2 до 4 часов.

Как обсуждалось выше, некоторые аминные отверждающие агенты (такие как алифатические аминные отверждающие агенты) обладают высокой реакционной способностью и неприемлемы для применения в обычных условиях производства. За счет образования амина *in situ*, как это обсуждалось выше и как показано на стадии 2, амины могут быть генерированы *in situ*, что обычно не реализуется на практике для применения при нормальных производственных условиях, без образования нежелательных побочных продуктов реакции. Кроме того, скорость реакции можно легче регулировать. Такая реакция может быть использована для любого типа полиизоцианата, описанного выше, но в особенности полезна для превращения алифатических полиизоцианатов в амины, как это описано выше.

Как показано ниже на стадии 3, амин, образовавшийся *in situ*, реагирует с другим изоцианатом с образованием мочевиной группы. Использование избытка полиизоцианата обеспечивает образование мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью. Мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью может быть получен при взаимодействии стехиометрического избытка полиизоцианата с амином, по существу в безводных условиях при температуре в интервале приблизительно от 25 до 150°C, или приблизительно при 110°C, пока реакция между изоцианатными группами и аминными группами по существу не завершится. Полиизоцианатный и аминный компоненты можно вводить в реакцию в таких пропорциях, чтобы отношение числа изоцианатных групп к числу аминных групп находилось в интервале приблизительно от 1:0,05 до 1:0,7, или в пределах интервала приблизительно от 1:0,05 до 1:0,3.

Как показано ниже на стадии 4 реакционной схемы синтеза поли(мочевиноуретана) В, мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью может быть введен в реакцию с другой частью полиола и/или диола с образованием поли(мочевиноуретанов) настоящего изобретения. Полиол, показанный на стадии 4, может представлять собой диол, триол или высший гидроксилфункциональный материал, как описано выше, в котором R представляет собой любую мостиковую группу, такую как алифатическая, циклоалифатическая, ароматическая, гетероциклическая группа и так далее, которые более подробно описаны выше при рассмотрении полиолов. Примерами подходящих полиолов могут быть любые из рассмотренных выше полиолов. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиол может представлять собой триметилпропан и бутандиол и/или пентандиол. Соответствующие количества полиолов для взаимодействия с мочевиноуретановым предполимером с изоцианатной функциональностью в качестве полиизоцианата подробно обсуждены выше.

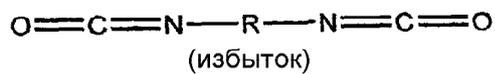
Мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью может быть введен в реакцию с другой частью полиола и/или диола (n=2 или более) по существу в безводных условиях при температуре в интервале приблизительно от 120 до 160°C, пока реакция между изоцианатными группами и гидроксильными группами по существу не завершится. Компоненты мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью и полиола(ов) и/или диола(ов) можно подходящим образом вводить в реакцию в таких пропорциях, чтобы отношение числа изоцианатных групп к числу гидроксильных групп находилось в интервале приблизительно от 1,05:1 до 1:1. В поли(мочевиноуретане) Группы К у может находиться в интервале от 1 до приблизительно 500 и выше, или приблизительно от 1 до 200.

Температура отверждения зависит от температуры стеклования конечного полимера. В некоторых вариантах осуществления для полного отверждения температура отверждения должна быть больше, чем температура стеклования.

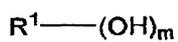
Например, температура отверждения может находиться в интервале приблизительно от 140 до 180°C или приблизительно от 143 до 180°C.

Синтез В: Поли(мочевиноуретан).

Стадия 1



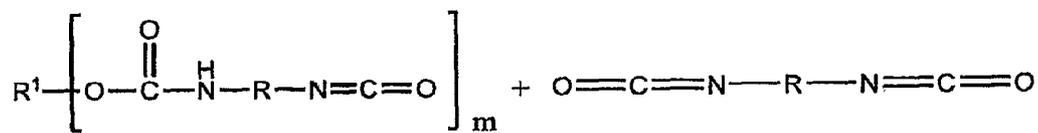
+



катализатор

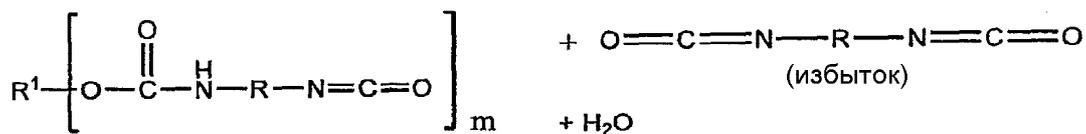
5

10



15

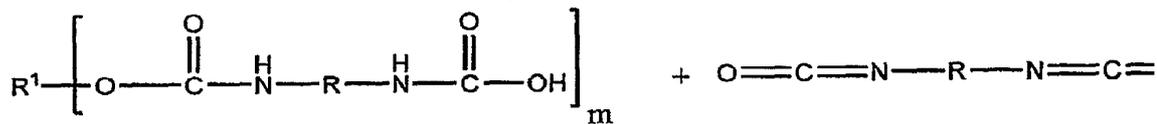
Стадия 2



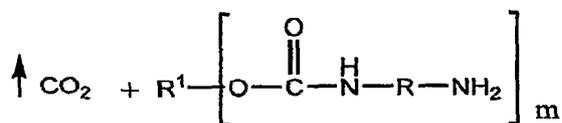
20



25



30



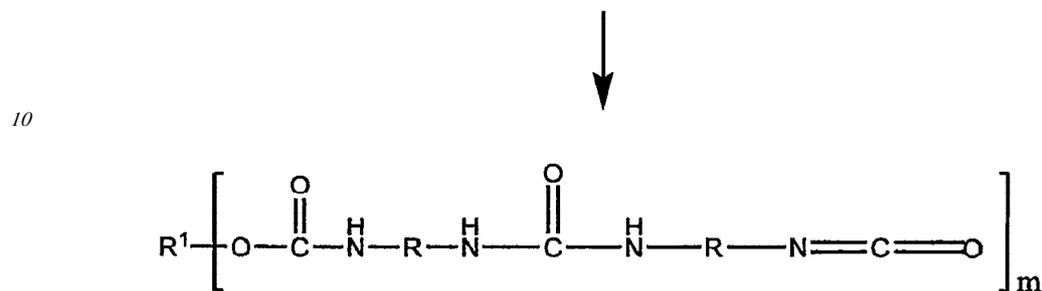
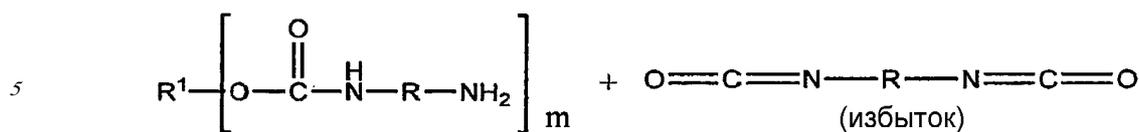
35

40

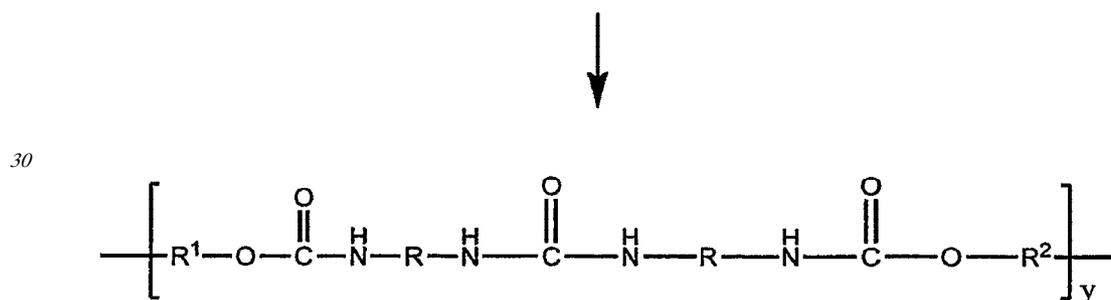
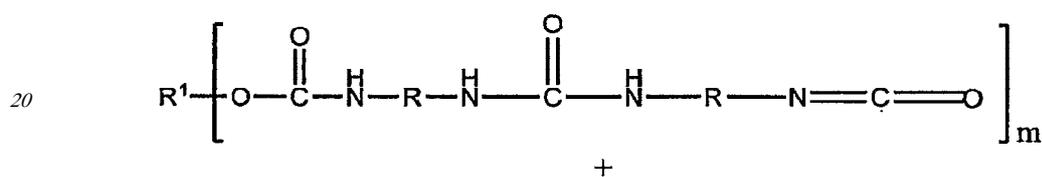
45

50

Стадия 3



Стадия 4

Группа К

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинууретаны) Группы К, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: (а) по меньшей мере, один мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции: (1) по меньшей мере, одного уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, содержащего продукт реакции: (i) первого количества, по меньшей мере, одного полиизоцианата; и (ii) первого количества, по меньшей мере, одного разветвленного полиола; и (2) воды; с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и (b) второго количества, по меньшей мере, одного полиизоцианата и второго количества, по меньшей мере, одного разветвленного полиола.

Примеры подходящих полиизоцианатов и полиола(ов) обсуждены выше. Любые другие необязательные полиолы, аминные отверждающие агенты, катализаторы и другие добавки, описанные выше, могут быть включены в реакционные компоненты в количествах, описанных выше при рассмотрении приведенных выше Групп А-Г. В некоторых неограничивающих вариантах реакционные компоненты по существу не

содержат или не содержат аминный отверждающий агент, описанный выше, или не содержат аминный отверждающий агент.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинуретанов) Группы К, которые включают стадии: (а) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата и, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, с образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и (b) взаимодействия уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью с водой и полиизоцианатом с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и (с) взаимодействия продукта реакции компонентов, содержащего мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом, содержащим от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы, где продукт реакции компонентов по существу не содержит аминный отверждающий агент. Реакцию синтеза можно представить, как описано выше для синтеза поли(мочевинуретана) В.

Группа L

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинуретаны) Группы L, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: (а) по меньшей мере, один мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции: (1) по меньшей мере, одного уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, содержащего продукт реакции: (i) первого количества, по меньшей мере, одного полиизоцианата, выбранного из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат содержит, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; и (ii) первого количества, по меньшей мере, одного алифатического полиола; и (2) воды; с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и (b) второе количество, по меньшей мере, одного полиизоцианата и второе количество, по меньшей мере, одного алифатического полиола.

Примеры подходящих тримеров полиизоцианатов и разветвленных полиизоцианатов, содержащих, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы, и полиола(ов) обсуждены выше. Любые другие необязательные полиолы, аминный отверждающий агент, катализаторы или другие добавки, описанные выше, могут быть включены в качестве реакционных компонентов в количествах, описанных выше при рассмотрении приведенных выше Групп А-Г. В некоторых неограничивающих вариантах реакционные компоненты по существу не содержат или не содержат аминный отверждающий агент, описанный выше.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинуретанов) группы L, которые включают стадии: (а) взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата, выбранного из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, и, по меньшей мере, одного алифатического полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы, с образованием уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; (b) взаимодействия уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью с водой и полиизоцианатом с образованием мочевиноуретанового предполимера с

изоцианатной функциональностью; и (с) взаимодействия продукта реакции компонентов, содержащего мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом, содержащим от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы; где продукт реакции компонентов по существу не содержит или не содержит аминный отверждающий агент. Реакцию синтеза можно представить, как описано выше для синтеза поли(мочевиноуретана) В.

Как обсуждалось выше, поли(мочевиноуретаны) могут быть получены за счет включения одного или нескольких аминных отверждающих агентов в компоненты реакции. Аминная функциональность аминного отверждающего агента может быть введена в реакцию с изоцианатными группами с образованием мочевиновых мостиков или звеньев в пределах полиуретановой матрицы.

Группа М

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевиноуретаны) Группы М, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: приблизительно 1 эквивалент, по меньшей мере, одного полиизоцианата; приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного разветвленного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного алифатического диола, содержащего от 2 до 18 атомов углерода; и, по меньшей мере, один аминный отверждающий агент, где продукт реакции компонентов по существу не содержит или не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

Неограничивающие примеры подходящих полиизоцианатов, разветвленных полиолов, содержащих от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, алифатических диолов и аминных отверждающих агентов для применения в качестве реакционных компонентов для получения полиуретанов Группы М обсуждены подробно выше при рассмотрении Группы А.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество разветвленного полиола, используемого для получения полиуретана Группы М, может составлять приблизительно от 0,3 до 0,98 эквивалента, в других неограничивающих вариантах приблизительно от 0,5 до 0,98 эквивалента, и в других неограничивающих вариантах приблизительно 0,3, или приблизительно 0,9, или приблизительно 0,98 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество алифатических диолов, используемых для получения полиуретана Группы М, может составлять приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, в других неограничивающих вариантах приблизительно от 0,1 до 0,5 эквивалента, и в других неограничивающих вариантах составляет приблизительно 0,3 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество аминного отверждающего агента, используемого для получения полиуретана Группы М, может составлять приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, в других неограничивающих вариантах приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, и в других неограничивающих вариантах составляет приблизительно 0,3 эквивалента.

Что касается поли(мочевиноуретанов) Группы М, то выражение «по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол» означает, что сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол могут присутствовать как реакционные компоненты в соответствующих количествах, как это описано выше для

полиуретана Группы А, или реакционные компоненты могут не содержать ни сложный полиэфирполиол, ни простой полиэфирполиол.

Любые другие необязательные полиолы, катализаторы или другие добавки, описанные выше, могут быть включены как реакционные компоненты в количествах,
5 описанных выше при рассмотрении перечисленных выше Групп А-Н.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинуретана), которые включают стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих: по
10 меньшей мере, один полиизоцианат; по меньшей мере, один разветвленный полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; по меньшей мере, один алифатический диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода; и аминный отверждающий агент, где продукт реакции компонентов по существу не содержит или не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

15 Группа N

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает поли(мочевинуретаны) Группы N, содержащие продукт реакции компонентов, включающих: (а) по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из
20 группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты, причем полиизоцианат содержит, по меньшей мере, три изоцианатные функциональные группы; (b) приблизительно от 0,1 до 0,9 эквивалента, по меньшей мере, одного полиола, содержащего от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 2 гидроксильные группы; и (с) по меньшей мере, один аминный отверждающий агент;
25 где продукт реакции компонентов по существу не содержит или не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

Неограничивающие примеры подходящих полиизоцианатов, разветвленных полиолов, содержащих от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3
30 гидроксильные группы, алифатических диолов и аминных отверждающих агентов для применения в качестве реакционных компонентов для получения полиуретанов Группы N обсуждены подробно выше при рассмотрении Групп А-С.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество разветвленного полиола, используемого для получения полиуретана Группы N, может
35 составлять приблизительно от 0,3 до 0,98 эквивалента, в других неограничивающих вариантах приблизительно от 0,5 до 0,98 эквивалента, и в других неограничивающих вариантах составляет приблизительно 0,3, или приблизительно 0,9, или приблизительно 0,98 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество алифатических диолов, используемых для получения полиуретана Группы N, может
40 составлять приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, в других неограничивающих вариантах приблизительно от 0,1 до 0,5 эквивалента, и в других неограничивающих вариантах составляет приблизительно 0,3 эквивалента.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество аминного отверждающего агента, используемого для получения полиуретана Группы N, может
45 составлять приблизительно от 0,1 до 0,7 эквивалента, в других неограничивающих вариантах приблизительно от 0,1 до 0,5 эквивалента, и в других неограничивающих вариантах составляет приблизительно 0,3 эквивалента.

50 Что касается поли(мочевинуретанов) Группы N, то выражение «по существу не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол» означает, что сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол могут присутствовать как

реакционные компоненты в соответствующих количествах, как это описано выше для полиуретана Группы А, или реакционные компоненты могут не содержать ни сложного полиэфирполиола, ни простого полиэфирполиола.

Любые другие необязательные полиолы, катализаторы или другие добавки, описанные выше, могут быть включены как реакционные компоненты в количествах, описанных выше при рассмотрении перечисленных выше Групп А-Н.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы получения поли(мочевинууретана), которые включают стадию взаимодействия в одной технологической емкости компонентов, включающих: по меньшей мере, один полиизоцианат, выбранный из группы, включающей тримеры полиизоцианата и разветвленные полиизоцианаты; по меньшей мере, один алифатический полиол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода и, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы; по меньшей мере, один алифатический диол, содержащий от 2 до 18 атомов углерода; и аминный отверждающий агент, где продукт реакции компонентов по существу не содержит или не содержит сложный полиэфирполиол и простой полиэфирполиол.

В некоторых вариантах осуществления поли(мочевинууретаны) Групп I-N настоящего изобретения могут быть термореактивными.

Группа О

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретановые материалы, содержащие первую часть кристаллических частиц, обладающих самоориентацией и связанных вместе для фиксации их ориентации вдоль первого кристаллографического направления, и вторую часть кристаллических частиц, обладающих самоориентацией и связанных вместе для фиксации их ориентации вдоль второго кристаллографического направления, причем первое кристаллографическое направление отличается от второго кристаллографического направления, где указанные кристаллические частицы составляют, по меньшей мере, приблизительно 30% от суммарного объема полиуретанового материала.

Частицы взаимодействуют друг с другом или с поверхностью основы, выравнивая их кристаллографические оси в одном, двух или трех направлениях. Используемое в данном случае определение «выравнивая» или «выровненные» относительно кристаллических частиц означает, что частицы указанной кристаллической части расположены в ряд, как правило, фиксированного положения и ориентации. Предпочтительная степень выравнивания будет зависеть от предполагаемого применения материала. Для выравнивания желательно, чтобы частицы имели одинаковую форму с доминантными плоскими поверхностями в подходящей ориентации, например перпендикулярные или параллельные по отношению к желаемому направлению выравнивания.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения первая часть кристаллических частиц выравнивается в двух направлениях. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения первая часть кристаллических частиц выравнивается в трех направлениях. В некоторых вариантах кристаллические частицы выравниваются вдоль отрезка, находящегося в интервале приблизительно от 1 до 50 нм вдоль любого направления.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения вторая часть кристаллических частиц выравнивается в двух направлениях. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения вторая часть кристаллических частиц выравнивается в трех направлениях.

Кристаллические частицы настоящего изобретения обладают, по меньшей мере, «самовыравнивающейся» морфологией. Используемое в данном случае определение «самовыравнивающаяся» морфология включает любые частицы, которые способны к самоорганизации с образованием поликристаллической структуры, где одинарные частицы располагаются вдоль, по меньшей мере, одного кристаллографического направления в областях более высокой плотности и порядка, например, типа ламелей. Примерами морфологий кристаллических частиц с самовыравнивающейся морфологией являются кубические частицы, гексагональные пластинки, гексагональные волокна, прямоугольные пластинки, прямоугольные частицы, треугольные пластинки, квадратные пластинки, тетраэдры, кубы, восьмиугольники и их смеси.

Самовыравнивающаяся морфология может проявлять ориентацию, которая может составлять приблизительно до 10 градусов от желаемого направления выравнивания, при этом все еще фиксируя желаемые свойства в достаточной степени. Следовательно, частицы, обладающие такими морфологиями, представляют собой частицы, которые по существу имеют необходимую морфологию. Например, для частиц, которые являются кубическими, частицы не должны быть безупречными кубами. Оси не должны ни находиться идеально под углом 90°С, ни быть совершенно одинаковыми по длине. Углы также могут быть срезаны с частиц. Более того, определения «куб» или «кубический» предназначены для того, чтобы сделать ссылку на морфологию, и не предназначены для ограничения частиц системами кубических кристаллов. Действительно, одинарные кристаллические частицы, которые имеют ромбическую, тетрагональную или ромбоэдрическую кристаллическую структуру, также могут быть использованы в качестве кубов, если они обладают определенной кубической морфологией. Другими словами, любые по существу ортогональные одинарные кристаллические частицы, в которых поверхности являются по существу квадратными, по существу треугольными или и теми и другими, которые обладают по существу кубической морфологией, с позиций настоящего изобретения считаются кубическими.

Кристаллические частицы могут быть выровнены в монолитные структуры, содержащие один слой кристаллов или множество слоев кристаллов. Слой или слои, как правило, являются плоскими, хотя слои могут соответствовать искривленным поверхностям или сложным геометриям в зависимости от формы поддерживающего материала-основы во время формирования и во время отверждения полиуретана.

Поликристаллические материалы настоящего изобретения получают путем уплотнения и выравнивания множества одинарных кристаллических частиц в линию, чтобы достичь одно-, двух- или трехмерного выравнивания. В некоторых неограничивающих вариантах частицы могут обладать способностью самогруппироваться в линии при выдерживании или при тепловой обработке. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления для получения уровня диффузии в твердом состоянии, достаточного, чтобы связать вместе соседние частицы, требуются температуры, выше приблизительно половины температуры плавления, которая в большинстве случаев обычно находится в интервале приблизительно от 35 до 100°С. Выбранный температурный интервал будет зависеть от материала, который необходимо соединить, но может быть легко определен квалифицированным в данной области специалистом без проведения чрезмерных экспериментов в рамках заданного интервала. Стадии получения могут быть повторены с образованием поликристаллического материала, имеющего множество слоев выровненных частиц.

Полученный материал является по существу трехмерным объектом с одним, двумя или тремя пространственными выравниваниями одинарных кристаллических частиц в пределах объекта.

5 Фиг.4 представляет собой микрофотографию в ПЭМ (ТЕМ), показывающую отливку из полиуретана, полученного в соответствии с примером А, рецептура 2. Указанная отливка проанализирована с использованием ПЭМ через две недели после полимеризации полиуретана. Отливка хранилась при комнатной температуре (приблизительно 25°C) в течение двух недель. Как показано на фиг.4, различных областей расположенных в ряд кристаллов не наблюдается.

10 Фиг.5 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую отливку из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2. Указанная отливка проанализирована с использованием ПЭМ через три недели после полимеризации полиуретана. Отливка хранилась при комнатной температуре (приблизительно 25°C) в течение трех недель. Как показано на фиг.5, наблюдается начальное формирование кристаллических доменов.

15 Фиг.6 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую отливку из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2. Указанная отливка проанализирована с использованием ПЭМ через семь месяцев после полимеризации полиуретана. Отливка хранилась при комнатной температуре (приблизительно 25°C) в течение семи месяцев. На микрофотографии фиг.6 видна область расположенных в ряд кристаллов, как правило, параллельных стрелкам.

20 Фиг.7 представляет собой электронную дифрактограмму полиуретана примера А, рецептура 2, хранившегося при комнатной температуре (приблизительно 25°C) в течение семи месяцев. Яркие пятна на рисунке представляют собой отражения от плоскостей кристаллической решетки, которые составляют по размеру приблизительно 8×4 нм.

25 Фиг.8 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую отливку из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, полученную после выдерживания при комнатной температуре в течение приблизительно 7 месяцев. На микрофотографии фиг.8 видно много областей или доменов расположенных в ряд кристаллов, как правило, параллельных стрелкам, причем домены ориентированы в различных направлениях и проявляют более высокую плотность доменов, чем образцы, выдержанные в течение трех недель.

30 Фиг.9 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую первую часть отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, полученную после выдерживания при комнатной температуре в течение приблизительно от двух до четырех недель. Отливку хранили при комнатной температуре в течение от двух до четырех недель. Как показано на фиг.9, различных областей расположенных в ряд кристаллов не наблюдается.

35 Фиг.10 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую вторую часть отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, показанную на фиг.9. Как видно в ограниченной области на фиг.10, наблюдается начальное образование кристаллических доменов.

40 Образцы, представленные на фиг.9 и 10, имеют ударостойкость по Гарднеру 180 дм фунт.

45 Фиг.11 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую отливку из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2. Указанная отливка проанализирована с использованием ПЭМ приблизительно через две-четыре недели

после полимеризации полиуретана. Отливку хранили при комнатной температуре в течение двух-четырех недель. На микрофотографии фиг.11 на ограниченных участках видны области расположенных в ряд кристаллов.

5 Фиг.12 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую первую часть отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, полученную после выдерживания при комнатной температуре в течение приблизительно 7 месяцев. На микрофотографии фиг.12 видна большая область или домен расположенных в ряд кристаллов.

10 Фиг.13 представляет собой микрофотографию в ПЭМ, показывающую вторую часть отливки из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, показанную на фиг.12. На микрофотографии фиг.13 видно много областей и доменов расположенных в ряд кристаллов, причем домены ориентированы в различных направлениях и проявляют более высокую плотность доменов, чем образцы, 15 выдержанные в течение более короткого периода времени.

Образцы, представленные на фиг.12 и 13, имеют ударостойкость по Гарднеру 640 дм·фунт.

20 Фиг.14 представляет собой график теплового потока как функцию температуры при измерении с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, DSC) для отливок из полиуретана в соответствии с примером А, рецептура 2, полученный после выдерживания при обычных условиях в течение двух недель, трех месяцев и семи месяцев, соответственно. Энтальпия эндотермы плавления кристаллических доменов растет во времени, показывая изменение в морфологии 25 полимера и микроструктуры во времени, даже если полимер является стеклообразным и высокосшитым с температурой стеклования 235°F (113°C). По мере роста числа и размера кристаллических доменов энтальпия плавления повышается. Ударостойкость по Гарднеру растет со временем. Через две недели ударостойкость по Гарднеру 30 составляет 180 дм·фунт. Через три месяца ударостойкость по Гарднеру составляет 380 дм·фунт. Через семь месяцев ударостойкость по Гарднеру составляет 640 дм·фунт.

35 Фиг.15 представляет собой график ударостойкости по Гарднеру как функцию модуля Юнга для отливок из полиуретана в соответствии с примером А, рецептуры 2 и 1, полученный после выдерживания при обычных условиях в течение семи месяцев и одного года, соответственно. Через семь месяцев в случае рецептуры 2 ударостойкость по Гарднеру составляет 640 дм·фунт. Через один год в случае рецептуры 1 ударостойкость по Гарднеру составляет 400 дм·фунт.

40 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал включает монолитный агломерат первой части кристаллических частиц с малоугловыми межзеренными границами между ними, связанных вместе полимерной фазой.

45 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал включает монолитный агломерат второй части кристаллических частиц с малоугловыми межзеренными границами между ними, связанных вместе полимерной фазой.

50 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал включает монолитный агломерат первой части кристаллических частиц с малоугловыми межзеренными границами и, как правило, с аморфной фазой между ними.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал включает монолитный агломерат второй части кристаллических частиц с

малоугловыми межзеренными границами и, как правило, с аморфной фазой между ними.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления толщина первой части кристаллических частиц составляет менее чем приблизительно 50 нм. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления толщина второй части кристаллических частиц составляет менее чем приблизительно 50 нм. Длина и ширина, соответственно, первой части могут меняться, например, приблизительно 4 нм на 8 нм.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления толщина первой части кристаллических частиц может находиться в интервале приблизительно от 10 до 100 нм. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления толщина второй части кристаллических частиц может находиться в интервале приблизительно от 4 до 50 нм. Длина и ширина, соответственно, второй части могут меняться, например, приблизительно 4 нм на 8 нм.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления кристаллические частицы составляют, по меньшей мере, приблизительно 30% от общего объема материала. В других неограничивающих вариантах осуществления кристаллические частицы составляют, по меньшей мере, приблизительно 40%, или, по меньшей мере, приблизительно 50%, или, по меньшей мере, приблизительно 60%, или, по меньшей мере, приблизительно 70%, или, по меньшей мере, приблизительно 80%, или, по меньшей мере, приблизительно 90% от общего объема материала. Процент кристаллических частиц может быть определен с помощью ДСК. Например, изделие, полученное из рецептуры 2, описанной ниже, выдержанное при обычных условиях (приблизительно 25°C) в течение 7 месяцев, имеет кристалличность приблизительно 43% об.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретан содержит продукт реакции компонентов, включающих: (а) приблизительно 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата); (b) приблизительно 0,3 эквивалента триметилпропана; (с) приблизительно 0,7 эквивалента бутандиола или пентандиола. В некоторых неограничивающих вариантах бутандиол представляет собой 1,4-бутандиол. В некоторых неограничивающих вариантах пентандиол представляет собой 1,5-пентандиол.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления стойкость к ударным нагрузкам описанных выше полиуретанов и поли(мочевинуретанов) Групп А-М в соответствии с настоящим изобретением может быть улучшена за счет выдерживания или тепловой обработки.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал после образования может быть выдержан, по меньшей мере, в течение приблизительно 2 недель. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал после образования может быть выдержан, по меньшей мере, в течение приблизительно 2 месяцев. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал после образования может быть выдержан, по меньшей мере, в течение приблизительно 7 недель.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал после образования нагревают при температуре приблизительно от 90 до 150°C, или приблизительно от 200 до 290°F (приблизительно от 93 до 143°C) в течение приблизительно от 1 до 24 часов. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретановый материал нагревают при температуре, достаточной для индуцирования подвижности межзеренной границы так, что частицы растут до тех

пор, пока столкновение с межзеренными границами соседних кристаллов не станет препятствовать дополнительному росту. Конечным результатом является поликристаллическая микроструктура, зерна которой для всех практических целей располагаются в ряд в двух или трех направлениях так, что они ведут себя подобно
5 одному кристаллу относительно некоторого желаемого свойства.

Стойкость к ударным нагрузкам или гибкость может быть измерена с использованием ряда обычных методик, известных специалистам в данной области техники. Гибкость материалов может быть измерена с помощью испытания
10 прочности при ударе по Гарднеру с использованием прибора Гарднера для испытания прочности при ударе в соответствии со стандартом ASTM-D 5420-04, который состоит из 40-дюймовой (101,6 см) алюминиевой трубки, в которой 8- или 16-фунтовая (17,6- или 35,2-кг) масса падает с различной высоты на металлический дротик, находящийся
15 на основе, подвергающейся испытанию, с размерами образца (2×2×1/8 дм) (5,1×5,1×0,3 см). В неограничивающем варианте данные по ударостойкости для испытания прочности при ударе по Гарднеру составляют, по меньшей мере, приблизительно 65 дм·фунт (7,3 Дж), или приблизительно от 65 до 640 дм·фунт (7,3-72 Дж).

В другом варианте стойкость к ударным нагрузкам может быть измерена с
20 использованием испытания Dynatup Test в соответствии со стандартом ASTM-D 3763-02, которое состоит в высокоскоростном испытании с помощью динамометрического элемента, который измеряет суммарное поглощение энергии в первые микросекунды удара. Ударостойкость может быть измерена в джоулях. В неограничивающем
25 варианте основа может иметь ударную вязкость, по меньшей мере, приблизительно 35 Дж, или приблизительно от 35 до 105 Дж.

Группа Р

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает полиуретановую порошковую покрывающую композицию. Порошковые
30 покрывающие композиции могут быть приготовлены из любых полиуретанов или поли(мочевинуретанов) Групп А-N, подробно описанных выше.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способы приготовления полиуретановой порошковой покрывающей
35 композиции, которые включают стадии: взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом с образованием, как правило, твердого предполимера с гидроксильной функциональностью; плавления предполимера с гидроксильной функциональностью; плавления, по меньшей мере, одного, как правило, твердого полиизоцианата с образованием расплавленного
40 полиизоцианата; смешения расплавленного предполимера с гидроксильной функциональностью и расплавленного полиизоцианата с образованием смеси; и отверждения смеси с образованием, как правило, твердой порошковой покрывающей композиции.

Обычно твердый предполимер с гидроксильной функциональностью может быть
45 получен при взаимодействии полиизоцианата(ов) с избытком алифатического(их) полиола(ов) и катализатора в количествах, описанных выше, и при нагревании предполимера при температуре приблизительно 140°C или при температуре приблизительно от 150 до 180°C в течение приблизительно от 1 до 24 час, чтобы
50 способствовать по существу полному окончанию реакции компонентов и образованию, как правило, твердого предполимера.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиизоцианат является разветвленным или представляет собой тример, как это обсуждалось выше, а

алифатический полиол представляет собой алифатический диол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода, или 4 или 5 атомов углерода, такой как пропандиол, бутандиол, циклогександиметанол, 1,10-декандиол и/или 1,12-додекандиол. В других неограничивающих вариантах изобретения полиизоцианат может представлять собой любой полиизоцианат, который рассматривался выше, и алифатический полиол может представлять собой разветвленный диол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода, такой как триметилпропан.

Эквивалентное отношение изоцианатных функциональных групп к гидроксильным функциональным группам находится в интервале приблизительно от 1:0,9 до 1:1,1, или составляет приблизительно 1:1.

Как правило, твердый полиизоцианат может быть расплавлен, например, путем нагревания при температуре приблизительно от 35 до 150°C в течение приблизительно от 2 до 24 час с образованием расплавленного полиизоцианата. Расплавленный предполимер с гидроксильной функциональностью и расплавленный полиизоцианат смешивают и отверждают с образованием обычно гомогенной смеси, приемлемой для формирования порошкового покрытия, которое обсуждается ниже. Эквивалентное отношение изоцианатных функциональных групп полиизоцианата к гидроксильным функциональным группам предполимера с гидроксильной функциональностью может находиться в интервале приблизительно от 1,05:1 до 0,95:1, или составляет приблизительно 1:1.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящего изобретения предлагает способы получения полиуретановой порошковой покрывающей композиции, включающие стадии: взаимодействия, по меньшей мере, одного полиизоцианата, по меньшей мере, с одним алифатическим полиолом с образованием, как правило, твердого предполимера с гидроксильной функциональностью; растворения предполимера с гидроксильной функциональностью в первом растворителе с получением первого раствора; растворения, по меньшей мере, одного, как правило, твердого полиизоцианата во втором растворителе, который является тем же самым растворителем или совместим с первым растворителем, с образованием второго раствора; смешения первого и второго растворов; и удаления по существу всего растворителя с образованием, как правило, твердой порошковой покрывающей композиции.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиизоцианат(ы) являе(ю)тся разветвленным(и) или представляе(ю)т собой тример, как это обсуждалось выше, а алифатический полиол представляет собой алифатический диол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода, или 4 или 5 атомов углерода, такой как пропандиол и/или бутандиол. В других неограничивающих вариантах изобретения полиизоцианат может представлять собой любой полиизоцианат, который рассматривался выше, и алифатический полиол может представлять собой разветвленный диол, содержащий от 4 до 18 атомов углерода, такой как триметилпропан.

Как правило, твердый предполимер с гидроксильной функциональностью может быть получен реакцией полиизоцианата(ов) с избытком алифатического(их) полиола(ов) и катализатора, типы и количества которых описаны выше. Предполимер с гидроксильной функциональностью растворяют в первом растворителе с образованием первого раствора. Растворитель может представлять собой любой растворитель, способный растворять предполимер с гидроксильной функциональностью, такой как диполярный апротонный растворитель, например, м-

пирол (N-метил-2-пирролидон), N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, диметилсульфоксид (ДМСО), метиленхлорид, дихлорбутан, циклогексанон, диметилформамид и/или ацетонитрил. Количество растворителя может находиться в интервале приблизительно от 20 до 95% масс. из расчета на массу твердых веществ предполимера с гидроксильной функциональностью.

Как правило, твердый полиизоцианат растворяют во втором растворителе, который представляет собой тот же самый растворитель или совместим с первым растворителем, с получением второго раствора. Растворитель может представлять собой любой растворитель, способный растворять обычно твердый полиизоцианат, такой как диполярный апротонный растворитель, например м-пирол (N-метил-2-пирролидон), N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, диметилсульфоксид (ДМСО), метиленхлорид, диметилформамид и/или ацетонитрил. Количество растворителя может находиться в интервале приблизительно от 20 до 95% масс. из расчета на массу твердых веществ полиизоцианата.

Первый и второй растворы смешивают и удаляют по существу весь растворитель, например, с помощью вакуума в печи, с образованием по существу твердого порошка, приемлемого для применения в качестве покрывающей композиции. Порошок может быть раздроблен или тонко измельчен, если это необходимо.

Способную к отверждению порошковую покрывающую композицию, которая может быть использована в настоящем изобретении, обычно получают вначале путем сухого смешения полимера, например полиуретана или поли(мочевинууретана), сшивающего агента (если он присутствует), частиц и добавок, таких как дегазирующие агенты, агенты для повышения текучести и катализаторы, в смесителе, например в лопадном смесителе Henshel. Смеситель работает в течение периода времени, достаточного, чтобы получить сухую гомогенную смесь загруженных в него материалов. Сухую гомогенную смесь затем смешивают в расплаве в экструдере, например в двухшнековом экструдере с совместным вращением, который работает в температурном интервале, достаточном, чтобы расплавить компоненты, но не допустить образования геля.

Необязательно способная к отверждению порошковая покрывающая композиция настоящего изобретения может быть смешана в расплаве на двух или более стадиях. Например, смесь первого расплава готовят в отсутствие катализатора отверждения. Смесь второго расплава готовят при более низкой температуре из сухой смеси первого расплава и катализатора отверждения. Смешанную в расплаве способную к отверждению порошковую покрывающую композицию, как правило, измельчают до среднего размера частиц, например от 15 до 30 микрон.

С другой стороны, порошковые покрывающие композиции настоящего изобретения могут быть получены путем смешения и экструдирования ингредиентов, как описано выше, но без частиц. Частицы могут быть добавлены к рецептуре в качестве пост-добавки путем простого примешивания частиц в измельченную порошковую покрывающую композицию, например, путем смешения с использованием смесителя Henschel. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения порошковую покрывающую композицию суспендируют в жидкой среде, такой как вода, которая может быть нанесена разбрызгиванием.

Группа Q

В некоторых неограничивающих вариантах композиции настоящего изобретения могут дополнительно включать один или несколько типов усиливающих материалов. Такие усиливающие материалы могут присутствовать в любой желаемой физической

форме, например в виде частиц, в том числе, но без ограничения ими, в виде наночастиц, агломератов, волокон, мелко нарезанных волокон, матов и т.д.

Усиливающие материалы могут быть образованы из материалов, выбранных из группы, включающей полимерные неорганические материалы, неполимерные неорганические материалы, полимерные органические материалы, неполимерные органические материалы, их композиты и их смеси, которые химически отличаются от полиуретана или поли(мочевинуретана). Используемое в данном случае определение «химически отличаются» от полиуретана или поли(мочевинуретана) означает, что усиливающий материал имеет, по меньшей мере, один другой атом или имеет другое расположение атомов по сравнению с полиуретаном или поли(мочевинуретаном).

Используемое в данном случае определение «полимерный неорганический материал» означает полимерный материал, имеющий главную цепочку повторяющегося звена на основе элемента или элементов, отличных от углерода (см. публикацию: James Mark et al., *Inorganic Polymers*, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series (1992), стр. 5, которая включена в данное описание в качестве ссылки). Более того, используемое в данном случае определение «полимерные органические материалы» означает синтетические полимерные материалы, полусинтетические полимерные материалы и природные полимерные материалы, которые все имеют главную цепь повторяющегося звена на основе углерода.

Используемое определение «органический материал» означает углеродсодержащие соединения, где углерод, как правило, связан сам с собой и водородом и часто с другими элементами, и также исключает бинарные соединения, такие как оксиды углерода, карбиды, сульфид углерода и т.д.; такие трехчленные соединения, как цианиды металлов, карбонилы металлов, фосген, карбонилсульфид и другие; и углеродсодержащие ионные соединения, такие как карбонаты металлов, например, карбонат кальция и карбонат натрия (см., например, публикации: R. Lewis, Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* (12-th Ed., 1993), pp. 761-762; и M. Silberberg, *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change* (1996), p. 586, которые включены в данное описание в качестве ссылки).

Используемое в данном случае определение «неорганический материал» означает любой материал, который не является органическим материалом.

Используемое в данном случае определение «композитный материал» означает комбинацию двух или более различных материалов. Например, композитная частица может быть образована из первичного материала, который покрыт, плакирован или капсулирован одним или несколькими вторичными материалами с образованием композитной частицы, которая имеет более мягкую поверхность. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления частицы, образованные из композитных материалов, могут быть получены из первичного материала, который покрыт, плакирован или капсулирован с помощью различных форм первичного материала. Для получения большей информации по частицам, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, см. публикацию G. Wypych, *Handbook of Fillers*, 2-nd Ed., (1999), p. 15-202, которая включена в описание в качестве ссылки.

Усиливающие материалы, приемлемые для применения в композициях настоящего изобретения, могут включать неорганические элементы или соединения, известные в данной области техники. Подходящие неполимерные, неорганические усиливающие материалы могут быть образованы из керамических материалов, металлических материалов и смесей любых из перечисленных материалов. Неполимерные, неорганические материалы, которые могут быть полезны при формировании

усиливающих материалов настоящего изобретения, включают неорганические материалы, выбранные из группы, включающей графит, металлы, оксиды, карбиды, нитриды, бориды, сульфиды, силикаты, карбонаты, сульфаты и гидроксиды.

5 Подходящими керамическими материалами являются оксиды металлов, нитриды металлов, карбиды металлов, сульфиды металлов, силикаты металлов, бориды металлов, карбонаты металлов и смеси любых из вышеперечисленных.

Неограничивающими примерами подходящих металлов являются молибден, платина, палладий, никель, алюминий, медь, золото, железо, серебро, сплавы и смеси любых из 10 перечисленных выше металлов. Неограничивающим примером нитридов металлов является, например, нитрид бора; неограничивающим примером оксидов металлов является, например, оксид цинка; неограничивающими примерами подходящих сульфидов металлов являются, например, дисульфид молибдена, дисульфид тантала, дисульфид вольфрама и сульфид цинка; неограничивающими примерами силикатов 15 металлов являются, например, силикаты алюминия и силикаты магния, например вермикулит. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления усиливающий материал по существу не содержит (менее чем 5% масс. или менее чем 1% масс.) или не содержит наполнители, такие как карбонат натрия, карбонат кальция, силикаты, альгинаты, сажа, и оксиды металлов, такие как диоксид титана, диоксид кремния и оксид цинка. 20

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления усиливающие материалы могут включать сердцевину по существу из одного неорганического оксида, такого как диоксид кремния в коллоидной или аморфной форме, оксид 25 алюминия или коллоидный оксид алюминия, диоксид титана, оксид цезия, оксид иттрия, коллоидный оксид иттрия, оксид циркония, например коллоидный или аморфный оксид циркония, и смеси любых из перечисленных компонентов; или неорганического оксида одного типа, на который нанесен органический оксид 30 другого типа. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления усиливающие материалы не должны сильно влиять на оптические характеристики отвержденной композиции. Используемое в данном случае определение «прозрачный» означает, что отвержденное покрытие имеет показатель мутности (ВУК Haze index) менее чем 50 при измерении с использованием прибора ВУК/Haze Gloss Instrument. 35

Композиция может включать предшественники, приемлемые для формирования частиц диоксида кремния *in situ* с помощью способа золь-гель. Композиция в соответствии с настоящим изобретением может содержать алкоксисиланы, которые могут быть гидролизваны с образованием частиц диоксида кремния *in situ*. 40

Например, тетраэтилортосиликат может быть гидролизован с помощью такой кислоты, как соляная кислота, и конденсирован с образованием частиц диоксида кремния. Другими полезными частицами являются поверхностно модифицированные диоксиды кремния, например, описанные в патенте США №5853809 (колонка 6, строка 51 - колонка 8, строка 43, включен в описание в качестве ссылки). 45

В настоящем изобретении могут быть использованы золи, такие как органозоли, усиливающих частиц. Такие золи могут представлять собой широкий спектр коллоидных диоксидов кремния с небольшими частицами, имеющими средний размер частиц в интервалах, описанных ниже. Коллоидные диоксиды кремния могут быть 50 поверхностно модифицированы во время или сразу после образования частиц. Такие поверхностно модифицированные диоксиды кремния могут иметь на своей поверхности химически связанные углеродсодержащие остатки, а также такие группы, как безводные SiO₂-группы и SiOH-группы, различные ионные группы, физически

ассоциированные или химически связанные с поверхностью диоксида кремния, адсорбированные органические группы или комбинации любых из перечисленных выше компонентов, в зависимости от желаемых характеристик частиц диоксида кремния. Такие поверхностно модифицированные диоксиды кремния подробно описаны в патенте США №4680204, который включен в описание в качестве ссылки. Такие коллоидные диоксиды кремния с небольшими частицами легко доступны, по существу бесцветны и обладают показателями преломления, которые дают возможность включать их в композицию, что, без дополнительных пигментов или компонентов, которые, как известно в данной области техники, окрашивают и/или снижают прозрачность таких композиций, приводит к бесцветным, прозрачным композициям или покрытиям.

Другими подходящими неограничивающими примерами усиливающих материалов являются коллоидные диоксиды кремния, такие как диоксиды кремния, являющиеся коммерческими продуктами Nissan Chemical Company под торговым названием ORGANOSILICASOLS™, такие как ORGANOSILICASOLS™ MT-ST, и коммерческими продуктами Clariant Corporation как HIGHLINK™; коллоидные оксиды алюминия, такие как оксиды алюминия, являющиеся коммерческими продуктами Nalco Chemical под торговым названием NALCO 8676®; и коллоидные оксиды циркония, такие как оксиды циркония, предлагаемые Nissan Chemical Company под торговым названием HIT-32M®.

В некоторых неограничивающих вариантах настоящего изобретения усиливающий материал имеет наноструктуру. Используемое в данном случае определение «наноструктура» относится к трехмерному объекту, где длина наиболее длинного размера находится в интервале от 1 до 1000 нм, например от 1 до 500 нм или от 1 до 100 нм, или от 1 до 40 нм.

Наноструктурные усиливающие материалы могут быть введены в матрицу полимера путем распределения предварительно полученных наноструктур, таких как, например, наноглины, в полимерном растворе. Альтернативно или дополнительно, наноструктурные усиливающие материалы могут быть введены в полимерную матрицу путем формирования наноструктур *in situ*. Например, наноструктурные усиливающие материалы могут быть образованы *in situ* смешением раствора предшественника для получения полиуретана или поли(мочевинуретана) с предшественником для наноструктур с образованием смеси, формирования наноструктур в матрице полимера из предшественника наноструктур и образования полимера из раствора предшественника полимера.

Используемое в данном случае выражение «раствор предшественника для полиуретана или поли(мочевинуретана)» относится к любому материалу, который может быть использован в качестве исходного материала для образования полиуретана или поли(мочевинуретана), как это описано выше. Например, если желаемым конечным продуктом является алифатический полиуретан, подходящими предшественниками полимера являются, но не ограничиваются ими, 1,4-бутандиол, триметилпропан и бис(4-изоцианатоциклогексил)метан и тиодиэтанол.

Используемое в данном случае выражение «предшественник для наноструктур» относится к любому материалу, который может быть использован в качестве исходного материала для образования наноструктур.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения к смеси добавляют растворитель, такой как вода, этанол, изопропанол, бутанол и т.д.

Наноструктуры образуются, пока вязкость полимера настолько низка, что

наноструктуры могут сами внедряться в матрицу полимера. Образование наноструктур может быть инициировано с использованием различных методик. В неограничивающем варианте настоящего изобретения наноструктуры образуются за счет регулирования рН смеси. Кислота или основание, например аммиак, могут быть использованы для регулирования рН раствора. В зависимости от соответствующего раствора предшественника полимера и соответствующего предшественника для наноструктур существует оптимальный интервал значений рН, в котором будут формироваться наноструктуры. Квалифицированному в данной области специалисту известно, что оптимальный интервал рН определяется по обоим предшественникам.

В другом неограничивающем варианте изобретения смесь может быть нагрета, чтобы инициировать образование наночастиц. Смесь может быть нагрета до любой температуры при условии, что смесь не нагревают до температуры выше температуры, при которой раствор предшественника будет разрушаться. Например, раствор предшественника, содержащий полиуретан или поли(мочевинууретан), нельзя нагревать выше 200°C, так как эта температура соответствует температуре, при которой полиуретан или поли(мочевинууретан) начинают разлагаться. Как и для интервала рН, оптимальный температурный интервал, при котором будут образовываться частицы, зависит от соответствующего раствора предшественника полиуретата или поли(мочевинууретана) и соответствующего предшественника для наноструктур. Квалифицированному в данной области специалисту известно, что оптимальный температурный интервал определяется по обоим предшественникам. Как правило, чем выше температура, до которой смесь нагревают, и/или чем дольше нагревают смесь, тем больше размер наноструктур, которые будут образовываться.

В еще одном неограничивающем варианте изобретения образование наноструктур осуществляется путем нагревания смеси после установления рН смеси. В другом неограничивающем варианте изобретения образование наноструктур осуществляется путем нагревания смеси, а затем регулированием рН смеси.

В других различных неограничивающих вариантах изобретения наноструктуры могут быть образованы за счет использования одной или нескольких из следующих методик: повышение давления на смесь; изменение концентрации раствора предшественника для полиуретана или поли(мочевинууретана); использование инициатора образования наноструктур; и зародышеобразование (добавление не более чем 5% желаемого наноструктурного материала из расчета на предполагаемую массу образованных наноструктур, что хорошо известно в данной области техники).

Образованные наноструктуры представляют собой заряженные образцы. Если рН раствора регулируют так, чтобы вызвать образование наноструктур, заряд является результатом регулирования рН. Если во время стадии формирования наноструктуры регулирование рН не проводилось, для создания заряда может быть добавлен полимерный стабилизатор, такой как, но без ограничения, полиметакрилат натрия в воде и полиметакрилат аммония в воде, которые оба являются коммерческими продуктами фирмы R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT, доступными как Darvan[®] 7 и как Darvan[®] C, соответственно.

Третья стадия включает образование полиуретана или поли(мочевинууретана) из смеси, содержащей раствор предшественника полиуретана или поли(мочевинууретана). Образование полиуретана или поли(мочевинууретана) может быть вызвано за счет использования различных технологий (как это обсуждено подробно выше), исходя из раствора предшественника полиуретана или поли(мочевинууретана) и предшественника для наноструктур.

В другом варианте настоящего изобретения вторую и третью стадии, описанные выше, меняют местами.

Способ получения полимеров, имеющих наноструктуры, внедренные в матрицу полимера в соответствии с настоящим изобретением, называют процессом «in situ».

Это означает, что наноструктуры формируются во время того же процесса, при котором образуется полимер, в отличие от предварительно сформированных наноструктур, которые диспергируют в полимерный раствор.

Во время некоторых способов настоящего изобретения в смеси могут образовываться ионы (катионы и/или анионы). Образовавшиеся ионы и другие переменные процесса, такие как давление системы, в которой выдерживают смесь, могут влиять на конечный полимер. Например, количество наноструктурного образования и морфология наноструктур будут зависеть от типа и количества ионов, присутствующих в растворе.

В полимерной матрице наноструктуры, как правило, все время приближаются друг к другу и сталкиваются, так как они обладают кинетической энергией. При нормальных условиях некоторые наноструктуры будут соединяться друг с другом и будут образовывать агломераты за счет различных сил взаимодействия, например за счет взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Как обсуждалось выше, агломерирование не является желательным, так как наноструктуры могут фактически становиться частицами с правильными размерами и желаемый эффект внедрения наноструктур уменьшается.

Однако описанные выше способы могут давать полимеры, имеющие наноструктуры в матрице полимера, которые не образуют агломераты до такой степени, чтобы подвергнуть риску эксплуатационные свойства полимера, например, чтобы улучшить термическую стабильность полимера и/или понизить химическую активность полимера. Наноструктуры не образуют агломераты, так как они стабилизированы. Стабилизация может быть осуществлена за счет электростатической стабилизации и/или стерической стабилизации.

Так как наноструктуры в полимерной матрице представляют собой одинаково заряженные образцы, они отталкиваются друг от друга. Это препятствует наноструктурам подходить друг к другу так близко, чтобы они образовали агломерат. Это явление называется электростатической стабилизацией.

Так как наноструктуры окружены раствором предшественника полимера, при формировании наноструктуры теряют степень свободы, которой они обладали бы в противном случае, поскольку наноструктуры сближаются друг с другом. Такую потерю степени свободы выражают в термодинамических терминах в виде потери энтропии, которая создает необходимый барьер, чтобы препятствовать образованию агломератов. Такое явление называют стерической стабилизацией. Такой же принцип применим, когда способ включает образование полимера перед образованием наноструктур.

Концентрация наноструктур в полимерной матрице может находиться в интервале приблизительно от 0,1 до 90%, например от 3 до 85%, или от 15 до 80% из расчета на общий объем. Наноструктуры в полимерной матрице могут иметь следующую форму: сферическую, многогранную кубическую, треугольную, пятиугольную, ромбовидную, игольчатую, форму стержня или форму диска. Наноструктуры в полимерной матрице могут иметь соотношение геометрических размеров от 1:1 до 1:1000, например от 1:1 до 1:100.

Неограничивающими примерами подходящих наноструктурных материалов

являются наноструктуры оксида титана, оксида алюминия, смешанного оксида индия и олова (ИТО), смешанного оксида сурьмы и олова (АТО), монобутилоловотрихлорида, ацетата индия и трихлорида сурьмы, введенные в полимерную матрицу. Подходящими предшественниками для наноструктур оксида титана являются, но не ограничиваются ими, изопророксид титана, хлорид титана(IV) и титанилосалат калия. Подходящими предшественниками для наноструктур оксида алюминия являются, но не ограничиваются ими, изопророксид алюминия, три-трет-бутоксид алюминия, три-втор-бутоксид алюминия, триэтоксид алюминия и пентандионат алюминия. Подходящими предшественниками для наноструктур оксида циркония являются, но не ограничиваются ими, изопророксид циркония, трет-бутоксид циркония, буютоксид циркония, этоксид циркония, 2,4-пентандионат циркония и трифторпентандионат циркония.

На первой стадии раствор предшественника для полиуретана или поли(мочевинуретана) смешивают с предшественником для наноструктур.

На второй стадии в полимерной матрице формируют наноструктуры из предшественника наноструктур. Образование наноструктур может быть вызвано регулированием значения рН смеси с последующим нагреванием. Значение рН можно регулировать введением в смесь агента, такого как аммиак. В случае наноструктур ИТО в водном растворе уретана или мочевиноуретана наноструктуры начинают формироваться при $\text{pH} > 8$. После установления рН смесь нагревают до температуры до 100°C . Нагревание раствора до температуры выше чем 100°C может вызвать разложение полимерной матрицы. Как обсуждалось выше, нагревание смеси в течение более длительного периода времени может привести к увеличению размера наноструктур.

На третьей стадии раствор предшественника полимера превращают в полимер, как это описано выше, для образования полиуретана и поли(мочевинуретана).

В неограничивающем варианте изобретения полученный усиленный полимер используют в качестве промежуточного слоя в многослойных стеклах для применения в автомобилях и в архитектуре. Как известно в данной области техники, многослойные стекла могут быть произведены путем наложения промежуточного слоя между двумя прозрачными стеклянными листами.

В таком конкретном варианте настоящего изобретения как многослойное стекло для применения в автомобилях и в архитектуре важно, чтобы наноструктуры не образовывали агломераты. Если наноструктуры образуют агломераты и фактически достигают диаметра больше чем 200 нм, наноструктуры будут рассеивать лучи видимого света в такой степени, что пропускание через прокладочный слой будет недостаточным для применения. Полимер с наноструктурами, имеющими приемлемый размер для такого варианта применения, может быть выявлен с использованием «значения мутности». Значение мутности связано со степенью, до которой существуют препятствия для прозрачности. Чем крупнее наноструктуры, присутствующие в полимерной матрице, тем выше значение мутности. В соответствии с настоящим изобретением многослойное стекло для автомобиля и для применения в архитектуре имеет значение мутности менее чем или равное приблизительно 1%, например менее чем или равное приблизительно 0,3%, или менее чем или равное приблизительно 0,2%, при измерении с использованием системы Hazeguard System (BYK-Gardner, Columbia, MD).

В варианте изобретения, где получают полиуретан или поли(мочевинуретан), имеющий наноструктуры оксида титана, внедренные в полимерную матрицу, первая

стадия может включать смешение изопропоксида титана с 1-10% масс. раствора H_2O_2 и подходящими предшественниками полиуретана или поли(мочевинуретана), которые описаны выше. H_2O_2 действует как инициатор для наноструктур оксида титана, особенно для наноструктур оксида титана в октаэдритной форме (в форме анатаза). Необязательно полимеры, такие как полиоксиэтилен(20)сорбитанмоноолеат, коммерчески доступный как Tween[®] 80 (ICI Ltd., Bridgewater, NJ), могут быть добавлены к раствору, чтобы помочь стабилизировать наноструктуры оксида титана.

На второй стадии наноструктуры оксида титана формируются из предшественника за счет нагревания смеси до температуры до 100°C.

На третьей стадии раствор предшественника полимера превращают в полиуретан или поли(мочевинуретан), что подробно обсуждалось выше.

В неограничивающем варианте настоящего изобретения полиуретан или поли(мочевинуретан), содержащие наноструктуры оксида титана, оксида алюминия или оксида циркония, внедренные в матрицу полимера, могут быть использованы в качестве оптической линзы. Полимер с наноструктурами, имеющими приемлемый для оптической линзы размер, может быть выявлен с использованием «значения мутности». В соответствии с настоящим изобретением оптическая линза имеет значение мутности менее чем или равное приблизительно 0,5%, например менее чем или равное приблизительно 0,2%, при измерении с использованием системы Hazeguard System (BYK-Gardner, Columbia, MD).

В неограничивающем варианте изобретения получают полиуретан, имеющий наноструктуры из ИТО или АТО, внедренные в полимерную матрицу. Такой полимер может быть получен следующим образом. На первой стадии раствор предшественника из триметилпропана, метилен-бис(4-циклогексизоцианата) и тиодиэтанола смешивают с предшественником наноструктур ИТО или АТО.

Подходящий раствор предшественника для полиуретана представляет собой триметилпропан, метилен-бис(4-циклогексизоцианат) и тиодиэтанол и включает, но без ограничения, 1,4-бутандиол. Подходящие предшественники для наноструктур ИТО включают трихлорид монобутилолова и ацетат индия. Подходящим предшественником для наноструктур АТО является трихлорид сурьмы.

На второй стадии из предшественника формируются наноструктуры ИТО или АТО. Образование наноструктур может быть вызвано путем регулирования значения pH раствора при введении в смесь агента, такого как аммиак, с последующим нагреванием смеси. В случае наноструктур ИТО наноструктуры начинают формироваться при pH > 8. После установления значения pH смесь нагревают до температуры до 100°C. Как обсуждалось выше, нагревание смеси в течение более длительного периода времени может привести к увеличению размера наноструктур.

На третьей стадии 1,4-бутандиол смешивают с триметилпропаном, метилен-бис(4-циклогексизоцианатом) и тиодиэтанолом, что хорошо известно в данной области техники. Например, 1,4-бутандиол, тиодиэтанол, триметилпропан (ТМП, TMP) и DESMODUR[®] W - все могут быть смешаны в реакторе и нагреты до 180°F. Смесь смешивают в вакууме в течение приблизительно 15 минут, и затем к смеси добавляют оловянный катализатор, такой как дибутилоловодилаурат или карбонат висмута, в концентрации 25 част./млн. Затем смесь разливают в стекольную форму и отверждают в течение, по меньшей мере, 20 часов при 250°F (121°C) с образованием полиуретана.

В неограничивающем варианте изобретения триметилпропан, метилен-бис(4-циклогексизоцианат), тиодиэтанол, имеющие наноструктуры ИТО или АТО, внедренные в полимерную матрицу, используют для получения антистатического слоя

для иллюминаторов самолета. Полимер с наноструктурами имеет модуль упругости, который больше модуля упругости стандартных триметилпропана, метилен-бис(4-циклогексизоцианата), тиоэтанол в отсутствие наноструктур ИТО/АТО.

В других неограничивающих вариантах изобретения усиливающий материал представляет собой наноструктурный усиливающий материал, образованный *in situ* за счет набухания полиуретана в растворителе, содержащем предшественник для наноструктур, и за счет формирования наноструктур в матрице полиуретана из предшественника наноструктур. Неограничивающими примерами подходящих растворителей для мягкого набухания полимера являются метанол, метиловый эфир пропиленгликоля, такой как DOWANOL PM (коммерчески доступен от Dow Chemical Co., Midland, Michigan), диацетоновый спирт, 2-пропанол, 1-пропанол и ацетилпропанол.

Полимер с наноструктурами, имеющими соответствующий размер для иллюминаторов самолетов, может быть выявлен с использованием «значения мутности». В соответствии с настоящим изобретением многослойный иллюминатор для самолетов имеет значение мутности менее чем или равное приблизительно 1%, например менее чем или равное приблизительно 0,5%, при измерении с использованием системы Hazeguard System (BYK-Gardner).

В некоторых неограничивающих вариантах настоящего изобретения усиливающие материалы имеют значение твердости выше, чем значение твердости материалов, которые могут изнашивать трением полимерное покрытие или полимерную основу. Примерами материалов, которые могут изнашивать трением полимерное покрытие или полимерную основу, являются, но не ограничиваются ими, грунт, песок, скальная порода, стекло, автомобильные щетки и т.д. Значения твердости частиц и материалов, которые могут изнашивать трением полимерное покрытие или полимерную основу, могут быть определены с помощью обычного инструментального метода определения твердости, например метода определения твердости по Виккерсу или твердости по Бринеллю; или могут быть определены по оригинальной шкале твердости по Моосу, которая показывает относительную стойкость материала к царапанию поверхности на шкале от одного до десяти. Значения твердости по Моосу нескольких неограничивающих примеров частиц, полученных из неорганических материалов, приемлемых для применения в настоящем изобретении, приведены ниже в таблице А.

Таблица А	
Материал частиц	Твердость по Моосу (оригинальная шкала)
Нитрид бора	2 ¹
Графит	0,5-1 ²
Дисульфид молибдена	1 ³
Тальк	1-1,5 ⁴
Слюда	2,8-3,2 ⁵
Каолинит	2,0-2,5 ⁶
Гипс	1,6-2 ⁷
Кальцит (карбонат кальция)	3 ⁸
Фторид кальция	4 ⁹
Оксид цинка	4,5 ¹⁰
Алюминий	2,5 ¹¹
Медь	2,5-3 ¹²
Железо	4-5 ¹³
Золото	2,5-3 ¹⁴

	Никель	5 ¹⁵
	Палладий	4,8 ¹⁶
	Платина	4,3 ¹⁷
	Серебро	2,5-4 ¹⁸
5	Сульфид цинка	3,5-4 ¹⁹
	<p>¹ K. Ludema, <u>Friction, Wear, Lubrication</u>, (1996) at page 27, включено в качестве ссылки.</p> <p>² R. Weast (Ed.), <u>Handbook of Chemistry and Physics</u>, CRC Press (1975) at page F-22.</p> <p>10 ³ R. Lewis, Sr., <u>Hawley's Condensed Chemical Dictionary</u>, (12th Ed. 1993) at page 793, включено в качестве ссылки.</p> <p>⁴ <u>Hawley's Condensed Chemical Dictionary</u>, (12th Ed. 1993) at page 1113, включено в качестве ссылки.</p> <p>15 ⁵ <u>Hawley's Condensed Chemical Dictionary</u>, (12th Ed. 1993) at page 784, включено в качестве ссылки.</p> <p>⁶ <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>⁷ <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>20 ⁸ <u>Friction, Wear, Lubrication</u> at page 27.</p> <p>⁹ <u>Friction, Wear, Lubrication</u> at page 27.</p> <p>¹⁰ <u>Friction, Wear, Lubrication</u> at page 27.</p> <p>¹¹ <u>Friction, Wear, Lubrication</u> at page 27.</p> <p>¹² <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>¹³ <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>25 ¹⁴ <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>¹⁵ <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>¹⁶ <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>¹⁷ <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>¹⁸ <u>Handbook of Chemistry and Physics</u> at page F-22.</p> <p>30 ¹⁹ R. Weast (Ed.), <u>Handbook of Chemistry Physics</u>, CRC Press (71.sup.st Ed. 1990) at page 4-158</p>	

В некоторых неограничивающих вариантах усиливающий материал может быть образован из первичного материала, который покрыт, плакирован или капсулирован с помощью одного или нескольких вторичных материалов с образованием композитного материала, который имеет более твердую поверхность. В других неограничивающих вариантах осуществления частицы усилителя могут быть получены из первичного материала, который покрыт, плакирован или капсулирован с помощью различных форм первичного материала с образованием композитного материала, который имеет более твердую поверхность.

В некоторых неограничивающих примерах неорганические частицы, полученные из неорганического материала, такого как карбид кремния или нитрид алюминия, могут быть получены с помощью нанесения покрытия из диоксида кремния, карбоната или наноглины с формированием полезной композитной частицы. В других неограничивающих вариантах силановый сочетающий агент с алкильными боковыми цепочками может взаимодействовать с поверхностью неорганической частицы, образованной из неорганического оксида, с получением полезной композитной частицы, имеющей «более мягкую» поверхность. Другие примеры включают плакирование, капсулирование частиц или нанесение покрытия на частицы, которые образованы из неполимерных или полимерных материалов, с помощью различных неполимерных и полимерных материалов. Одним из неограничивающих примеров

таких композитных частиц является DUALITE™, который представляет собой полимерную частицу, покрытую карбонатом кальция, и эти композитные частицы являются коммерческим продуктом фирмы Pierce and Stevens Corporation of Buffalo, N.Y.

5 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления частицы формируют из твердых смазочных материалов. Используемое в данном случае определение «твердое смазочное вещество» означает любое твердое вещество, используемое между двумя поверхностями, чтобы обеспечить защиту от повреждения во время относительного перемещения и/или для снижения трения и истирания. В некоторых
10 неограничивающих вариантах изобретения твердые смазочные вещества представляют собой неорганические твердые смазочные вещества. Используемое в данном случае определение «неорганическое твердое смазочное вещество» означает, что твердые смазочные вещества имеют характерное кристаллическое поведение, что заставляет их разделяться на тонкие, плоские пластинки, которые легко скользят одна
15 по другой и, следовательно, производят антифрикционное смазывающее действие (см. публикацию: R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12-th Ed., 1993), p. 712, которая включена в описание в качестве ссылки). Трение представляет собой сопротивление скольжению одного твердого материала по другому (см. публикацию: F. Clauss, Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids (1972), p. 1, которая включена в
20 описание в качестве ссылки).

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения частицы имеют чешуйчатую структуру. Частицы, имеющие чешуйчатую структуру, состоят из пластов или пластин атомов в гексагональном расположении с сильным связыванием в
25 пределах пласта и слабым Ван-дер-ваальсовым связыванием между пластами, что обеспечивает между пластами низкую прочность при сдвиге. Неограничивающим примером чешуйчатой структуры является гексагональная кристаллическая структура. Неорганические твердые частицы, имеющие чешуйчатую структуру фуллерена (то есть бакиболл), также могут быть использованы.
30

Неограничивающими примерами подходящих материалов, имеющих чешуйчатую структуру, которые могут быть использованы для получения частиц настоящего изобретения, являются нитрид бора, графит, дихалькогениды металлов, слюда, тальк, гипс, каолинит, кальцит, йодид кадмия, сульфид серебра и смеси любых из
35 перечисленных выше веществ. Подходящие дихалькогениды металлов включают дисульфид молибдена, диселенид молибдена, дисульфид тантала, диселенид тантала, дисульфид вольфрама, диселенид вольфрама, а также смеси любых из перечисленных соединений.

40 В некоторых неограничивающих вариантах изобретения усиливающий материал может представлять собой пряди из стекловолокна. Пряди из стекловолокна получают из первичных стеклянных нитей, класса элементарных нитей, как общепризнано, основанных на таких оксидных композициях как силикаты, селективно модифицированных другими оксидными и неоксидными композициями. Полезные
45 первичные стеклянные нити могут быть получены из любого типа способной к образованию волокна стеклянной композиции, известной специалисту в данной области техники, и включают нити, полученные из способных образовывать волокна стеклянных композиций, таких как «Е-стекло», «А-стекло», «С-стекло», «D-стекло», «R-стекло», «S-стекло» и производные «Е-стекла», которые не содержат фтор и/или бор. Используемое в данном случае определение «способное образовывать волокно»
50 означает материал, который может быть сформован, как правило, в непрерывную элементарную нить, волокно, прядь или пряжу. Используемое в данном случае

определение «производное E-стекла», означает стеклянную композицию, которая включает незначительные количества фтора и/или бора или может не содержать фтор и/или бор. Кроме того, используемое в данном случае определение «незначительные количества фтора» означает менее чем 0,5% масс. фтора, или менее чем 0,1% масс. фтора, а определение «незначительные количества бора» означает менее чем 5% масс. бора, или менее чем 2% масс. бора. Базальтовая и минеральная вата являются примерами других способных образовывать волокна стеклянных материалов, которые могут быть использованы в настоящем изобретении. Неограничивающими примерами подходящих не способных образовывать стекловолотно неорганических материалов являются керамические материалы, такие как карбид кремния, сажа, кварц, графит, муллит, оксид алюминия и пьезоэлектрические керамические материалы. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения стеклянные первичные нити получают из E-стекла. Указанные композиции и способы изготовления из них первичных стеклянных нитей хорошо известны специалистам в данной области, и такие стеклянные композиции и методы волокнообразования обсуждаются в публикации К. Loewenstein, The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres, (3d Ed., 1993), pp. 30-44, 47-60, 115-122, 126-135, которая включена в данное описание в качестве ссылки.

Стекловолокна могут иметь номинальный диаметр элементарной нити в интервале приблизительно от 5,0 до 30,0 мкм (соответствующий обозначению нити от D до Y). Как правило, пряжи стекловолокна имеют покрывающую прядь композицию, которая совместима с композицией, нанесенной, по меньшей мере, на часть поверхностей прядей стекловолокна, такой как по существу высушенный остаток. Усиливающие материалы из прядей стекловолокна могут быть использованы в нарезанной форме, в виде в целом непрерывных прядей, матов и т.д.

Частицы также могут быть полыми частицами, образованными из материалов, выбранных из полимерных и неполимерных неорганических материалов, полимерных и неполимерных органических материалов, композитных материалов и смесей любых из перечисленных материалов. Неограничивающие примеры подходящих материалов, из которых могут быть получены полые частицы, обсуждены выше. В некоторых вариантах осуществления полые частицы могут представлять собой полые стеклянные сферы.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления усиливающие материалы могут быть получены из неполимерных органических материалов. Неограничивающими примерами неполимерных органических материалов, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, являются, но не ограничиваются ими, стеараты (такие как стеарат цинка и стеарат алюминия), алмаз, сажа и амид стеариновой кислоты.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления частицы могут быть получены из неорганических полимерных материалов. Неограничивающими примерами полезных неорганических полимерных материалов являются полифосфазены, полисиланы, полисилоксаны, полигерманы, полимерная сера, полимерный селен, силиконы и смеси любых из перечисленных материалов. Неограничивающим примером частицы, полученной из неорганического полимерного материала, которая приемлема для применения в настоящем изобретении, является TOSPEARL, которая представляет собой частицу, полученную из сшитых силоксанов, и которая является коммерческим продуктом Toshiba Silicones Company, Ltd., Япония (См. R.J. Perry “Applications for Cross-Linked Siloxane Particles”, Chemtech.

February 1999, pp. 39-44).

Частицы могут быть получены из синтетических, органических, полимерных материалов, которые химически отличаются от полиуретана или поли(мочевинуретана). Неограничивающими примерами подходящих органических полимерных материалов являются, но не ограничиваются ими, термореактивные материалы и термопластичные материалы. Неограничивающими примерами подходящих термопластичных материалов являются термопластичные сложные полиэферы, такие как полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат и полиэтиленнафталат, поликарбонаты, полиолефины, такие как полиэтилен, полипропилен и полиизобутен, акриловые полимеры, такие как сополимеры стирола и акриловой кислоты, и полимеры, содержащие метакрилат, полиамиды, термопластичные полиуретаны, виниловые полимеры и смеси любых из перечисленных материалов.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полимерный органический материал представляет собой (мет)акриловый полимер или сополимер, содержащий, по меньшей мере, одну функциональную группу, выбранную из группы, включающей силановые группы, карбоксильные группы, гидроксильные группы и амидные группы. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления такие (мет)акриловые полимеры или сополимеры могут присутствовать в виде нановолокон, имеющих диаметр приблизительно до 5000 нм, например, приблизительно от 5 до 5000 нм, или имеющих диаметр меньше длины волны видимого света, например, 700 нм или менее, например, приблизительно от 50 до 700 нм. Волокна могут иметь форму ленты и в этом случае диаметр, как подразумевается, означает самый большой размер волокна. Как правило, ширина лентообразных волокон может составлять приблизительно до 5000 нм, например, приблизительно от 500 до 5000 нм, и толщина составляет приблизительно до 200 нм, например, приблизительно от 5 до 200 нм. Волокна могут быть получены электроформованием керамического расплава, полимерного расплава или полимерного раствора.

Подходящие (мет)акриловые полимеры могут быть получены путем полимеризации присоединением ненасыщенных способных к полимеризации материалов, которые содержат силановые группы, карбоксильные группы, гидроксильные группы и аминные или амидные группы. Неограничивающими примерами полезных силановых групп являются группы, которые имеют структуру Si-X_n (где n представляет собой целое число, имеющее значение в интервале от 1 до 3, а X выбран из атома хлора, сложных алкоксиэфиров и/или ацилоксиэфиров). Такие группы гидролизуются в присутствии воды, в том числе влаги воздуха, с образованием силанольных групп, которые конденсируются с образованием групп $-\text{Si-O-Si}-$. (Мет)акриловый полимер может содержать гидроксильную функциональность, например, когда используют этиленненасыщенный способный к полимеризации мономер с гидроксильной функциональностью, такой как сложные гидроксиалкиловые эфиры (мет)акриловых кислот, содержащие от 2 до 4 атомов углерода в гидроксиалкильной группе. (Мет)акриловый полимер необязательно содержит азотную функциональность, введенную из азотсодержащих этиленненасыщенных мономеров, таких как амины, амиды, мочевины, имидазолы и пирролидоны. Дополнительная информация по таким (мет)акриловым полимерам и методам формования волокна приведена в патентной заявке США с рег №___/_____, под названием «Прозрачные композитные изделия» (Transparent Composite Articles), и в патентной заявке США с рег №___/_____, под названием «Органические-неорганические полимерные композиты и их получение».

с помощью жидкостного внедрения» (Organic-Inorganic Polymer Composites and Their Preparation by Liquid Infusion), каждая из которых находится на одновременном рассмотрении, и включена в описание в качестве ссылки.

5 Неограничивающими примерами подходящих волокнообразующих органических материалов являются хлопок, целлюлоза, натуральный каучук, лен, рами, конопля, сизаль и шерсть. Неограничивающими примерами подходящих волокнообразующих органических полимерных материалов являются материалы, полученные из полиамидов (такие как нейлон и арамиды) (такие как арамидные волокна 10 KEVLAR™), термопластичные полиэферы (такие как полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат), акриловые полимеры (такие как полиакрилонитрилы), полиолефины, полиуретаны и виниловые полимеры (такие как поливиниловый спирт). Не стеклянные волокнообразующие материалы, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, и способы получения и переработки таких волокон подробно 15 рассмотрены в публикации: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6 (1967), pp. 505-712, которая специально включена в описание в качестве ссылки.

Понятно, что смеси или сополимеры любых из приведенных выше материалов и комбинации волокон, образованных из любых перечисленных выше материалов, 20 могут быть использованы в настоящем изобретении, если это желательно. Более того, определение «прясть» может включать, по меньшей мере, два различных волокна, изготовленных из отличающихся волокнообразующих материалов. Используемое в данном случае определение «волокнообразующий» означает материал, способный к формованию, как правило, в непрерывную элементарную нить, волокно, прясть или 25 пряжу.

Подходящие термопластичные волокна могут быть сформованы с помощью ряда способов экструзии полимеров и способов формования волокон, таких как, например, вытяжка, формование из расплава, сухое формование, мокрое формование и 30 формование с воздушным зазором. Такие способы хорошо известны специалистам в данной области техники и их дополнительное обсуждение, как полагают, не является необходимым в данном описании. Если необходима дополнительная информация, то такие способы обсуждены в публикации Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6 (1967), pp. 507-508.

35 Неограничивающими примерами полезных полиамидных волокон являются нейлоновые волокна, такие как нейлон 6 (полимер капролактама), нейлон 6,6 (продукт конденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина), нейлон 12 (который может быть получен из бутадиена) и нейлон 10, полигексаметиленадипамид, 40 полиамидимиды и арамиды, такие как KEVLAR™, который является коммерческим продуктом E.I. DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, Del.

Неограничивающими примерами полезных термопластичных полиэфиров волокон являются волокна, состоящие из полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата.

45 Неограничивающими примерами полезных волокон, сформованных из акриловых полимеров, являются полиакрилонитрилы, имеющие, по меньшей мере, приблизительно 35% масс. акрилонитрильных звеньев, или, по меньшей мере, приблизительно 85% масс., которые могут быть сополимеризованы с другими виниловыми мономерами, такими как винилацетат, винилхлорид, стирол, 50 винилпиридин, акриловые сложные эфиры или акриламид (см. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6, pp. 559-561).

Неограничивающие примеры полезных полиолефиновых волокон, как правило, состоят, по меньшей мере, приблизительно из 85% масс. этилена, пропилена или

других олефинов (см. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6, pp. 561-564).

Неограничивающие примеры полезных волокон, сформованных из виниловых полимеров, могут быть получены из поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, политетрафторэтилена и поливинилового спирта.

Другими неограничивающими примерами термопластичных волокнообразующих материалов, которые, как полагают, могут быть полезны в настоящем изобретении, являются волокнообразующие полиимиды, простые полиэфирсульфоны, полифенилсульфоны, полиэфирокетоны, полифениленоксиды, полифениленсульфиды и полиацетали.

Понятно, что смеси или сополимеры любых из перечисленных выше материалов и комбинации волокон, полученных из любых перечисленных выше материалов, могут быть использованы в настоящем изобретении, если это желательно. Кроме того, термопластичные волокна могут иметь нанесенный на них антистатик.

Подходящие усиливающие материалы включают маты или ткани, состоящие из любых описанных выше волокон. Все более популярным процессом формирования композитов является литьевое формование или штамповка способного к формованию листа термопластичной смолы, усиленной волокнами, такими как стекломат, часто называемой термопластами, упрочненными стекломатами, или «GMT». Такие композитные листы могут быть использованы, чтобы получить изделия, такие как автомобильные детали и корпуса для компьютеров. Примером коммерчески успешного листа GMT является формуемый композитный лист AZDEL[®], который получают путем экструдирования слоев листа из полипропиленовой смолы с игольчатыми матами из непрерывной пряжи стекловолокна. Композитный лист AZDEL[®] является коммерческим продуктом

Azdel, Inc., Shelby, N.C.

Для упрочнения матрицы смолы в патентах США №№3664909, 3713962 и 3850723 раскрыты волоконные маты из несвитых элементарных нитей, которые могут быть прослоены с усиливающими матами из волоконных пряжей.

В патенте США №4847140 раскрыта изоляционная среда, сформованная путем сшивания разрыхленного слоя из неорганических волокон, таких как стекловолокно, связанных вместе несущим полотном, которое представляет собой смесь неорганических и органических волокон, причем несущее полотно содержит приблизительно до 10% масс. органических волокон.

В патентах США №№4948661, 5011737, 5071608 и 5098624 раскрыты усиленные волокнами термопластичные формованные изделия, произведенные путем тщательного смешения усиливающего стекловолокна и термопластичных волокон в полотно и нагревания полотна до температуры плавления термопластичных волокон с прикладыванием к полотну давления, чтобы прижать полотно к объединенной структуре.

Неограничивающим примером полезного нетканого мата из полипропиленового волокна является коммерчески доступный продукт фирмы Fiberweb N.A., Inc. Simponville, S.C.

Неограничивающими примерами подходящих терморезактивных материалов-усилителей являются терморезактивные сложные полиэфиры, виниловые эфиры, эпоксидные материалы, фенопласты, аминопласты, терморезактивные полиуретаны и смеси любых из перечисленных материалов. Конкретным неограничивающим примером синтетической полимерной частицы, полученной из эпоксидного материала, является эпоксидная микрогелевая частица.

Концентрация частиц усилителя, присутствующих в отвержденном изделии или в покрытии, может быть определена, если это необходимо, с помощью различных аналитических методик, хорошо известных в данной области, таких как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), поверхностная сканирующая электронная микроскопия (X-СЭМ, «X-SEM»), атомно-силовая микроскопия (АСМ, «AFM») и рентгеноэлектронная спектроскопия.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение относится к отвержденным композициям, которые описаны ранее, где частицы усилителя имеют средний размер частиц менее чем приблизительно 100 микрон до введения в композицию, или менее чем приблизительно 50 микрон до введения в композицию. В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение относится к отвержденным композициям, описанным ранее, где частицы усилителя имеют средний размер частиц, который находится в интервале приблизительно от 1 до менее чем приблизительно 1000 нм до введения в композицию, или приблизительно от 1 до 100 нм до введения в композицию.

В других неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение относится к отвержденным композициям, которые описаны ранее, где частицы имеют средний размер частиц, находящийся в интервале приблизительно от 5 до 50 нм до введения в композицию, или приблизительно от 5 до 25 нм до введения в композицию.

В варианте осуществления, где средний размер частиц составляет, по меньшей мере, приблизительно один микрон, средний размер частиц может быть измерен в соответствии с известными методиками лазерного рассеивания. Например, средний размер таких частиц измеряют с использованием прибора лазерной дифракции для определения размера частиц Horiba Model LA 900, в котором используют гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, чтобы измерить размер частиц, и принимают, что частицы имеют сферическую форму, то есть «размер частиц» относится к наиболее маленькой сфере, которая будет полностью охватывать частицу.

В варианте осуществления настоящего изобретения, где размер частиц составляет менее чем или равен одному микрону, средний размер частиц может быть определен путем визуальной оценки изображения электронной микрофотографии в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) путем измерения диаметра частиц в изображении и расчета среднего размера частиц, исходя из увеличения изображения в ПЭМ. Обычному специалисту в данной области техники будет понятно, как получить такое изображение в ПЭМ, а описание одного такого метода раскрыто в примерах, представленных ниже. В одном неограничивающем варианте настоящего изобретения получают изображение в ПЭМ с 105000-кратным увеличением, а переводной коэффициент получают путем деления увеличения на 1000. При визуальной оценке диаметр частиц измеряют в миллиметрах, а результат измерения переводят в нанометры с использованием переводного коэффициента. Диаметр частиц относится к наиболее маленькому диаметру сферы, которая будет полностью окружать частицу.

Форма (или морфология) усиливающего материала может меняться в зависимости от конкретного варианта осуществления настоящего изобретения и его предполагаемого применения. Например, обычно может быть использована сферическая морфология (такая как твердые бусинки, микробусинки или полые сферы), а также частицы, которые являются кубическими, плоскими или игольчатыми (удлиненными или волокнообразными). Кроме того, частицы могут иметь внутреннюю структуру, которая может быть полой, пористой или сплошной или комбинацией любых из перечисленных выше, например полый центр с пористыми или

твердыми стенками. Для дополнительной информации по характеристикам подходящих частиц можно обратиться к публикации: Н. Katz et al., (Ed.), Handbook of Fillers and Plastics (1987), pp. 9-10, которая включена в описание в качестве ссылки.

5 Специалисту в данной области будет понятно, что смеси одной или нескольких частиц, имеющих различные средние размеры частиц, могут быть введены в композиции в соответствии с настоящим изобретением для придания композиции желаемых свойств и характеристик. Например, в композициях настоящего изобретения могут быть использованы частицы меняющегося размера.

10 В некоторых неограничивающих вариантах изобретения усиливающий(ие) материал(ы) присутствует(ют) в композиции в количестве в интервале приблизительно от 0,01 до 75% масс., или приблизительно от 25 до 50% масс., из расчета на общую массу компонентов, которые составляют композицию.

15 Частицы усилителя могут присутствовать в дисперсии, суспензии или эмульсии в носителе. Неограничивающими примерами подходящих носителей являются, но не ограничиваются только ими, вода, растворители, поверхностно-активные вещества или смеси любых из перечисленных выше материалов. Неограничивающими примерами подходящих растворителей являются, но не ограничиваются ими, 20 минеральное масло, спирты, такие как метанол или бутанол, кетоны, такие как метиламилкетон, ароматические углеводороды, такие как ксилол, простые эфиры гликолей, такие как монобутиловый эфир этиленгликоля, сложные эфиры, алифатические соединения и смеси любых из перечисленных выше веществ.

25 Могут быть использованы методики диспергирования, такие как измельчение, помол, микрофлюидизирование, обработка ультразвуком или любые другие методики диспергирования, хорошо известные в области рецептур покрытий или формованных изделий. С другой стороны, частицы могут быть диспергированы с помощью любых 30 других методик диспергирования, известных в данной области техники. Если желательно, то частицы в форме, отличной от коллоидной формы, могут быть добавлены к смеси других компонентов композиции позднее и диспергированы в ней с использованием любых методик диспергирования, известных в данной области техники.

35 Другой вариант настоящего изобретения относится к покрытым автомобильным основам, состоящим из автомобильной основы и отвержденной композиции, нанесенной, по меньшей мере, на часть автомобильной основы, где отвержденная композиция выбрана из любой из перечисленных выше композиций. В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения 40 покрытой автомобильной основы, который включает создание автомобильной основы и нанесение, по меньшей мере, на часть автомобильной основы покрывающей композиции, выбранной из любой из перечисленных выше композиций. И снова, компоненты, используемые для формирования отвержденной композиции в этих вариантах воплощения, могут быть выбраны из описанных выше компонентов, а 45 дополнительные компоненты также могут быть выбраны из перечисленных выше дополнительных компонентов.

50 Подходящими гибкими эластомерными основами могут быть любые термопластичные или термореактивные синтетические материалы, хорошо известные в данной области техники. Неограничивающими примерами материалов для подходящей гибкой эластомерной основы являются полиэтилен, полипропилен, термопластичный полиолефин («ТПО», «ТРО»), полиуретан, полученный реакционным литьем под давлением («RIM»), и термопластичный полиуретан (ТПУ,

«TPU»).

Неограничивающими примерами термореактивных материалов, которые могут быть использованы в качестве основ для покрытия композициями настоящего изобретения, являются сложные полиэфиры, эпокси́ды, фенопласты, полиуретаны, такие как термореактивные материалы «RIM», и смеси любых из перечисленных выше материалов. Неограничивающими примерами подходящих термопластичных материалов являются термопластичные полиолефины, такие как полиэтилен, полипропилен, полиамиды, такие как нейлон, термопластичные полиуретаны, термопластичные сложные полиэфиры, акриловые полимеры, виниловые полимеры, поликарбонаты, акрилонитрилбутадиенстирольные (ABS) сополимеры, этиленпропилендиеновый терполимер (EPDM), сополимеры и смеси любых из перечисленных выше примеров.

Неограничивающими примерами приемлемых металлических основ, которые могут быть использованы в качестве основ для нанесения покрытия из композиций настоящего изобретения, являются содержащие железо металлы (например, железо, сталь и его сплавы), не содержащие железо металлы (например, алюминий, цинк, магний и их сплавы), а также смеси любых из перечисленных выше материалов. В конкретном применении для деталей автомобилей основа может быть получена из стали холодной прокатки, гальванизированной стали, такой как гальванизированная сталь горячего окунания, оцинкованная сталь, алюминия и магния.

Когда основы используют в качестве деталей для изготовления транспортных средств (в том числе, но без ограничения, легковых автомобилей, грузовых автомобилей и тракторов), они могут иметь любую форму и могут быть выбраны из металлических и гибких основ, описанных выше. Типичными формами деталей корпуса автомобилей могут быть каркасы (рамы), капоты, двери, крылья, стойки для зеркал, бамперы и металлическая отделка транспортных средств.

В вариантах осуществления настоящего изобретения, которые относятся к применению в автомобилях, отвержденные композиции могут представлять собой, например, покрытие, нанесенное методом электроосаждения, грунтовочное покрытие, базовое покрытие и/или верхнее закрепляющее покрытие. Подходящими верхними закрепляющими покрытиями являются однокомпонентные покрытия и композиты (базовое покрытие)/прозрачный слой. Однокомпонентные покрытия получают из одного или нескольких слоев окрашенной покрывающей композиции.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинууретаны) Групп А-Р могут быть усилены с помощью стекловолокна с получением композитного изделия, такого как, например, лопасть воздушного винта, взрывостойкие панели, пуленепробиваемые панели и обтекатели.

Группа R

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинууретаны) Групп А-Q могут быть использованы в виде одного или нескольких слоев в многослойном изделии. Если желательно, то многослойное изделие может быть ламинировано.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полимер разрезают, пока он теплый, гранулируют, экструдуют и/или измельчают и каландруют в листы, собирают в ламинаты и выдерживают в течение нескольких дней, недель или более длительный период при комнатной температуре (приблизительно 25°C).

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает изделия, имеющие множество слоев полиуретанов и/или

поли(мочевинуретанов) настоящего изобретения. Толщина каждого слоя и общая толщина изделия может меняться, если это необходимо. Неограничивающие примеры приемлемых значений толщины слоев и изделий приведены ниже. Слои могут быть ламинированы вместе, если это желательно.

5 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает многослойные изделия или ламинаты, содержащие: (а) по меньшей мере, один слой полиуретана(ов) или поли(мочевинуретана)(ов) настоящего изобретения, описанных выше; и (b) по меньшей мере, один слой основы, выбранной из группы,
10 включающей бумагу, стекло, керамику, древесину, камень, ткань, металл или органический полимерный материал и их комбинации. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения слой (а) полиуретана(ов) или поли(мочевинуретана)(ов) настоящего изобретения химически или физически
15 отличается от органического полимерного материала слоя (b), то есть он имеет другие, по меньшей мере, один атом, расположение атомов или конфигурацию. В других вариантах может быть использовано два или несколько слоев одинакового(ых) или похожего(их) полиуретана(ов) или поли(мочевинуретана)ов настоящего изобретения.

20 В некоторых неограничивающих вариантах осуществления основа представляет собой оптически прозрачный полимеризованный органический материал, полученный из термопластичной поликарбонатной смолы, такой как карбонатсвязанная смола, полученная из бисфенола А и фосгена, которая продается под торговым
25 названием LEXAN® (GE Plastics of Pittsfield, Massachusetts); сложного полиэфира, такого как материал, продаваемый под торговым названием MYLAR (E.I. DuPont de Nemours Co., Wilmington, Delaware); поли(метилметакрилата), такого как материал, продаваемый под торговым названием PLEXIGLAS (Altuglas International of Philadelphia, Pennsylvania); полиуретанов на основе полигексилениполикарбоната; полимеризатов
30 полиол(аллилкарбонатного) мономера, в особенности диэтиленгликоль-бис(аллилкарбоната), и этот мономер продается под торговым названием CR-39 (PPG Industries, Inc.), и полимеризатов сополимеров полиол(аллилкарбоната), например диэтиленгликоль-бис(аллилкарбоната), с другими способными к сополимеризации
35 мономерными материалами, таких как сополимеры с винилацетатом, и сополимеры с полиуретаном, имеющим концевую диакрилатную функциональность, которые описаны в патентах США №№4360653 и 4994208; и сополимеров с алифатическими уретанами, концевая часть которых содержит аллильные или акрильные
40 функциональные группы, которые описаны в патенте США №5200483; поли(винилацетатов), поливинилбутирала, полиуретана, полимеров членов группы, включающей мономеры диметакрилата диэтиленгликоля, мономеры диизопропенилбензола и мономеры этоксилированного триакрилата триметилпропана; ацетатов целлюлозы, пропионатов целлюлозы, бутиратов целлюлозы, ацетатбутиратов целлюлозы, полистиролов и сополимеров стирола с
45 метилметакрилатом, винилацетатом и акрилонитрилом.

Неограничивающий пример подходящего полиуретана на основе полигексилениполикарбоната может быть получен следующим образом: получают
50 предполимер с гидроксильной концевой группой из 0,2 эквивалента карбоната диола на основе гександиола с молекулярной массой 1000 (РС-1733, коммерческий продукт фирмы Stahl), 0,8 эквивалента 1,5-пентандиола и 1,0 эквивалента триметилгександиизоцианата. Компоненты нагревают до 180°F (82°C) и в качестве катализатора используют 100 част./млн дибутилоловодилаурата. Предполимер имеет

эквивалентную массу 218 г/эквивалент. Тримерный предполимер с концевой гидроксильной группой растворяют в растворителе, циклогексаноне, и в качестве сшивающего агента добавляют 1 эквивалент Desmodur 3390 (триизоциануратный тример гександиизоцианата) и смешивают. Покрывающий раствор содержит 95% твердых веществ при вязкости 3000 сП. Раствор может быть нанесен струйным наливом на любой поликарбонат бисфенола А, такой как Lexan, и отвержден в печи при 250°F (212°C) в течение 4 часов. Толщина покрытия может находиться в интервале от 2 до 5 мил, и покрытие является эластомерным.

Количество и толщина слоев может меняться, если это желательно. Например, толщина одного слоя может находиться в интервале приблизительно от 0,1 мм до 60 см, или приблизительно от 2 мм до 60 см, или приблизительно от 0,3 до 2,5 см. Число слоев может находиться в интервале от 2 до 10, или от 2 до 4, если это необходимо.

Суммарная толщина многослойного изделия или ламината может находиться в интервале приблизительно от 2 мм до 15 см или более, или приблизительно от 2 мм до 5 см. В случае баллистических применений суммарная толщина полиуретана или поли(мочевинуретана) настоящего изобретения может находиться в интервале приблизительно от 2 мм до 15 см или более, или приблизительно от 2 мм до 5 см.

Кроме того, в случае баллистических применений подходящими основами для наслаивания полиуретана(ов) и/или поли(мочевинуретана)(ов) настоящего изобретения являются, например, сложные полиэфиры, поликарбонаты или простые полиэфирные термопластичные эластомеры. Слой(и) полиуретана или поли(мочевинуретана) настоящего изобретения может (могут) быть расположен(ы) на внешней стороне ламината (в сторону потенциального баллистического воздействия), на внутренней стороне ламината или где-нибудь в другом месте между ними.

Группы А-Р

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения могут иметь содержание жестких сегментов приблизительно от 10 до 100% масс., или приблизительно от 20 до 80% масс., или приблизительно от 30 до 75% масс. Расчет жестких сегментов подробно обсужден выше.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения, как правило, имеют содержание уретана (Wu) приблизительно от 20 до 40% масс., или приблизительно от 21 до 36% масс., или приблизительно от 30 до 40% масс. Содержание уретана представляет собой массовый процент уретановых мостиков, присутствующих в полимере, и может быть рассчитано путем определения общего количества эквивалентов и из него суммарной массы всех реагентов и делением суммарной массы уретановых мостиков, которые могут быть получены из этих реагентов, на суммарную массу самих реагентов.

Следующий пример дополнительно объясняет этот расчет. В примере I рецептуру 1, которая описана ниже, полиуретанового изделия в соответствии с настоящим изобретением получают при взаимодействии 0,7 эквивалента 1,4-бутандиола, 0,3 эквивалента триметилпропана и одного эквивалента 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианата) (DESMODUR W). Эквивалентная масса 1,4-бутандиола составляет 45, эквивалентная масса триметилпропана составляет 44,7 (с коррекцией на примеси) и эквивалентная масса DESMODUR W составляет 131,2. Следовательно, фактическая масса используемых ингредиентов составляет 31,54 масс. ч. 1,4-бутандиола, 13,2 масс. ч. триметилпропана и 131,2 масс. ч. DESMODUR W или

суммарная масса реагентов 175,9 масс. ч. Один эквивалент DESMODUR W будет давать один эквивалент уретановых мостиков. Эквивалентная масса уретанового мостика составляет 59, поэтому суммарная масса уретановых мостиков, определенная

путем умножения эквивалентной массы на число эквивалентов, также будет 59. Следовательно, суммарная масса уретановых мостиков, 59, поделенная на суммарную массу реагентов, 175,9, умноженная на 100, чтобы перевести в проценты, будет давать

массовый процент уретановых мостиков 33,49% масс.

Аналогичным образом может быть рассчитан массовый процент циклических структур (W_c) (таких как, например, циклогексил). В примере I, рецептура 1, единственным материалом, дающим циклогексильные остатки, является DESMODUR W. Один эквивалент DESMODUR W будет давать один эквивалент циклогексильного остатка, который имеет эквивалентную массу 81. Следовательно, суммарная масса циклогексильных остатков будет равна 81 и это значение, поделенное на суммарную

массу реагентов, или 175,9, будет давать W_c 46%. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения могут иметь содержание циклических групп приблизительно от 10 до 80% масс., приблизительно от 20 до 70% масс., приблизительно от 30 до 70% масс. или

приблизительно от 30 до 60% масс.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полученные полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения при отверждении могут быть твердыми и по существу прозрачными. В некоторых неограничивающих

вариантах осуществления полиуретан может быть частично отвержден или полностью отвержден так, что по существу следующие реакции не протекают.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения, как правило, имеют среднечисленную молекулярную массу, которую оценивают по измерениям характеристической вязкости, по меньшей мере, приблизительно 20000 г/моль, или она находится в интервале приблизительно от 20000 до 1000000 г/моль, или в интервале

приблизительно от 20000 до 800000 г/моль. Полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения обычно имеют среднюю молекулярную массу из расчета на

поперечную сшивку, по меньшей мере, приблизительно 500 г/моль, в некоторых вариантах изобретения в интервале приблизительно от 500 до 15000 г/моль, или в

интервале приблизительно от 1800 до 15000 г/моль. Полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения обычно имеют плотность сшивки, по меньшей мере, приблизительно 11000 г/моль.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения при отверждении могут иметь низкую плотность. В некоторых неограничивающих вариантах плотность может

составлять, по меньшей мере, от 0,9 до менее чем 1,25 г/см³, или, по меньшей мере, от 1,0 до менее чем 1,45 г/см³, или от 1,08 до 1,37 г/см³, или от 1,08 до 1,13. В

некоторых неограничивающих вариантах изобретения плотность полиуретанов и поли(мочевинуретанов) настоящего изобретения может быть меньше чем у LEXAN (плотность составляет приблизительно 1,21 г/см³) и у обычного вытянутого

акрилового полимера (плотность составляет приблизительно 1,18 г/см³). Плотность может быть измерена с использованием прибора DensiTECH производства Tech Pro, Incorporated. В неограничивающих вариантах осуществления плотность измеряют в соответствии со стандартом ASTM D 792-00.

Кроме того, некоторые оптически чистые полиуретаны и поли(мочевинуретаны)

при нагревании показывают низкотемпературную экзотерму приблизительно при -70°C (дифференциальный термический анализ может быть проведен с использованием термоанализатора Du Pont 900) и приблизительно при 11°C , указывающую, что полимеры обычно являются аморфными.

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения при измерении в атмосфере азота типичными являются температуры размягчения приблизительно от 65 до 200°C , температуры плавления приблизительно от 80 до 220°C и температуры разложения приблизительно от 280 до 330°C .

Полиуретаны и поли(мочевинууретаны) настоящего изобретения могут быть использованы для получения изделий, обладающих хорошей стойкостью к ударным нагрузкам или гибкостью, высокой ударной вязкостью, высоким пределом прочности при растяжении, стойкостью к деформации из-за теплового нагрева, хорошей твердостью, высоким модулем Юнга, высоким коэффициентом К, хорошей стойкостью к действию растворителей, высокой чистотой или прозрачностью, высоким светопропусканием, низкой мутностью, хорошей стойкостью к атмосферным воздействиям, хорошим поглощением энергии, хорошей стойкостью к воздействию влаги, хорошей устойчивостью к ультрафиолетовому свету и/или хорошей баллистической устойчивостью.

Неограничивающие примеры подходящих способов и оборудования для измерения стойкости к ударным нагрузкам и ударостойкости подробно обсуждены выше.

В некоторых вариантах изобретения температура деформации из-за теплового нагрева отвержденных изделий настоящего изобретения может составлять, по меньшей мере, приблизительно 190°F (88°C) или приблизительно 200°F (93°C) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-648.

Твердость полиуретанов и поли(мочевинууретанов) можно определить с помощью твердости по Шору, и, соответственно, в некоторых вариантах изделия настоящего изобретения имеют твердость по Шору D при комнатной температуре (25°C) с использованием твердомера по Шору D, по меньшей мере, приблизительно 75, или, по меньшей мере, приблизительно 80.

Предел прочности при растяжении при текучести или при разрыве может быть измерен в соответствии со стандартом ASTM D 638-03. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления предел прочности при растяжении при текучести составляет, по меньшей мере, приблизительно 6800 фунт/кв.дюйм (47 МПа), согласно ASTM D 638-03, или приблизительно от 6800 до 20000 фунт/кв.дюйм (приблизительно от 47 до 138 МПа), или приблизительно от 12000 до 20000 фунт/кв.дюйм (приблизительно от 83 до 138 МПа).

Модуль Юнга может быть измерен в соответствии со стандартом ASTM D 638-03. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления модуль Юнга составляет, по меньшей мере, приблизительно 215000 фунт/кв.дюйм (приблизительно 1482 МПа), или приблизительно от 215000 до 600000 фунт/кв.дюйм (приблизительно от 1482 до 4137 МПа), или приблизительно от 350000 до 600000 фунт/кв.дюйм (приблизительно от 2413 до 4137 МПа). Для иллюминаторов кабин коммерческих самолетов, когда давление кабины составляет 10 фунт/кв.дюйм ($0,07$ МПа) или намного больше, чем внешнее давление, иллюминаторы кабины могут изгибаться в сторону воздушных потоков, что приводит к увеличению шума и снижению КПД топлива. Более высокие значения модуля Юнга указывают на повышенную жесткость и на меньшую склонность к изгибу иллюминатора в сторону воздушного потока. В некоторых неограничивающих вариантах применения для иллюминаторов самолетов значения модуля Юнга могут

составлять, по меньшей мере, приблизительно 350000 (приблизительно 2413 МПа). В типичных баллистических применениях внешние слои представляют собой стекло, которое является достаточно твердым, чтобы деформировать пулю за счет распределения напряжения при ударе по большой площади, перед тем как она
 5 пройдет через находящиеся внизу слои. Поли(мочевинууретан), полученный в соответствии с примером А, рецептура 125, в соответствии с настоящим изобретением, имеющий толщину приблизительно 0,125 дюйма (0,3 см), расплющивает 9-мм пулю, выпущенную при 1350 фут/сек (411 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м). Хотя слой и
 10 разрушается на 2 потрескавшиеся области, он не разбивается вдребезги на большой площади, как стекло, что будет обеспечивать более высокую видимость для пассажира, чтобы избежать нападения на транспортное средство.

Коэффициент К является мерой распространения трещин. Распространение трещин может быть измерено в соответствии с U.S. Dept. of Defense MIL-PRF-25690B
 15 (январь 29, 1993). В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинууретаны) настоящего изобретения имеют коэффициент К распространения трещин, по меньшей мере, приблизительно 1000 фунт/дм^{3/2} (1098800 Н/м^{3/2}), или приблизительно от 1000 до 4000 фунт/дм^{3/2} (от 1098800
 20 до 4395200 Н/м^{3/2}), или приблизительно от 2000 до 4000 фунт/дм^{3/2} (от 2197600 до 4395200 Н/м^{3/2}).

Композиции, подходящие для применения в лобовых стеклах автомобилей, соответствуют стандартным требованиям минимального светопропускания 70%,
 25 или 86,5% или выше (источник света А, вольфрамовая лампа накаливания 2840°К) или мутности менее чем 2% (ANSI. CODE Z-26.1, 1966, Test №18). Процент светопропускания и процент мутности могут быть измерены с помощью мутномера Hunter Pivotal Sphere Haze Meter в соответствии со стандартом ASTM E903-82.

Полиуретаны и поли(мочевинууретаны) настоящего изобретения могут иметь выдающиеся характеристики переносимости погодных условий, измеряемых по устойчивости к воздействию ультрафиолетового света и гидролитической стабильности. Воздействие с помощью Fade-O-Meter® может быть проведено в соответствии со стандартом ASTM G-25-70, способ А, с использованием Fade-O-Meter, тип FDA-R, серийный №F02951, производимый Atlas Electric Devices Co., Chicago, Illinois. Источником света может быть дуговая лампа с угольными электродами, заключенная в сферический кожух из кварцевого стекла. Рабочая температура Fade-O-Meter (черная панель) может составлять 140°F (60°C), и прибор работает при
 40 отсутствии воды в распылительном узле. Размеры образца составляют 2½×1/8 дм (6,35×15,24×0,32 см). Воздействие с помощью Weather-O-Meter® может быть проведено в соответствии со стандартом ASTM D-1499-64 с использованием Weather-O-Meter, тип DMC, серийный №WO-1305. Тип источника света - дуговая лампа с двойным
 45 угольным электродом, заключенная в сферический кожух из кварцевого стекла. Рабочая температура черной панели может составлять 140°F (60°C). Разбрызгивают деионизированную воду при температуре приблизительно 70°F (21°C). Количество и тип насадок, используемых для разбрызгивания воды, соответствуют четырем насадкам №50. С другой стороны, стойкость к УФ может быть определена с
 50 использованием теста QUV за 1000 часов в соответствии со стандартом ASTM G-53.

Сопротивление истиранию может быть измерено с использованием абразивной машины Тэйбера, которая имеет абразивный круг CS-10F весом 500 г для образца размерами 3×3×1/8 дм (7,62×7,62×0,32 см) в соответствии с ASTM D 1044-99. В

некоторых неограничивающих вариантах осуществления 100 циклов на абразивной машине Тэйбера может привести к 30% мутности вытянутого акрилового полимера и к мутности от 5 до 40%, или от 10 до 15%, или менее чем 5% для полиуретанов и поли(мочевинуретанов) настоящего изобретения.

Полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения могут иметь хорошую стойкость к образованию волосных трещин под действием растворителей и кислот. Стойкость к образованию волосных трещин может быть измерена в соответствии с U.S. Dept. of Defense MIL-PRF-25690B (январь 29, 1993).

Неограничивающими примерами растворителей и кислот для испытания на стойкость к образованию волосных трещин при напряжении являются метанол, изопропанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, этилацетат, ацетон, толуол, изобутилацетат, Skydrol (гидравлическая жидкость), реактивное топливо, такое как JP-4, и 75%-ный водный раствор серной кислоты. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления непокрытые изделия, полученные из полиуретанов и поли(мочевинуретанов) настоящего изобретения, имеют стойкость к образованию волосных трещин при напряжении в органическом растворителе и 75%-ном водном растворе серной кислоты, по меньшей мере, приблизительно 1000 фунт/кв.дюйм (6,9 МПа) растягивающего напряжения, или приблизительно от 1000 до 4000 фунт/кв.дюйм (от 6,9 до 27,6 МПа), или приблизительно от 2000 до 4000 фунт/кв.дюйм (от 13,8 до 27,6 МПа). В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения, когда на них не нанесено покрытие, могут выдерживать 75%-ную серную кислоту в течение до тридцати дней или любой органический растворитель при напряжении мембраны от 1000 до 4000 фунт/кв.дюйм (6,9-27,6 МПа).

В некоторых неограничивающих вариантах изобретения полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения при полимеризации могут давать полимеризат, имеющий показатель преломления, по меньшей мере, 1,55, или, по меньшей мере, 1,56, или, по меньшей мере, 1,57, или, по меньшей мере, 1,58, или, по меньшей мере, 1,59, или, по меньшей мере, 1,60, или, по меньшей мере, 1,62, или, по меньшей мере, 1,65. В других неограничивающих вариантах осуществления поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения при полимеризации могут давать полимеризат, имеющий число Аббе, по меньшей мере, 32, или, по меньшей мере, 35, или, по меньшей мере, 38, или, по меньшей мере, 39, или, по меньшей мере, 40, или, по меньшей мере, 44. Показатель преломления и число Аббе могут быть определены с помощью способов, известных в данной области техники, таких как метод испытания по американским стандартам (American Standard Test Method) ASTM D 542-00. Кроме того, показатель преломления и число Аббе могут быть определены с использованием различных известных приборов. В неограничивающем варианте настоящего изобретения показатель преломления и число Аббе могут быть измерены в соответствии со стандартом ASTM D 542-00 со следующими исключениями: (i) испытание одного-двух образцов/примеров вместо, как минимум, трех примеров, определенных в разделе 7.3; и (ii) испытываемые образцы не подвергнуты кондиционированию вместо кондиционирования образцов/примеров перед проведением испытания, как это определено в Разделе 8.1. Кроме того, в неограничивающем варианте изобретения для измерения показателя преломления и числа Аббе образцов/примеров может быть использован многоволновой цифровой рефрактометр Atago, модель DR-M2.

Твердые изделия, которые могут быть получены с использованием полиуретанов

или поли(мочевинуретанов) настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются ими, оптические изделия или линзы, фотохромные изделия или линзы, окна, иллюминаторы, такие как обычные прозрачные окна, лобовые стекла, подфарники и фары задней подсветки, иллюминаторы самолетов, баллистически устойчивые изделия, детали воздушных двигателей, таких как лопасти, и остекления.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления полимерный материал основы, включая нанесенную на нее покрывающую композицию, может находиться в форме оптических элементов, таких как окна, плоские и корректирующие зрение глазные линзы, видимые поверхности экстерьера жидкокристаллических дисплеев, катодных лучевых трубок и так далее, мониторов для телевизоров и компьютеров, прозрачных полимерных пленок, прозрачных изделий, например лобовых стекол, иллюминаторов самолетов, пластиковых покрытий и другого.

Полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения необходимы для широкого спектра применения. Они особенно полезны в качестве материалов остекления для иллюминаторов самолетов с безопасными стеклами. Помимо остекления самолетов полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения в листовой форме могут быть использованы в архитектуре и могут быть подкрашены или сделаны непрозрачными за счет пигментирования, если это желательно. При таких вариантах применения полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения могут находиться в листовой форме и могут быть использованы отдельно или могут быть ламинированы с другим материалом, как это обсуждалось выше. Слои в композите могут иметь одинаковые или разные значения модуля упругости, если это желательно. Кроме того, в некоторых вариантах полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения могут быть использованы для оптических линз, так как они могут быть оптически прозрачными, не подвергающимися воздействию ультрафиолетового света и воздействию влаги и устойчивыми к истиранию.

В других неограничивающих вариантах осуществления полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения могут быть использованы в качестве основ с низким тепловым расширением для нанесения проводящих пленок для электрохромных вариантов применения, абсорбирующих микроволны пленок и низкоомных пленок. В других неограничивающих вариантах осуществления вытянутая акриловая основа может быть покрыта цианоэтилакрилат/акриловым сополимером и дополнительно покрыта полиуретанами и поли(мочевинуретанами) настоящего изобретения.

Полиуретаны и поли(мочевинуретаны) настоящего изобретения могут быть использованы в листовой форме и могут меняться по толщине приблизительно от 2 до 500 мил, хотя иногда могут быть использованы более тонкие и более толстые листы в зависимости от варианта применения. В случае применения для летательных аппаратов в некоторых вариантах толщина может меняться между 1/8 дм и 1/2 дм (от 0,32 до 1,27 см).

В некоторых вариантах осуществления автомобильные окна могут быть получены из термопластичной поликарбонатной смолы, например смолы, которая продается под торговым названием LEXAN, с покрывающей композицией настоящего изобретения, нанесенной в качестве защищающего от атмосферных воздействий слоя на внешнюю сторону окна, чтобы повысить стойкость окна к атмосферным воздействиям. С другой стороны, автомобильное окно может быть получено в виде ламината стекло/LEXAN со стеклом в качестве внешнего слоя и покрывающей

композицией настоящего изобретения, нанесенной в виде слоя на внутреннюю сторону ламината.

5 Покрывающая композиция настоящего изобретения может быть нанесена на поверхность основы с использованием любых известных методик нанесения
покрытия. Желательно покрывающую композицию наносить струйным наливом на
поверхность основы с помощью автоматизированной системы струйного налива, в
10 которой поверхностное натяжение жидкости растягивает когерентное полотно жидкости по поверхности основы, пока механическое приспособление для струйного налива пересекает лист основы. Автоматическое устройство для струйного налива
обычно состоит из шарнирного кронштейна, который держит насадку, соединенную с
находящимся под давлением сосудом, где находится раствор смолы. Кронштейн
15 делает проходы по направляющему устройству над листом, на который должно быть нанесено покрытие. Скорость течения жидкости регулируют с использованием находящегося под давлением сосуда. Скорость перемещения шарнирного кронштейна
устанавливают с использованием потенциометра. Расстояние насадки от листа оптимизируют и сохраняют постоянным с помощью шарнирного кронштейна. Это
20 особенно важно для выгнутых листов. Толщину покрытия определяют по начальной вязкости раствора смолы и скорости испарения растворителя. Скорость испарения преимущественно контролируется выбором растворителя и воздушным потоком в куб.фут/мин в вентилируемой кабине для нанесения покрытия. С другой стороны, покрывающие композиции могут быть приготовлены и разлиты в соответствующую форму с получением желаемой структуры, которая затем может быть нанесена в виде
25 слоя на подходящую основу, например, за счет процесса ламинирования или может быть использована в виде монолитной структуры.

Покрывающая композиция, как правило, сама может быть нанесена на основу в виде прозрачного или пигментированного монослоя, или в виде пигментированного
30 базового слоя и/или прозрачного верхнего слоя в окрашенном-плюс-прозрачном композитном покрытии, что известно специалисту в данной области техники. В некоторых вариантах осуществления покрытие может быть нанесено до того, как изоцианатные и гидроксильные группы полностью прореагируют, например, путем
35 разбрызгивания изоцианатного и гидроксильного компонентов по отдельности через смесительную насадку для нанесения покрытия на основу. С другой стороны, покрытие может быть частично отверждено в печи и затем подвергнуто воздействию окружающей среды с высоким содержанием влаги, такой как среда с высокой влажностью или среда с водяной пылью, для дальнейшего взаимодействия и
40 отверждения покрытия. Если желательно, то покрывающая композиция может включать дополнительные материалы, хорошо известные в данной области техники, разрабатывающей поверхностные покрытия, такие как поверхностно-активные вещества, агенты, контролирующие текучесть, тиксотропные агенты, наполнители, агенты, препятствующие газообразованию, органические сорастворители,
45 катализаторы и другие обычные вспомогательные вещества. Такие материалы могут составлять до 40% масс. от общей массы покрывающей композиции.

Как упоминалось выше, хотя отвержденные композиции могут быть получены из жидких покрывающих композиций, они также могут быть получены из покрывающих
50 композиций, приготовленных в виде порошковых покрывающих композиций.

В другом неограничивающем варианте осуществления отвержденные композиции настоящего изобретения также могут быть использованы в качестве декоративных или защитных покрытий для пигментированных пластиковых (эластомерных) основ

или «mold-in-color» (MIC) пластиковых основ. В таких вариантах применения композиции могут быть нанесены непосредственно на пластиковую основу или могут быть включены в формирующую матрицу. Необязательно непосредственно на пластиковую или эластомерную основу может быть вначале нанесен стимулятор адгезии, а композиция может быть нанесена поверх в виде верхнего слоя.

В другом неограничивающем варианте осуществления композиции настоящего изобретения также могут быть использованы в виде защищающего от растрескивания слоя, противоразрывного покрывающего слоя или препятствующего разрушению слоя для стекла или других основ.

В неограничивающем варианте осуществления полиуретановый полимеризат настоящего изобретения может быть использован для получения фотохромных изделий. В другом варианте изобретения полимеризат может быть прозрачным для той части электромагнитного спектра, которая активирует фотохромное(ые) вещество(а), то есть той длины волны ультрафиолетового (УФ) излучения, которая дает окрашенную или открытую форму фотохромного вещества, и той части видимого спектра, которая включает длину волны максимального поглощения фотохромного вещества в его УФ-активированной форме, то есть открытой формы.

Фотохромные соединения проявляют обратимое изменение цвета при воздействии излучением света, включающем ультрафиолетовые лучи, такие как ультрафиолетовое излучение солнечного света или излучение ртутной лампы. Синтезированы различные классы фотохромных соединений и предложены для вариантов применения, в которых желательно такое индуцированное солнечным светом обратимое изменение цвета или затемнение. Наиболее широко описанными классами фотохромных соединений являются оксазины, пираны и фульгиды.

Общий механизм, ответственный за обратимое изменение цвета, то есть за изменение в спектре поглощения в видимой области света (400-700 нм), проявляемое различными типами фотохромных соединений, описан и сгруппирован по общим признакам (см. John C. Crano, "Chromogenic Material (Photochromic)", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1993, pp. 321-332). Общий механизм для большинства известных классов фотохромных соединений, например индолиноспиропиранов и индолиноспирооксазинов, включает электроциклический механизм. При воздействии активирующего излучения эти соединения переходят от бесцветного соединения с закрытым циклом в окрашенные образцы с раскрытым циклом. С другой стороны, окрашенная форма фульгидных фотохромных соединений генерируется с помощью электроциклического механизма, вовлекающего превращение бесцветной формы с раскрытым циклом в окрашенную форму с замкнутым циклом.

В настоящем изобретении может быть использован широкий спектр фотохромных соединений. В неограничивающем варианте могут быть использованы органические фотохромные соединения или вещества. В альтернативных неограничивающих вариантах могут быть введены фотохромные соединения, например, растворенные, диспергированные или диффундированные в полимеризат или нанесенные на него в виде покрытия.

В неограничивающем варианте осуществления органическое фотохромное вещество может иметь активированный максимум поглощения в пределах видимой области больше чем 590 нм. В другом неограничивающем варианте осуществления активированный максимум поглощения в пределах видимой области может находиться в интервале, по меньшей мере, от 590 до 700 нм. Такие материалы могут

давать голубой, синевато-зеленый или синевато-пурпурный цвет при воздействии ультрафиолетового света в соответствующем растворителе или в матрице.

Неограничивающими примерами таких веществ, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, являются, но не ограничиваются ими,

5 спиро(индолин)нафтоксазины и спиро(индолин)бензоксазины. Эти и другие приемлемые фотохромные вещества описаны в патентах США: 3562172, 3578602, 4215010, 4342668, 5405958, 4637698, 4931219, 4816584, 4880667, 4818096.

В другом неограничивающем варианте осуществления органические фотохромные
10 вещества могут иметь, по меньшей мере, один максимум поглощения в пределах видимой области в интервале от 400 и до менее чем 500 нм. В другом неограничивающем варианте вещество может иметь два максимума поглощения в пределах этого видимого интервала. Такие материалы могут давать желто-оранжевый
15 цвет при воздействии ультрафиолетового света в соответствующем растворителе или в матрице. Неограничивающими примерами таких материалов могут быть некоторые хромены, такие как, но без ограничения ими, бензопираны и нафтопираны. Многие такие хромены описаны в патентах США: 3567605, 4826977, 5066818, 4826977, 5066818, 5466398, 5384077, 5238931 и 5274132.

В другом неограничивающем варианте осуществления фотохромное вещество
20 может иметь максимум поглощения в видимой области в интервале от 400 до 500 нм и максимум поглощения в пределах видимой области в интервале от 500 до 700 нм. Такие материалы дают цвет(а) в интервале от желтого/коричневого до
25 пурпурного/серого при воздействии ультрафиолетового света в соответствующем растворителе или в матрице. Неограничивающими примерами таких веществ могут быть некоторые бензопирановые соединения, имеющие заместители во 2-м положении пиранового цикла и замещенное или незамещенное гетероциклическое кольцо, например бензотиеновое или бензофурановое кольцо, конденсированное с бензольной
30 частью бензопирана. Другие неограничивающие примеры таких соединений раскрыты в патенте США №5429774.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления фотохромное вещество для применения в настоящем изобретении может представлять собой фотохромные
35 металлорганические дитизонаты, такие как, но без ограничения ими, арилгидразидаты (арилазо)тиомиравабиной кислоты, такие как, но без ограничения ими, дитизонаты ртути, которые описаны, например, в патенте США №3361706. Фульгиды и фульгимиды, такие как, но без ограничения ими, 3-фурил- и 3-тиенилфульгиды и фульгимиды, которые описаны в патенте США №4931220
40 (колонка 20, строка 5 - колонка 21, строка 38), могут быть использованы в настоящем изобретении. Соответствующие части приведенных выше патентов включены в данное описание в качестве ссылки.

В других неограничивающих вариантах осуществления фотохромные изделия
45 настоящего изобретения могут включать одно фотохромное вещество или смесь нескольких фотохромных соединений. В других неограничивающих вариантах осуществления различные смеси фотохромных веществ могут быть использованы, чтобы получить активированные цвета, такие как почти нейтральный серый или коричневый.

50 Количество используемого фотохромного вещества может меняться. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество фотохромного вещества и соотношение веществ (например, когда используется смесь) могут быть такими, чтобы полимеризат, на который нанесено вещество или в который вещество включено, при

активации прямым солнечным светом давал желаемый цвет, например по существу нейтральный цвет, такой как оттенки серого или коричневого, то есть настолько, насколько возможно, близкий к нейтральному цвет данных цветов активированных фотохромных веществ. В некоторых неограничивающих вариантах количество используемого фотохромного вещества может зависеть от интенсивности цвета активированных образцов и желаемого основного цвета.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления фотохромное вещество может быть нанесено на полимеризат или включено в полимеризат различными способами, которые известны в данной области техники. В неограничивающем варианте осуществления фотохромное вещество может быть растворено или диспергировано внутри полимеризата. В других неограничивающих вариантах осуществления фотохромное вещество может быть впитано в полимеризат с помощью способов, известных в данной области техники. Определение «впитывание» или «впитывать» включает проникновение фотохромного вещества без посторонней помощи в полимеризат, перенос абсорбцией при содействии растворителя фотохромного вещества в пористый полимер, перенос паровой фазы и другие такие механизмы переноса. В неограничивающем варианте способ впитывания может включать нанесение покрытия на фотохромное изделие из фотохромного вещества; нагревание поверхности фотохромного изделия; и удаление оставшегося покрытия с поверхности фотохромного изделия. В альтернативных неограничивающих вариантах осуществления процесс впитывания может включать погружение полимеризата в горячий раствор фотохромного вещества или термический перенос.

В некоторых неограничивающих вариантах осуществления фотохромное вещество может представлять собой отдельный слой между соседними слоями полимеризата, например, в виде части полимерной пленки; или фотохромное вещество может быть нанесено в виде покрытия или в виде части покрытия, помещенного на поверхность полимеризата.

Количество фотохромного вещества или композиции, содержащей фотохромное вещество, нанесенное или внедренное в полимеризат, может меняться. В некоторых неограничивающих вариантах изобретения количество может быть таким, чтобы при активации имел место фотохромный эффект, различимый невооруженным глазом. Такое количество обычно может быть описано как фотохромное количество. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления используемое количество может зависеть от интенсивности цвета, желаемой при облучении, и от способа внедрения или нанесения фотохромного вещества. В общем случае, чем больше наносится или внедряется фотохромного вещества, тем выше интенсивность цвета. В некоторых неограничивающих вариантах осуществления количество фотохромного вещества, внедренного в фотохромный оптический полимеризат или нанесенного на него, может составлять от 0,15 до 0,35 мг на квадратный сантиметр поверхности, на которую фотохромное вещество внедрено или нанесено.

В другом неограничивающем варианте осуществления фотохромное вещество может быть добавлено к полиуретану до полимеризации и/или отверждения материала наливом. В таком варианте используемое фотохромное вещество может быть выбрано так, чтобы оно было устойчиво к потенциально вредным взаимодействиям, например, с присутствующим изоцианатом. Такие вредные взаимодействия могут привести к деактивации фотохромного вещества, например, вследствие улавливания его или в открытой, или в закрытой форме.

Другие неограничивающие примеры подходящих фотохромных веществ для

применения в настоящем изобретении могут включать фотохромные пигменты и органические фотохромные вещества, капсулированные в оксидах металлов, такие как описанные в патентах США №№4166043 и 4367170; органические фотохромные вещества, капсулированные в органическом полимеризате, такие как описанные в патенте США №4931220.

Далее изобретение дополнительно описывается со ссылкой на приведенные ниже примеры. Если не оговорено особо, все части и проценты являются массовыми.

ПРИМЕРЫ

Физические свойства, представленные ниже, измеряют следующим образом.

Светопропускание (%) измеряют в соответствии со стандартом ASTM E903-82.

Показатель пожелтения измеряют в соответствии со стандартом ASTM D1925-70.

Показатель преломления измеряют на многоволновом рефрактометре Аббе, модель DR-M2, производимом ATAGO Co., Ltd.; показатель преломления жидкостей измеряют в соответствии со стандартом ASTM D1218; и показатель преломления твердых веществ измеряют в соответствии со стандартом ASTM D542.

Плотность (г/см³) твердых веществ измеряют в соответствии со стандартом ASTM D792-00.

Истирание по Тэйберу (% мутности) измеряют в течение до 100 циклов с использованием абразивной машины Тэйбера, которая имеет абразивный круг CS-10F весом 500 г для образца размерами 3×3×1/8 дм (7,62×7,62×0,32 см) в соответствии со стандартом ASTM D 1044-99.

Истирание по Бауэру (% мутности) измеряют в соответствии со стандартом ASTM F 735-94 (повторно утвержденный в 2001).

Коэффициент К стойкости к распространению трещин измеряют в соответствии с U.S. Dept. of Defense MIL-PRF-25690B (январь 29, 1993).

Предел прочности при растяжении при текучести, процент удлинения при текучести и модуль Юнга измеряют приблизительно при 25°C в соответствии со стандартом ASTM D 638-03.

Ударостойкость по Гарднеру измеряют в соответствии со стандартом ASTM D 5420-04.

Многоосную ударную вязкость Dynatur измеряют в соответствии со стандартом ASTM D 3763-02.

Твердость по Шору измеряют в соответствии с руководством для твердомера Шора D.

Испытания QUV-B проводят в течение 1000 часов в соответствии со стандартом ASTM G-53.

Температуру стеклования (T_{сТ}) измеряют с использованием динамомеханического анализа.

Линейный коэффициент теплового расширения измеряют с использованием термомеханического анализатора (ТМА) duPont в соответствии со стандартом ASTM E 228-95.

Используют следующие сокращения:

ЦГДМ (CHDM): 1,4-циклогександиметанол;

Des N 3400: 60% димера гексаметилендиизоцианата и 40% тримера гексаметилендиизоцианата, коммерческий продукт фирмы Bayer;

Des W: 4,4'-метилена-бис(циклогексидиизоцианат), коммерческий продукт фирмы Bayer;

МДИ (MDI): Метиленидифенил-4,4'-диизоцианат;

Поликапролактондиол: поликапролактон диола Tone 0210, имеющий молекулярную массу 1000 г/моль, коммерческий продукт фирмы Solvay;

Поликарбонатдиол 1: поликарбонат диола КМ-10-1733, полученный из гександиола, имеющий молекулярную массу 1000 г/мол, коммерческий продукт
5 фирмы Stahl;

Поликарбонатдиол 2: поликарбонат диола КМ-10-1667, полученный из гександиола, имеющий молекулярную массу 1000 г/мол, коммерческий продукт
10 фирмы Stahl;

ТМДИ (TMDI): триметилгексаметилендиизоцианат;

ТМП (TMP): триметилпропан; и

ТМКДИ (TMXDI): мета-тетраметилксиленидиизоцианат.

Пример А

Полиуретаны и поли(мочевинуретаны) рецептур 1-133 получают из компонентов в
15 количествах, перечисленных в таблицах 1-18.

Полиуретаны (рецептуры, не содержащие воду) получают в стеклянном реакторе в атмосфере азота при перемешивании. Полиизоцианат перед добавлением других
компонентов предварительно нагревают до температуры приблизительно 100°C.

Смесь нагревают до температуры приблизительно 110°C в течение приблизительно 10
20 минут и выдерживают при этой температуре в течение приблизительно 30 минут.

Поли(мочевинуретаны) (рецептуры, содержащие воду) также получают в
стеклянном реакторе в атмосфере азота при перемешивании. Полиизоцианат
предварительно нагревают до температуры приблизительно 60°C.

В случае рецептур 123-127, 131, 132 и 133 к полиизоцианату добавляют воду и
25 температуру поддерживают приблизительно 30 минут, получают мочевиновый
предполимер с изоцианатной функциональностью. Добавляют другие компоненты,
смесь нагревают до температуры приблизительно 90°C в течение приблизительно 10
30 минут и выдерживают при этой температуре в течение приблизительно 30 минут.

В случае рецептур 128-130 к полиизоцианату добавляют приблизительно 0,15
эквивалента триметилпропана и температуру выдерживают в течение
приблизительно 120 минут с образованием мочевиноуретанового предполимера с
изоцианатной функциональностью. Добавляют другие компоненты, смесь нагревают
35 до температуры приблизительно 110°C в течение приблизительно 120 минут и
выдерживают при этой температуре приблизительно 4 часа.

Каждую смесь полиуретана и поли(мочевинуретана) дегазируют для удаления
диоксида углерода и наливают в литейную ячейку размерами 12×13×0,125"
40 (30,5×33×0,3 см), которая предварительно нагрета до температуры приблизительно
121°C. Заполненную ячейку затем отверждают в печи в течение приблизительно 48
часов приблизительно при 121°C.

Таблица 1										
Рецептура, №	Полиизоцианат		Разветвленный полиол		Диол		Содержание уретана, (% масс.)	Содержание циклических групп, (% масс.)	Мол. масса на шивку (г/моль)	Содержание жестких сегментов (% масс.)
	Тип	Экв.	Тип	Экв.	Тип	Экв.				
1	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,7	33,49	45,98	1762	70,00
2	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,7	32,59	44,74	1810	71,00
3	Des W	1,00	ТМП	0,6	1,5-Пентандиол	0,4	32,99	45,29	1788	41,00
4	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,6-Гександиол	0,7	31,73	43,56	1860	71,00

5	Des W	1,00	ТМП	0,3	Ксилолгликоль	0,35	30,41	76,00	1940	71,00
					ЦГДМ	0,35				
6	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,35	31,37	58,00	1881	72,00
					ЦГДМ	0,35				
7	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,6-Гександиол	0,35	30,97	57,34	1905	72,00
					ЦГДМ	0,35				
8	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,8-Октандиол	0,7	30,14	41,37	1958	73,00
9	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,7	28,70	39,40	2056	74,00
10	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,8-Октандиол	0,35	29,40	40,36	2007	74,00
					1,10-Декандиол	0,35				
11	Des W	1,00	ТМП	0,8	ЦГДМ	0,2	32,53	53,60	1814	22,00
12	Des W	1,00	ТМП	0,3	ЦГДМ	0,7	30,24	70,50	1951	73,00
13	Des W	1,00	ТМП	0,8	1,5-Пентандиол	0,2	33,26	45,67	1774	21,00
14	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,7-Гептандиол	0,7	30,91	42,44	1909	72,00
15	Des	1,00	ТМП	0,3	1,9-Нонандиол	0,7	29,40	40,36	2007	73,00
16	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,12-Додекандиол	0,7	27,39	37,60	2154	75,60
17	Des W	1,00	ТМП	0,6	1,10-Декандиол	0,4	30,59	42,00	1929	45,00
18	Des W	1,00	ТМП	0,4	1,10-Декандиол	0,4	29,75	40,84	1983	45,00
					ЦГДМ	0,2				
19	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,65	26,52	36,40	2225	63,00
					Поликарбонатдиол 1	0,05				
20	ТМДИ	1,00	ТМП	0,3	ЦГДМ	0,7	34,91	47,92	1690	73,00

Таблица 2

Рецептура, №	Полиизоцианат		Разветвленный полиол		Диол		Содержание уретана, (% масс.)	Содержание циклических групп, (% масс.)	Мол.масса на шивку (г/моль)	Содержание жестких сегментов (% масс.)
	Тип	Экв.	Тип	Экв.	Тип	Экв.				
21	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,6	27,54	37,81	2142	49,00
					Поликарбонатдиол 1	0,1				
22	Des W	1,00	ТМП	0,3	Изопропилидендициклогексанол	0,7	25,79	35,41	2287	77,00
23	Des W	1,00	ТМП	0,4	1,10-Декандиол	0,5	25,08	34,44	2352	46,00
					Поликарбонатдиол 1	0,1				
24	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,6	24,64	33,83	2395	46,00
					Поликарбонатдиол 1	0,1				
25	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,5	23,38	32,10	2523	54,00
					Поликарбонатдиол 1	0,2				
26	Des W	1,00	ТМП	0,4	1,10-Декандиол	0,6	29,30	40,23	2013	65,00
27	Des W	0,5	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,7	29,13	39,99	2025	
	МДИ	0,5								
28	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,12-Циклододекандиол	0,7	27,48	37,72	2147	
29	ТМДИ	1,00	ТМП	0,2	ЦГДМ	0,8	34,35	47,16	1718	73,00
30		1,00	ТМП	0,3	Декандиол	0,45	29,34	40,28	2011	
					Ксилолгликоль	0,25				
31	Des W	0,3	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,7	31,50	43,24	1873	
	ТМДИ	0,7								
32	Des W	0,8	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,5	27,62	37,92	2136	75,00
					Бис(2-гидроксиэтил)-терефталат	0,2				
34	Des W	0,75	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,7	28,91	39,69	2041	
	МДИ	0,25								

Таблица 3

Рецептура, №	Полиизоцианат		Разветвленный полиол		Диол		Содержание уре-тана, (% масс.)	Содержание циклических групп, (% масс.)	Мол. масса на шивку (г/моль)	Содержание жестких сегментов (% масс.)
	Тип	Экв.	Тип	Экв.	Тип	Экв.				
35	Des W	0,85	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,7	28,83	39,58	2047	
	МДИ	0,15								
36	ТМКДИ	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,7	35,51	48,47	1671	
37	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,6	28,91	39,69	2041	75,00
					1,4-Циклогександиметанол	0,1				
38	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,6	28,24	38,78	2089	74,00
					Изопропилидендициклогексанол	0,10				
39	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,8-Октандиол	0,45	29,61	40,65	1993	70,00
					1,10-Декандиол	0,25				
40	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,65	29,00	39,81	2035	74,00
41	Des W	1,00	ТМП	0,35	1,8-Октандиол	0,4	29,50	40,50	2000	
					1,10-Декандиол	0,30				
42	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,8-Октандиол	0,5	29,71	40,79	1986	73,00
					1,10-Декандиол	0,20				
43	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,1	28,12	38,61	2098	75,00
					1,12-Додекандиол	0,60				
44	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,10-Декандиол	0,35	26,60	36,52	2218	76,00
					Изопропилидендициклогексанол	0,35				
45	Des N 3400	1,00			1,10-Декандиол	1	20,93	28,73	2820	
46	Des N 3400	1,00			1,10-Декандиол	0,8	21,15	29,04	2790	
					ЦГДМ	0,20				
47	Пред-поли-мер	1,00			1,4-Бутандиол	0,75	13,29	18,24	4441	
					ЦГДМ	0,25				

Таблица 4

Рецептура, №	Полиизоцианат		Разветвленный полиол		Диол		Содержание уретана (% масс.)	Содержание циклических групп, (% масс.)	Мол. масса на шивку (г/моль)	Содержание жестких сегментов (% масс.)
	Тип	Экв.	Тип	Экв.	Тип	Экв.				
48	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,35	33,04	45,35	1786	70,00
					1,5-Пентандиол	0,35				
49	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,6	32,22	44,23	1831	71,00
					1,8-Октандиол	0,10				
50	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,6	31,97	43,89	1845	71,00
					1,10-Декандиол	0,10				
51	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,2	32,84	45,09	1796	71,00
					1,5-Пентандиол	0,50				
52	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,5	33,23	45,62	1775	70,00
					1,5-Пентандиол	0,20				
53	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,6	32,99	45,29	1789	70,00
					ЦГДМ	0,10				
54	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,6	32,23	44,25	1830	71,00
					ЦГДМ	0,10				
55	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,5	31,88	43,77	1850	71,00
					ЦГДМ	0,20				
56	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,5	30,09	41,32	1960	71,00
					Бис(2-гидрокси-этил)терефталат	0,20				

57	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,6	31,19	42,82	1892	73,00
					Изопропилиден-дициклогексанол	0,10				
58	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,5	22,99	31,56	2566	35,00
					Поликарбонатдиол 1	0,2				
59	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,6	26,96	37,01	2188	50,00
					Поликарбонатдиол 1	0,1				
60	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,3	26,25	36,04	2247	64,00
					ЦГДМ	0,3				
					Поликарбонатдиол 1	0,10				
61	Des W	1,00	ТМП	0,4	1,5-Пентандиол	0,1	22,55	30,95	2617	37,00
					ЦГДМ	0,3				
					Поликарбонатдиол 1	0,20				

Таблица 5

Рецептура, №	Полиизоцианат		Разветвленный полиол		Диол		Содержание уре-тана, (% масс.)	Содержание циклических групп, (% масс.)	Мол. масса на шивку (г/моль)	Содержание жестких сегментов (% масс.)
	Тип	Экв.	Тип	Экв.	Тип	Экв.				
62	Des W	1,00	ТМП	1,0	Поликарбонатдиол 1	0,05	30,24	41,52	616	0,00
63	Des W	1,00	ТМП	1,0	Поликарбонатдиол 1	0,25	31,81	43,67	560	0,00
64	Des W	1,00	ТМП	0,9	Поликарбонатдиол 1	0,1	27,53	37,80	716	0,00
65	Des W	1,00	ТМП	1,0	Поликарбонатдиол 1	0,01	32,82	45,06	543	0,00
66	Des W	1,00	ТМП	1,00			33,54	46,05	1759	0,00
67	Des W	1,00	ТМП	0,35	1,5-Пентандиол	0,65	32,66	44,83	1562	66,00
68	Des W	1,00	ТМП	0,40	1,5-Пентандиол	0,6	32,72	44,93	1363	61,00
69	Des W	1,00	ТМП	0,70	1,5-Пентандиол	0,3	33,13	45,48	770	31,00
70	Des W	1,00	ТМП	0,65	1,5-Пентандиол	0,35	33,06	45,39	1785	36,00
71	Des W	1,00	ТМП	0,55	1,5-Пентандиол	0,45	32,92	45,20	1792	46,00
72	Des W	1,00	ТМП	0,50	1,5-Пентандиол	0,5	32,86	45,11	1796	51,00
73	Des W	1,00	ТМП	0,45	1,5-Пентандиол	0,55	32,79	45,02	1799	56,00
74	Des W	1,00	ТМП	0,70	1,10-Декандиол	0,3	31,28	42,94	1886	35,00
75	Des W	1,00	ТМП	0,65	1,10-Декандиол	0,35	30,93	42,47	1907	
76	Des W	1,00	ТМП	0,55	1,10-Декандиол	0,45	30,26	41,54	1950	51,00
77	Des W	1,00	ТМП	0,50	1,10-Декандиол	0,5	29,93	41,10	1971	55,00
78	Des W	1,00	ТМП	0,45	1,10-Декандиол	0,55	30,26	41,54	1950	
79	Des W	1,00	ТМП	0,25	1,10-Декандиол	0,75	28,41	39,00	2077	79,00
80	Des W	1,00	ТМП	0,20	1,10-Декандиол	0,8	28,12	38,60	2098	83,00
81	Des W	1,00	ТМП	0,15	1,10-Декандиол	0,85	27,84	38,22	2119	88,00
82	Des W	1,00	ТМП	0,10	1,10-Декандиол	0,9	27,56	37,84	2141	61,00
83	Предполимер	1,00			1,4-Бутандиол	1,00	20,12	27,62	2933	
84	Предполимер	1,00			1,4-Бутандиол	0,75	19,66	27,00	3001	
					ЦГДМ	0,25				
85	Des W	0,41	ПЭГ	0,03	1,4-Бутандиол	0,3565	56,78	77,95	1039	
					Поликапролактондиол	0,003				
					Pluronic	0,03				
86	Des W	1,0	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,46	21,71	29,80	2718	31,00
					Поликарбонатдиол 1	0,24				
87	Des W	1,0	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,47	22,02	30,22	2680	
					Поликарбонатдиол 1	0,23				
88	Des W	1,0	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,48	22,33	30,66	2642	
					Поликарбонатдиол 1	0,22				

Таблица 6

Рецептура, №	Полиизоцианат		Разветвленный полиол		Диол		Содержание уретана, (% масс.)	Содержание циклических компонентов, (% масс.)	Мол. масса на шивку (г/моль)	Содержание жестких сегментов (% масс.)
	Тип	Экв.	Тип	Экв.	Тип	Экв.				
5	89	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,49	22,65	31,10	2604
						Поликарбонатдиол 1	0,21			
10	90	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,51	23,33	32,03	2529
						Поликарбонатдиол 1	0,19			
10	91	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,52	23,69	32,52	2491
						Поликарбонатдиол 1	0,18			
15	92	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,53	24,05	33,02	2453
						Поликарбонатдиол 1	0,17			
15	93	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,54	24,43	33,54	2415
						Поликарбонатдиол 1	0,16			
15	94	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,5-Пентандиол	0,55	24,82	34,07	2377
						Поликарбонатдиол 1	0,15			
20	95	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,5	22,80	31,30	2020
						Поликарбонатдиол 2	0,2			
20	96	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,65	29,43	40,41	2005
						Поликарбонатдиол 2	0,05			
25	97	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,65	30,11	41,34	1959
						Поликарбонатдиол 2	0,05			
25	98	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,6	26,83	36,84	2199
						Поликарбонатдиол 2	0,1			
25	99	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,5	23,31	32,00	2532
						Поликарбонатдиол 1	0,2			
30	100	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,4-Бутандиол	0,6	27,49	37,73	2147
						Поликарбонатдиол 1	0,1			
30	101	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,46	21,97	30,16	2686
						Поликарбонатдиол 1	0,24			
35	102	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,47	22,29	30,60	2647
						Поликарбонатдиол 1	0,23			
35	103	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,48	22,62	31,05	2609
						Поликарбонатдиол 1	0,22			
35	104	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,49	22,96	31,52	2570
						Поликарбонатдиол 1	0,21			
40	105	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,51	23,67	32,49	2493
						Поликарбонатдиол 1	0,19			

Таблица 7

Рецептура, №	Полиизоцианат		Разветвленный полиол		Диол		Содержание уретана (% масс.)	Содержание циклических групп, (% масс.)	Мол. масса на шивку (г/моль)	Содержание жестких сегментов (% масс.)
	Тип	Экв.	Тип	Экв.	Тип	Экв.				
45	106	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,52	24,04	33,00	2455
						Поликарбонатдиол 1	0,18			
50	107	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,53	24,42	33,52	2416
						Поликарбонатдиол 1	0,17			
50	108	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,54	24,81	34,07	2378
						Поликарбонатдиол 1	0,16			
50	109	Des W	1,00	ТМП	0,30	1,4-Бутандиол	0,55	25,22	34,63	2339
						Поликарбонатдиол 1	0,15			
50	110	Des W	1,00	ТМП	0,05	ЦГДМ	0,95	29,22	40,11	2019

	111	Des W	1,00	ТМП	0,05	Изопропилиден-бис([(2-(2,6-дибром-фенокси)этанол]	0,95	13,43	18,44	12900	96,00
5	112	Des W	1,00	ТМП	0,05	ЦГДМ	0,5	29,42	40,38	2006	96,00
						Ксилолгликоль	0,45				
	113	Des W	1,00	ТМП	0,05	1,8-Октандиол	0,95	29,08	39,92	2029	
	114	Des W	1,00	ТМП	0,05	1,10-Декандиол	0,95	27,29	37,47	2162	
10	115	Des W	1,00	ТМП	0,05	ЦГДМ	0,95	26,69	36,64	10965	
						Поликарбонатдиол 1	0,05				
	116	Des W	1,00	ТМП	0,05	1,4-Бутандиол	0,95	33,48	78,00	10570	95,00
	117	Des W	1,00	ТМП	0,05	1,5-Пентандиол	0,95	32,26	44,30	11000	96,00
15	118	Des W	1,00	ТМП	0,30	Поли-капролактондиол	0,2	23,31	32,00	2531	
						1,5-Пентандиол	0,5				
	119	Des W	1,00	ТМП	0,30	Поликапролактон-диол	0,15	25,10	34,46	2351	
						1,5-Пентандиол	0,55				
	120	Des W	1,00	ТМП	0,30	Дибутил-1,3-пропандиол	0,7	28,03	38,48	2105	75,00
	121	Des W	1,00	ТМП	0,30	Неопентилгликоль	0,7	32,58	44,74	1811	71,00
	122	Des W	1,00	ТМП	0,30	Этиленгликоль	0,7	35,50	48,80	1661	70,00

20

Таблица 8				
Рецептура, №	Светопропускание (%)	Показатель пожелтения	Показатель преломления	Плотность (г/см ³)
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

Таблица 9

Рецептура, №	Истирание по Тэйберу		Истирание по Байеру, мутность (%)	Коэффициент К	Модуль упругости при растяжении при текучести (фунт/кв.дм)	Относительное удлинение при текучести (%)	Ударостойкость по Гарднеру (дм·фунт)
	Число циклов	Мутность, (%)					
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

Таблица 10

Рецептура, №	Истирание по Тэйберу		Истирание по Байеру, мутность (%)	Коэффициент К	Модуль упругости при растяжении при текучести (фунт/кв.дм)	Относительное удлинение при текучести (%)	Ударостойкость по Гарднеру (дм·фунт)
	Число циклов	Мутность, (%)					
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
45					295000	5,4	192
48					295000	6,1	327
49					284000	8,6	104
50					290000	5,6	426
51					294000	8,3	71
52					299000	5,3	112
53					292000	5,3	111
54					292000	5,9	164
55					314000	5,7	40
56					299000	5,1	70
57							

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

10

Таблица 11							
Рецептура, №	Истирание по Тэйберу		Истирание по Байеру, Мутность (%)	Коэффициент К	Модуль упругости при растяжении при текучести (фунт/кв.дм)	Относительное удлинение при текучести (%)	Ударостойкость по Гарднеру (дм·фунт)
	Число циклов	Мутность, (%)					
68							203
69							133
70							80
71							56
72							106
73							138
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

50

Таблица 12							
Рецептура, №	Истирание по Тэйберу		Истирание по Байеру, Мутность (%)	Коэффициент К	Модуль упругости при растяжении при текучести (фунт/кв.дм)	Относительное удлинение при текучести (%)	Ударостойкость по Гарднеру (дм·фунт)
	Число циклов	Мутность, (%)					
103							367

104						367
105						360
106						404
107						362
108						371
109						327
110						97
113						334
114						552
118						82

Таблица 13

Рецептура, №	Ударная вязкость Дунатип	Твердость по Шору D	Температура стеклования	Коэффициент теплового расширения (дюйм/дюйм)
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			

5
10
15
20
25

Рецептура, №	Ударная вязкость Дунатур	Твердость по Шору D	Температура стеклования	Коэффициент теплового расширения (дойм/дойм)
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			

30
35
40
45
50

Рецептура, №	Полиизоцианат		Разветвленный полиол		Диол		Содержание уретана, (% масс.)	Содержание циклических групп, (% масс.)	Мол. масса на шивку (г/ моль)	Содержание жестких сегментов (% масс.)	Вода (экв.)
	Тип	Экв.	Тип	Экв.	Тип	Экв.					
123	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,554	29,67	40,74	1988		0,19
					Поликарбонатдиол I	0,57					
124	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,374	27,73	38,07	2128		0,22
					Поликарбонатдиол I	0,11					
125	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,5	34,22	46,98	1724		0,20
126	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,45	30,85	42,35	1913		0,20
					Поликарбонатдиол I	0,05					
127	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,4	28,08	38,55	2101		0,20
					Поликарбонатдиол I	0,1					
128	Des W	1,00	ТМП	0,30	ЦГДМ	0,6	31,25	42,91	1888		0,1
129	Des W	1,00	ТМП	0,90			34,24	47,00	1723		0,1
130	Des W	1,00	ТМП	0,30	ЦГДМ	0,55	31,79	43,64	1856		0,15
131	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,55	30,17	41,42	1956		0,10
					Поликарбонатдиол I	0,05					
132	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,5	27,52	37,78	2144		0,10
					Поликарбонатдиол I	0,1					
133	Des W	1,00	ТМП	0,3	1,5-Пентандиол	0,55	33,80	46,40	1746		0,15

Таблица 16

Рецептура, №	Светопропускание (%)	Показатель пожелтения	Показатель преломления	Плотность (г/см ³)
125				1,119
126				1,125
127				1,133
128				1,113
129				1,128
130				1,113
131				1,127
132				1,129

Таблица 17

Рецептура, №	Истирание по Тэйберу		Истирание по Байеру, Мутность (%)	Коэффициент К	Модуль упругости при растяжении при текучести (фунт/кв.дм)	Относительное удлинение при текучести (%)	Ударостойкость по Гарднеру (дм·фунт)
	Число циклов	Мутность, (%)					
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

Таблица 18

Рецептура, №	Ударная вязкость Дунатур	Твердость по Шору D	Температура стеклования	Коэффициент теплового расширения (дюйм/дюйм)
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			

Рассмотренные выше образцы имеют низкую желтизну, высокое светопропускание, высокую ударостойкость и хорошую баллистическую устойчивость.

Ламинат 6"×6" (15,2×15,2 см) из 2"-го слоя (5,1 см) формованной рецептуры 2, описанной ниже, лицевой поверхностью наружу наложенного на 1" (2,5 см) слой формованной рецептуры 9, описанной ниже, и 0,5" (1,3 см) слой формованной рецептуры 60, останавливает или отклоняет четыре последовательных выстрела из АК-47 (патрон 7,62×39 мм) с расстояния 150 футов (45,7 м). Каждый слой формуют так, как описано выше. Слой стекла в ламинате не используют. Ламинат нагревают в автоклаве приблизительно при 300°F (149°C) в течение приблизительно 2 часов.

Образцы авиационно-космического вытянутого акрилового полимера Polycast 84 (коммерческий продукт Spartech of Clayton, Missouri) и образцы полимера примера А, рецептура 2 (синтезированы при 110°C и отверждены при 143°C, как описано выше), оценивают по их физическим свойствам, которые представлены ниже в таблице 19. Образец примера А, рецептура 2, имеет более низкую плотность, более высокую ударостойкость и удлинение, и является более жестким, чем испытанный образец

вытянутого акрилового полимера. Поликарбонат LEXAN #8574K26 (коммерческий продукт McMaster Carr Supply Co., Cleveland, Ohio) и образцы полимера примера А, рецептура 84 (синтезированы при 110°C и отверждены при 143°C, как описано выше), оценивают по их физическим свойствам, которые представлены ниже в таблице 20.

Пример А, рецептура 84, обладает более хорошей стойкостью к действию растворителей, стойкостью к УФ излучению и более высокой ударостойкостью, чем испытанный образец LEXAN.

Таблица 19		
Свойства	Вытянутый акриловый полимер	Образец рецептуры 2, пример А
Светопропускание	92	92
Мутность, %	<1%	<0,1%
Плотность	1,18	1,13
Стойкость к действию растворитель/75% водная серная кислота	Нагрузка 1000-4000 фунт/кв.дм	
Коэффициент К	2400	1500
Тест на ударостойкость по Гарднеру (дм фунт)	16	628
Высокоскоростная многоосная ударная вязкость	3,6 (необработанный)	26,5
Относительное удлинение при разрыве (%)	<5	38%
Относительное удлинение (1000 часов QUV-B) (%)	<5	40%
Предел прочности при растяжении	11,250	11,800
Модуль упругости при растяжении	450,000	367,000
Температура стеклования	205	247°F (119°C)
Температура деформации из-за теплового нагрева	Сморщивание при т-ре свыше 180°F	235°F (113°C)
Стойкость к истиранию: мутность (%), 100 циклов на абразивной машине Тэйбера	30	15
Показатель преломления	1,49	1,519
Твердость по Шору (Твердомер Шора D)	94	90

Таблица 20		
Свойства	Поликарбонат	Образец рецептуры 84, пример А
Светопропускание	88	92
Плотность	1,2	1,08
Устойчивость к действию растворителей	Недостаток ОН, Н ⁺ , Ацетон	Достаточно ОН, Н ⁺ , Ацетон
Ударостойкость по Гарднеру, средняя энергия разрушения	588 дм фунт	>640 дм фунт (>72 Дж)
Высокоскоростная многоосная ударная вязкость	72 Дж	105 Дж
Мутность (%), 100 циклов на абразивной машине Тэйбера	60%	15%
Показатель преломления	1,586	1,519
Модуль упругости при растяжении	320,000	300,000
Предел прочности при растяжении	8000 фунт/кв.дм	8500 фунт/кв.дм
Относительное удлинение при разрыве (%)	100%	200%
Относительное удлинение (1000 часов QUV-B) (%)	Сильное разрушение, хрупкость-желтизна	97%
Температура деформации из-за теплового нагрева	275°F	220°F
Температура стеклования	305°F	240°F
Твердость по Шору (Твердомер Шора D)	85	80

Испытания ДМА

Образец рецептуры 114 (получен из 0,95 эквивалента 1,10-декандиола, 0,05 эквивалента триметилпропана и 1,0 эквивалента 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата) (DESMODUR W) оценивают с использованием динамомеханического анализа (ДМА) для определения динамического модуля упругости, модуля потерь и тангенциальной дельты (тан. Дельта). ДМА проводят на

твердом, закрепленном образце размерами (2×2×1/8") (5,1×5,1×0,3 см), который колеблется с частотой 1 Гц в пределах широкого интервала температур, повышаемых со скоростью 3°C/мин. Как показано на фиг.16, образец имеет низкую температуру фазового перехода при модуле потерь приблизительно при -70°C, что является
 5 необычным для стеклообразных полимеров и указывает на молекулярную подвижность при кручении при такой низкой температуре. Второй переход присутствует приблизительно при 14°C. Температура стеклования такого полимера составляет 71°C, что выражено максимумом на графике тан. Дельты. При такой
 10 температуре полимер наиболее эффективно переводит механические колебания в теплоту, то есть именно при этой температуре полимер достигает максимума характеристик демпфирования. Динамический модуль упругости представляет собой энергию, запасенную полимером, и может быть связан с модулем Юнга или жесткостью полимера.

Баллистические испытания

Пример АА

Толстый образец рецептуры 2 представленного выше примера А размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см) отверждают путем нагревания при 290°F (143°C) в течение 48
 20 час. Четыре пули 0,40 калибра, выпущенные с расстояния 30 футов (9,1 м) при скорости 987 фут/сек (300 м/сек), ricochetят от поверхности образца, и пластик не трескается. Фотография в перспективе испытываемого образца показана на фиг.17.

Пример АВ

Толстый образец рецептуры 2 представленного выше примера А размерами
 25 6×6×3/8" (15,2×15,2×1 см) отверждают путем нагревания при 290°F (143°C) в течение 48 час. Пуля, выпущенная из дробовика 12 калибра, с расстояния 20 футов (6,1 м) при скорости 1290 фут/сек (393 м/сек) с использованием тяжелых спортивных свинцовых дробинок ricochetит от поверхности образца, и пластик не трескается. Фотография в
 30 перспективе испытываемого образца показана на фиг.18.

Пример АС

Толстый образец рецептуры 93 представленного выше примера А размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см) отверждают путем нагревания при 290°F (143°C) в течение 48
 35 час. Три пули калибра 9 мм, выпущенные с расстояния 20 футов (6,1 м) при скорости 1350 фут/сек (411 м/сек), застревают в образце. Фотография вида спереди испытываемого образца показана на фиг.19.

Пример АД

Толстый образец рецептуры 94 представленного выше примера А размерами
 40 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см) отверждают путем нагревания при 290°F (143°C) в течение 48 час. Пуля калибра 9 мм, выпущенная с расстояния 20 футов (6,1 м) при начальной скорости 1350 фут/сек (411 м/сек), застревает в образце. Фотографии испытываемого образца представлены на фиг.20 и 21. Фиг.20 представляет собой перспективную проекцию образца, показывающую пулю, застрявшую в поверхности образца. Фиг.21
 45 представляет собой вид сбоку образца, показывающий вхождение пули в образец.

Пример АЕ

Толстый образец рецептуры 2 представленного выше примера А размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см) отверждают путем нагревания при 290°F (143°C) в течение 48
 50 час. Толстый образец рецептуры 9 представленного выше примера А размерами 6×6×1" отверждают путем нагревания при 290°F (143°C) в течение 48 час. Толстый образец рецептуры 58 представленного выше примера А размерами 6×6×0,5" (15,2×15,2×1,75 см) отверждают путем нагревания при 290°F (143°C) в течение 48 час.

Композит готовят путем сборки 1'' (2,5 см) толстого слоя образца рецептуры 2, 1'' (2,5 см) толстого слоя образца рецептуры 9 и 0,5'' (1,25 см) толстого слоя образца рецептуры 58 таким образом, чтобы слой рецептуры 2 был обращен к винтовке.

5 Четыре пули 7,62×39 мм, имеющие стальную сердцевину, выпускают из нарезного оружия АК-47 с расстояния 30 ярдов (27,4 м) при начальной скорости 2700 фут/сек (823 м/сек). Первая пуля задерживается посередине слоя рецептуры 9, как правило, параллельно начальному направлению выстрела. Пули от второй до четвертой останавливаются далеко от слоя рецептуры 58, как правило, параллельно начальному
10 направлению выстрела. Фотографии испытуемого образца представлены на фиг.22 и 23. Фиг.22 представляет собой вид спереди части образца, показывающий точки входа пуль и две пули, застрявшие в поверхности образца. Фиг.23 представляет собой вид сзади образца, показывающий две выходящие пули, застрявшие в слое
15 рецептуры 58 образца.

Пример АF

Образцы, полученные из рецептов 58 и 89-97 приведенного выше примера А, ведут себя аналогично, то есть все «ловят» пули. Образец, приготовленный из рецептуры 94, показывает наименьшую величину проникновения в образец, при этом
20 приблизительно 1/8'' задней стенки пули выступает из поверхности. Не наблюдается вязкопластичного утолщения в тыльной поверхности образца, полученного из рецептуры 94. Проникновение значительно снижается по сравнению с образцами, приготовленными из рецептов 58 и 89-92.

Пример В

25 Сравнительный неограничивающий пример температуры переработки 80°С по сравнению с температурой 110°С

Короткоцепочечные диолы (алифатические диолы, имеющие от 4 до 8 атомов углерода, которые обсуждались выше), как правило, не смешиваются с изоцианатами
30 из-за различной полярности и разницы в поверхностном натяжении между двумя материалами. Установлено, что когда короткоцепочечный диол и изоцианат смешивают при 80°С или менее, требуется больше времени, чтобы образовался прозрачный раствор, чем при их смешение при 110°С или выше. Хотя оба раствора могут казаться прозрачными, установлено, что имеет место негомогенность, которая
35 сама проявляется в отвержденных изделиях в виде намного более низкой ударостойкости, чем при приготовлении растворов при 110°С или выше. Кроме того, при наливке или реакционном литье под давлением в стекольную форму любое охлаждение, которое имеет место в результате выливания и воздействия воздуха, или
40 температура формы, находящаяся ниже 100°С, обостряют проблему негомогенности, так как дополнительное охлаждение повышает такую негомогенность. Если температура опускается еще ниже, короткоцепочечный диол и изоцианат будут разделяться на фазы и выглядеть как мутные. Такая мутность в целом не будет устраняться в печи, нагретой до 120-140°С после выливания в форму и нагревания в
45 течение от 2 до 48 часов. Более высокие колебания ударостойкости также обнаружены, когда технологические температуры опускаются ниже 100°С. В случае температуры выше 110°С значения начальной ударостойкости по Гарднеру для полимеров настоящего изобретения являются более высокими изначально, и они проявляют меньше колебаний в ударостойкости от загрузки к загрузке, когда их перерабатывают при температуре выше 110°С. Приведенные ниже примеры иллюстрируют рассмотренный температурный эффект.

Пример В1

Следующие компоненты: 20,1 г 1,5-пентандиола, 7,5 г триметилпропана и 72,45 г DESMODUR W, содержащего 20% транс-транс изомера 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата), загружают в стеклянный реактор, снабженный термопарой и выносной мешалкой. Загрузку доводят до температуры от 110 до 120°C при перемешивании и прикладывая вакуум (2 мм рт.ст., 266 Па) для удаления пузырьков. После достижения температуры 110-120°C загрузку перемешивают в течение 10-20 мин.

Загрузку наливают в нагретую стекольную форму, которая предварительно нагрета в печи при 140°C. Полимер отверждают 48 часов при 140°C без катализатора. После отверждения форму извлекают из печи и дают остыть до комнатной температуры. Затем из стекольной формы извлекают пластиковый лист и разрезают на образцы размерами 2×2×1/8" (5,1×5,1×0,3 см) для испытания ударостойкости по Гарднеру. Начальная ударостойкость по Гарднеру в среднем составляет 260 дм·фунт (30 Дж).

Пример В2

Следующие компоненты: 20,1 г 1,5-пентандиола, 7,5 г триметилпропана и 72,45 г DESMODUR W, содержащего 20% транс-транс изомера 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата), загружают в стеклянный реактор, снабженный термопарой и выносной мешалкой. Загрузку доводят до температуры от 80 до 90°C при перемешивании и прикладывая вакуум (2 мм рт.ст., 266 Па) для удаления пузырьков. После достижения температуры 80-90°C загрузку перемешивают 1-2 часа, пока загрузка не станет прозрачной.

Загрузку наливают в нагретую стекольную форму, которая предварительно нагрета в печи при 140°C. Полимер отверждают 48 часов при 140°C без катализатора. После отверждения форму извлекают из печи и дают остыть до комнатной температуры. Затем из стекольной формы извлекают пластиковый лист и разрезают на образцы размерами (2×2×1/8") (5,1×5,1×0,3 см) для испытания ударостойкости по Гарднеру. Начальная ударостойкость по Гарднеру в среднем составляет 62 дм·фунт (7 Дж).

Пример В3

Следующие компоненты: 17,9 г 1,4-бутандиола, 7,4 г триметилпропана и 74,47 г DESMODUR W, содержащего 20% транс-транс изомера 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата), загружают в стеклянный реактор, снабженный термопарой и выносной мешалкой. Загрузку доводят до температуры от 110 до 120°C при перемешивании и прикладывая вакуум (2 мм рт.ст., 266 Па) для удаления пузырьков. После достижения температуры 110-120°C загрузку перемешивают в течение 10-20 мин.

Загрузку наливают в нагретую стекольную форму, которая предварительно нагрета в печи при 140°C. Полимер отверждают 48 часов при 140°C без катализатора. После отверждения форму извлекают из печи и дают остыть до комнатной температуры. Затем из стекольной формы извлекают пластиковый лист и разрезают на образцы размерами 2×2×1/8" (5,1×5,1×0,3 см) для испытания ударостойкости по Гарднеру. Начальная ударостойкость по Гарднеру в среднем составляет 180 дм·фунт (21 Дж).

Пример В4

Следующие компоненты: 17,9 г 1,4-бутандиола, 7,4 г триметилпропана и 74,47 г DESMODUR W, содержащего 20% транс-транс изомера 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата), загружают в стеклянный реактор, снабженный

термопарой и выносной мешалкой. Загрузку доводят до температуры от 80 до 90°C при перемешивании и прикладывая вакуум (2 мм рт.ст., 266 Па) для удаления пузырьков. После достижения температуры 80-90°C загрузку перемешивают 1-2 часа, пока загрузка не станет прозрачной.

Загрузку наливают в нагретую стекольную форму, которая предварительно нагрета в печи при 140°C. Полимер отверждают 48 часов при 140°C без катализатора. После отверждения форму извлекают из печи и дают остыть до комнатной температуры. Затем из стекольной формы извлекают пластиковый лист и разрезают на образцы размерами 2×2×1/8" (5,1×5,1×0,3 см) для испытания ударостойкости по Гарднеру. Начальная ударостойкость по Гарднеру в среднем составляет 10-15 дм·фунт (1-1,5 Дж).

Пример С

Для оценки суммарного процента расположенных в ряд кристаллических доменов в образцах полиуретанов в соответствии с настоящим изобретением образцы рецептуры №2 (0,7 эквивалента 1,5-пентандиола (ПДО, PDO), 0,3 эквивалента триметилпропана (ТМП) и 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата) (DESMODUR W)) и рецептуры №136 (0,95 эквивалента ПДО, 0,05 эквивалента ТМП и 1 эквивалент 4,4'-метилена-бис(циклогексизоцианата) (DESMODUR W)) испытывают с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости 2°C/мин и с помощью термогравиметрического анализа (ТГА).

Каждый образец получают следующим образом: смешивают все компоненты в соответствующей рецептуре приблизительно при 110°C в течение приблизительно 30 минут, дегазируют в вакууме в течение приблизительно от 5 до 10 минут; затем наливают в стекольную форму, нагретую приблизительно до 200°F (93°C), и отверждают приблизительно 48 часов, охлаждают до комнатной температуры (25°C) и извлекают из формы. Образец рецептуры №2 выдерживают приблизительно при 25°C в течение приблизительно семи месяцев.

Образец рецептуры №136 (выдержанный приблизительно при 25°C в течение приблизительно двух недель) используют в качестве контрольного образца, и его процент расположенных в ряд кристаллических доменов используют в качестве точки отсчета для 100% кристалличности. Относительно 100% кристалличности образца рецептуры №136 доля расположенных в ряд кристаллических доменов в рецептуре №2, как рассчитано, составляет 42%. В случае обоих образцов обнаружен эндотермический пик около ~260°C, и этот пик приписывают плавлению их упорядоченных доменов. Данные ДСК для каждого из образцов рецептур №№2 и 136 представлены ниже в таблице 21 и на фиг.24 и 25, соответственно. Термогравиметрический анализ (ТГА) для образца рецептуры №136 представлен на фиг.26.

Таблица 21 Обобщенные результаты ДСК		
Образец, №	136	2
Эквиваленты и компоненты рецептуры	0,95 ПДО + 0,05 ТМП + 1 Des W	0,7 ПДО + 0,3 ТМП + 1 Des W
T _{ст} (°C)	99	
Пик эндотермы (°C)	260	260
Теплоемкость (Дж/г)	3,77	1,63
Рассчитанные кристаллические домены (%)	100 (Контроль)	42

Пример D: Баллистические испытания

Пример D1

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из

компонентов, перечисленных ниже в таблице 22.

Таблица 22						
	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)	
	1,10-декандиол	ТМП	Des W			
5	Название мономера	1,10-декандиол	ТМП	Des W	205,30	300,00
	ОН#	-	-	-		
	Кислота#	-	-	-		
	Эквивалентная масса	87	44,00	131,2		
	Заданные эквиваленты	0,7	0,3	1,0		
10	Масса мономера	60,90	13,20	131,2		
	Массовый % мономера	29,66%	6,43%	63,91%		
	Массы мономеров во время опыта	88,99	19,29	191,72		
	Массовый % жестких сегментов	74,40				
15	Массовый % уретана	28,74				
	Молекулярная масса на шивку (г/моль) (M_c)	2053,00				

1,10-Декандиол, триметилпропан и DESMODUR W предварительно нагревают до 80°C и добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30,5×30,5×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 48 часов при 143°C.

Данная рецептура при толщине 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см) выдерживает пистолетный выстрел калибра 0,40 с расстояния 30 футов (9,1 м) и со скоростью 987 фут/сек без растрескивания. При расстоянии 20 футов (6,1 м) пуля также останавливается, и растрескивание не наблюдается. Без растрескивания выдерживаются многократные выстрелы пуль 9 мм, 1350 фут/сек (411 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м). Рецептура также выдерживает 3 последовательных выстрела из дробовика 12 калибра (1290 фут/сек) с расстояния 30 футов (9,1 м) при 3/8" толщине (18×12×3/8") (46×30×1 см) при использовании тяжелой спортивной свинцовой пули. В каждом испытании пули рикошетят от цели.

Пример D2

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из компонентов, перечисленных ниже в таблице 23.

Таблица 23							
	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)	
	PC-1733	1,5-пентандиол	ТМП	Des W			
40	Название мономера	PC-1733	1,5-пентандиол	ТМП	Des W	239,04	300,00
	ОН#	-	-	-	-		
	Кислота#	-	-	-	-		
45	Эквивалентная масса	440	52,08	44,00	131,2		
	Заданные эквиваленты	0,15	0,55	0,3	1,0		
	Масса мономера	66,00	28,64	13,20	131,2		
	Массовый % мономера	27,61%	11,98%	5,52%	54,89%		
50	Массы мономеров во время опыта	82,83	35,95	16,57	164,66		
	Массовый % жестких сегментов	35,84					

Массовый % уретана	24,68				
Молекулярная масса на сшивку (г/моль) (M_c)	2390,4				

5 1,5-Пентандиол, PC-1733, триметилпропан и DESMODUR W, предварительно нагретый до 80°C, добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30,5×30,5×0,3 см),
10 предварительно нагретую до 121°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 48 часов при 143°C.

Данная рецептура выдерживает многократные выстрелы пуль 9 мм (115 гран), 1350 фут/сек, путем «захвата» в объем полимера в образцах размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см). Проникание пули составляет приблизительно 0,25" (0,6 см) при
15 отсутствии вязкоэластичного вздутия в тыльной стороне образца. Та же рецептура при размерах 4×4×1" (10,1×10,1×2,5 см) также выдерживает многократные выстрелы 0,40 калибра, при которых пуля ни захватывается, ни рикошетит. Пуля оседает, слегка деформированной, у основания образца. При толщине 3/8" (1 см) эта
20 рецептура выдерживает 3 выстрела дробовика 12 калибра с расстояния 30 футов (9,1 см). Большинство пуль заглубляются в поверхность образца.

Пример D3

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из
25 компонентов, перечисленных ниже в таблице 24.

Таблица 24					
Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-бутандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	175,94	300,00
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	45,06	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7	0,3	1,0		
Масса мономера	31,54	13,20	131,20		
Массовый % мономера	17,93%	7,50%	74,57%		
Массы мономеров во время опыта	53,78	22,51	223,71		
Массовый % жестких сегментов	70,13				
Массовый % уретана	33,53				
Молекулярная масса на сшивку (г/моль) (M_c)	1759,42				

45 1,4-Бутандиол, триметилпропан и DESMODUR W, предварительно нагретый до 80°C, добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку (12×12×0,125") (30,5×30,5×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 48 часов при 143°C.

50 Данная рецептура в образце размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см) выдерживает многократные выстрелы калибра 0,40 с расстояния 30 футов (9,1 м) без растрескивания. Скорость при 0,40 калибре составляет 987 фут/сек (300 м/сек). При толщине 3/8" (1 см) на расстоянии 60 футов (18,2 м) рецептура выдерживает

многократные удары из дробовика 12 калибра крупными пулями при начальной скорости пули 1290 фут/сек (393 м/сек). При толщине 1" (2,5 см) с расстояния 20 футов (6,1 м) и 30 футов (9,1 м) эта рецептура разрушается 9-мм (115 гран) пистолетной пулей при скорости 1350 фут/сек (411 м/сек).

Пример D4

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из компонентов, перечисленных ниже в таблице 25.

Таблица 25					
Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,5-пентандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	180,85	300,00
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	52,075	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7	0,3	1,0		
Масса мономера	36,45	13,20	131,20		
Массовый % мономера	20,16%	7,30%	72,55%		
Массы мономеров во время опыта	60,47	21,90	217,64		
Массовый % жестких сегментов	70,94				
Массовый % уретана	32,62				
Молекулярная масса на сшивку (г/моль) (M_c)	1808,53				

1,5-Пентандиол, триметилпропан и DESMODUR W, предварительно нагретый до 80°C, добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку (12×12×0,125") (30,5×30,5×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 48 часов при 143°C.

Данная рецептура в образце размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см) выдерживает пистолетный выстрел 0,40 калибра с расстояния 30 футов (9,1 м) и при скорости 987 фут/сек (300 м/сек) без растрескивания. При расстоянии 20 футов (6,1 м) пуля также останавливается, но наблюдается некоторое количество небольших трещин. Без растрескивания выдерживаются многократные выстрелы 9-мм пули, со скоростью 1350 фут/сек (411 м/сек), с расстояния 20 футов (6,1 м). Рецептура также выдерживает 3 последовательных выстрела из дробовика 12 калибра (1290 фут/сек, 393 м/сек) с расстояния 30 футов (9,1 м) при толщине 3/8" (1 см) и при использовании тяжелой спортивной свинцовой пули.

Пример D5

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из компонентов, перечисленных ниже в таблице 26.

Таблица 26						
Название мономера	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	КМ10-1733	1,5-пентандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	-	258,44	300,00
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	440	52,075	44,00	131,20		
Заданные эквиваленты	0,2	0,5	0,3	1,0		

5	Масса мономера	88,00	26,04	13,20	131,20	
	Массовый % мономера	34,05%	10,07%	5,11%	50,77%	
	Массы мономеров во время опыта	102,15	30,22	15,32	152,30	
	Массовый % жестких сегментов	44,20				
	Массовый% уретана	22,83				
10	Молекулярная масса на сшивку (г/моль) (M_c)	2584,38				

1,5-Пенандиол, поликарбонат диола KM10-1733, триметилпропан и DESMODUR W, предварительно нагретый до 80°C, добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку (12×12×0,125") (30,5×30,5×0,3 см), предварительно нагретую до 143°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 48 часов при 121°C.

Данная рецептура выдерживает многократные выстрелы 9-мм пулей (115 гран), 1359 фут/сек (393 м/сек) путем «захвата» в объем полимера в образцах размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см). Проникание пули составляет приблизительно 0,5" (1,2 см) с незначительным вязкоэластичным вздутием в тыльной стороне образца. Тот же образец размерами 4×4×1" (10,1×10,1×2,5 см) также выдерживает многократные выстрелы 0,40 калибра, при которых пуля ни захватывается, ни рикошетит. Пуля оседает, слегка деформированной, у основания образца. При толщине 3/8" (1 см) эта рецептура выдерживает 3 выстрела дробовика 12 калибра с расстояния 30 футов (9,1 м). Большинство пуль заглубляется в поверхность образца.

Все 9-мм выстрелы произведены пулями весом 115 гран, начальная скорость 1350 фут/сек (411 м/сек), которые выпущены из 9-мм пистолета Рюгер. Все выстрелы 0,40 калибра произведены из пистолета «Смит и Вессон» 0,40 калибра с начальной скоростью 987 фут/сек (300 м/сек). Все винтовочные выстрелы 12 калибра произведены из дробовика Ремингтон 12 калибра с использованием свинцовых пуль, крупных спортивных пуль, при начальной скорости пули 1290 фут/сек (393 м/сек). Обстреливали образцы, которые прикреплены к деревянному блоку толщиной 12" с использованием Velcro® без рамы для удерживания образца. Стрельбу производят вне помещения при температуре в интервале приблизительно от 60 до 80°F (15-27°C).

Пример Е

Готовят образцы из рецептуры 2 приведенного выше примера А и испытывают для определения ударостойкости по Гарднеру, как в примере А. Образец Е1 получен с использованием 35% масс. транс,транс-изомера 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианата). Образец Е2 получен с использованием 17% масс. транс,транс-изомера 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианата). Ударостойкость по Гарднеру образца Е1 составляет 150 дм·фунт (17 Дж). Ударостойкость по Гарднеру образца Е2 составляет 40 дм·фунт (5 Дж). Образец Е1, полученный с использованием более высокого массового процента транс,транс-изомера 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианата) имеет более высокую ударостойкость по Гарднеру, чем образец Е2, который получен с более низким массовым процентом транс,транс-изомера 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианата).

Пример F

Образцы получены из рецептуры 1 приведенного выше примера 1 с дополнительным включением 3% масс. системы жидкого светостабилизатора CIBA TINUVIN B75 (коммерческий продукт фирмы Ciba Specialty Chemicals, который представляет собой смесь 20% масс. IRGANOX 1135, 40% масс. TINUVIN 571 и 40% масс. TINUVIN 765). Начальная ударостойкость по Гарднеру составляет 75 дм·фунт (9 Дж). После 1000 часов теста QUV-B ударостойкость по Гарднеру составляет 75 дм·фунт (9 Дж). Начальный предел прочности при растяжении составляет 13400 фунт/кв.дюйм (92,4 МПа) и после 1000 часов теста QUV-B составляет 13100 фунт/кв.дюйм (90,3 МПа). Начальное относительное удлинение составляет 40% и после 1000 часов теста QUV-B составляет 50%.

Пример G

Примеры эластопластичного полиуретана

Пример G1

Следующие реагенты: 131,2 г DESMODUR W, 13,41 г триметилопропана, 26,015 г 1,5-пентандиола и 81,712 г Stahl KM-1733, поликарбонат диола с молекулярной массой 1000 на основе гександиола, смешивают вместе, нагревают до 80°C и дегазируют. Добавляют 10 част./млн дибутилоловодиацетата и перемешивают, пока раствор не станет гомогенным. Смесь выливают в стекольную форму и отверждают в течение 48 часов при 290°F (143°C). После отверждения форме дают остыть до комнатной температуры (25°C) и полимер извлекают из формы. Полимер имеет модуль Юнга 215000 фунт/кв.дюйм (приблизительно 1482 МПа). Содержание уретана составляет 23,4% масс. Молекулярная масса на сшивку составляет 2548 г/моль. Содержание циклических групп составляет 32% масс.

Изделие размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см), изготовленное из этого полимера, останавливает 9-мм (125 гран) пулю, выпущенную с начальной скоростью 1350 фут/сек (411 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м), за счет захвата пули в полимер. Тыльная часть пули проникает приблизительно на 1/8" (0,3 см) в образец с очень незначительным подъемом на задней стенке.

Пример G2

Следующие реагенты: 131,2 г DESMODUR W, 13,41 г триметилопропана, 28,096 г 1,5-пентандиола и 65,370 г Stahl KM-1733, поликарбонат диола с молекулярной массой 1000 на основе гександиола, смешивают вместе, нагревают до 80°C и дегазируют. Добавляют 10 част./млн дибутилоловодиацетата и перемешивают, пока раствор не станет гомогенным. Смесь выливают в стекольную форму и отверждают в течение 48 часов при 290°F (143°C). После отверждения форме дают остыть до комнатной температуры (25°C) и полимер извлекают из формы. Полимер имеет модуль Юнга 215000 фунт/кв.дюйм (приблизительно 1482 МПа). Содержание уретана составляет 24,8% масс. Молекулярная масса на сшивку составляет 2404 г/моль. Содержание циклических групп составляет 34% масс.

Изделие размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см), изготовленное из этого полимера, останавливает 9-мм (125 гран) пулю, выпущенную с начальной скоростью 1350 фут/сек (411 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м), за счет захвата пули в полимер. Четыре пятых (4/5) длины пули проникает в образец, причем тыльная часть пули выступает приблизительно на 1/8" (0,3 см) из подвергшейся удару поверхности.

Пример G3

Следующие реагенты: 131,2 г DESMODUR W, 13,41 г триметилопропана, 28,617 г 1,5-пентандиола и 61,284 г Stahl KM-1733, поликарбонат диола с молекулярной массой 1000 на основе гександиола, смешивают вместе, нагревают до 80°C и

дегазируют. Добавляют 10 част./млн дибутилоловодиацетата и перемешивают, пока раствор не станет гомогенным. Смесь выливают в стекольную форму и отверждают в течение 48 часов при 290°F (143°C). После отверждения форме дают остыть до комнатной температуры (25°C) и полимер извлекают из формы. Полимер имеет модуль Юнга 215000 фунт/кв.дюйм (приблизительно 1482 МПа). Содержание уретана составляет 25,15% масс. Молекулярная масса на сшивку составляет 2369 г/моль. Содержание циклических групп составляет 34,53% масс.

Изделие размерами 6×6×1" (15,2×15,2×2,5 см), изготовленное из этого полимера, останавливает 9-мм (125 гран) пулю, выпущенную с начальной скоростью 1350 фут/сек (411 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м), за счет захвата пули в полимер. Четыре пятых (4/5) длины пули проникает в образец, причем тыльная часть пули выступает приблизительно на 1/8" (0,3 см) из подвергшейся удару поверхности.

Примеры поли(мочевинуретана)

Пример G4

Следующие реагенты: 318,26 г DESMODUR W и 0,84 г триметилопропана, содержащего 0,5% дибутилоловодиацетата, загружают в стеклянный реактор, нагревают и перемешивают при 75°C. Добавляют деионизированную воду (4,37 г), смешивают и проводят реакцию с получением жестких полимочевинных сегментов в полиуретановом предполимере. Пену диоксида углерода удаляют в вакууме. Затем повышают температуру до 80°C и проводят реакцию 30 минут. Выводят газы с использованием вакуума 2 мм рт.ст. и добавляют 63,42 г 1,5-пентандиола вместе с 32,76 г триметилпропана. Смесь перемешивают и медленно повышают вакуум. Экзотермическая температура достигает 95°C, и в это время смесь выливают в стекольную форму размерами 6×6×1/8" (15,2×15,2×0,3 см). Материал отверждают при 290°F (143°C) в течение 48 часов. Материал извлекают из формы при комнатной температуре (25°C), получают прозрачный, хорошо пропускающий свет пластик.

Пример G5

Следующие реагенты: 2,23 г триметилпропана вводят в реакцию с 76,133 г DESMODUR W, содержащего 10 част./млн дибутилоловодиацетата, при 80°C с образованием разветвленного полиуретана, оканчивающегося изоцианатными группами. К загрузке добавляют воду (0,9 г) после понижения температуры до 60°C, и реакцию проводят 2 часа, получают полимочевинную часть полиуретанполимочевинного предполимера. Затем диоксид углерода удаляют в вакууме, добавляют 38 г триметилпропана, перемешивают, дегазируют в вакууме и выливают в стекольную форму, описанную выше, при 75°C. После отверждения в течение 48 часов при 290°F (143°C) пластик извлекают из формы при комнатной температуре (25°C), получают хорошо пропускающий свет пластик с высоким модулем упругости. Модуль Юнга составляет 441000 фунт/кв.дюйм при измерении на разрывной машине Инстрон при скорости перемещения траверсы 6"/мин.

Пример G6

Следующие реагенты: 2,23 г триметилпропана вводят в реакцию с 131,2 г DESMODUR W с использованием 10 масс. част./млн дибутилоловодиацетата из расчета на всю загрузку, получают разветвленный, оканчивающийся изоцианатными группами полиуретановый предполимер. Добавляют деионизированную воду (1,34 г) и реакцию проводят при 60°C. Удаляют диоксид углерода за счет дегазирования в вакууме. Температуру повышают до 75°C и добавляют 39,66 г циклогександиметанола в качестве удлинителя цепей. После перемешивания и дегазирования жидкость выливают в стекольную форму, описанную выше, и отверждают при 290°F (143°C) в

течение 48 часов. Извлечение из формы проводят при комнатной температуре (25°C), получают лист пластика с высокими оптическими характеристиками.

Пример Н

Пример Н1

5

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W		
10 Название мономера	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W	175,94	300,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	45,06	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	31,54	13,20	131,20		
15 Массовый % мономера	17,93%	7,50%	74,57%		
Массы мономеров во время опыта	53,78	22,51	223,71		

1,4-Бутандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C и в течение 6 часов при 150°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 102 дм·фунт (12 Дж).

20

Пример Н2

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W		
30 Название мономера	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W	175,94	300,00
ОН#	-	--	-		
Кислота#	-	-	-		
35 Эквивалентная масса	45,06	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	31,54	13,20	131,20		
Массовый % мономера	17,93%	7,50%	74,57%		
40 Массы мономеров во время опыта	53,78	22,51	223,71		
Массовый % жестких сегментов	70,13				
Массовый % уретана	33,53				
(M _c)	1759,42				

1,4-Бутандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 110 дм·фунт (13 Дж).

45

Пример Н3

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W		
5 Название мономера				175,94	300,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	45,06	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
10 Масса мономера	31,54	13,20	131,20		
Массовый % мономера	17,93%	7,50%	74,57%		
Массы мономеров во время опыта	53,78%	22,51	223,71		
Массовый % жестких сегментов	70,13				
15 Массовый % уретана	33,53				
(M _c)	1759,42				

1,4-Бутандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 131 дм·фунт (15 Дж).

Пример Н4

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,5-Пентандиол	ТМП	Des W		
30 Название мономера				180,85	300,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	52,075	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
35 Масса мономера	36,45	13,20	131,20		
Массовый % мономера	20,16%	7,30%	72,55%		
Массы мономеров во время опыта	60,47	21,90	217,64		
40 Массовый % жестких сегментов	70,94				
Массовый % уретана	32,62				
(M _c)	1808,53				

1,5-Пентандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 135 дм·фунт (15 Дж).

Пример Н5

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,5-Пентандиол	ТМП	Des W		
Название мономера	1,5-Пентандиол	ТМП	Des W	178,43	300,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	52,075	44,00	131,20		
Заданные эквиваленты	0,4000	0,600	1,000		
Масса мономера	20,83	26,40	131,2		
Массовый % мономера	11,67%	14,80%	73,53%		
Массы мономеров во время опыта	35,02	44,39	220,59		
Массовый % жестких сегментов	41,09				
Массовый % уретана	33,07				
(M _c)	892,15				

1,5-Пентандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 71 дм·фунт (8 Дж).

Пример N6

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	ЦГДМ	1,5-пентандиол	ТМП	Des W		
Название мономера	ЦГДМ	1,5-пентандиол	ТМП	Des W	178,86	300,00
ОН#	-	-	-	-		
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	72,11	52,075	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Масса мономера	25,24	18,23	13,20	131,20		
Массовый % мономера	13,43%	9,70%	7,03%	69,84%		
Массы мономеров во время опыта	40,30	29,11	21,08	209,51		
Массовый % жестких сегментов	37,88					
Массовый % уретана	31,41					
(M _c)	1878,65					

1,5-Пентандиол, ЦГДМ, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 143 дм·фунт (16 Дж).

Пример N7

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	ЦГДМ	ТМП	Des W		
Название мономера	ЦГДМ	ТМП	Des W	194,88	352,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	72,11	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	50,48	13,20	131,20		
Массовый % мономера	25,90%	6,77%	67,32%		
Массы мономеров во время опыта	91,17	23,84	236,98		
Массовый % жестких сегментов	73,03				
Массовый % уретана	30,28				
(M _c)	1948,77				

ЦГДМ, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 63 дм·фунт (7 Дж).

Пример N8

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества				Масса полимера (г)
	ЦГДМ	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W	
Название мономера	ЦГДМ	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W	185,41
ОН#	-	-	-	-	
Кислота#	-	-	-	-	
Эквивалентная масса	72,11	45,06	44,00	131,2	
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000	
Масса мономера	25,24	15,77	13,20	131,20	
Массовый % мономера	13,61%	8,51%	7,12%	70,76%	
Массы мономеров во время опыта	40,84	25,52	21,36	212,29	
Массовый % жестких сегментов	38,38				
Массовый % уретана	31,82				
(M _c)	1854,10				

1,4-Бутандиол, ЦГДМ, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 47 дм·фунт (5 Дж).

Пример N9

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества	Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)

Название мономера	1,6-Гександиол	ТМП	Des W	185,76	300,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	59,09	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	41,36	13,20	131,20		
Массовый % мономера	22,27%	7,11%	70,63%		
Массы мономеров во время опыта	66,80	21,32	211,88		
Массовый % жестких сегментов	71,71				
Массовый % уретана	31,76				
(M _c)	1857,63				

1,6-Гександиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 130 дм·фунт (15 Дж).

Пример Н10

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,6-Гександиол	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	-	180,85	300,00
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	59,09	45,06	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Масса мономера	20,68	15,77	13,20	131,20		
Массовый % мономера	11,44%	8,72%	7,30%	72,55%		
Массы мономеров во время опыта	34,31	26,16	21,90	217,64		
Массовый % жестких сегментов	91,09					
Массовый % уретана	32,62					
(M _c)	1808,53					

1,6-Гександиол, 1,4-бутандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 53 дм·фунт (6 Дж).

Пример Н11

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,6-Гександиол	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	-		
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	59,09	45,06	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Масса мономера	20,68	15,77	13,20	131,20		
Массовый % мономера	11,44%	8,72%	7,30%	72,55%		
Массы мономеров во время опыта	34,31	26,16	21,90	217,64		
Массовый % жестких сегментов	91,09					
Массовый % уретана	32,62					
(M _c)	1808,53					

Название мономера	ЦГДМ	1,6-Гександиол	ТМП	Des W	190,32	300,00
ОН#	-	-	-	-		
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	72,11	59,09	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Масса мономера	25,24	20,68	13,20	131,20		
Массовый % мономера	13,26%	10,87%	6,94%	68,94%		
Массы мономеров во время опыта	39,78	32,60	20,81	206,81		
Массовый % жестких сегментов	96,51					
Массовый % уретана	31,00					
(M _c)	1903,20					

1,6-Гександиол, ЦГДМ, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 124 дм·фунт (14 Дж).

Пример Н12

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-Циклогександиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	185,06	352,00
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	58,08	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	40,66	13,20	131,20		
Массовый % мономера	21,97%	7,13%	70,90%		
Массы мономеров во время опыта	77,33	25,11	249,56		
Массовый % жестких сегментов	71,60				
Массовый % уретана	31,88				
(M _c)	1850,56				

1,4-Циклогександиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~95°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 6×6×0,25" (15×15×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Ударостойкость по Гарднеру составляет 7 дм·фунт (1 Дж).

Пример Н13

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-Циклогександиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса					
Заданные эквиваленты					
Масса мономера					
Массовый % мономера					
Массы мономеров во время опыта					
Массовый % жестких сегментов					
Массовый % уретана					
(M _c)					

Название мономера	Этиленгликоль	ТМП	Des W	166,12	300,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	31,035	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	21,72	13,20	131,20		
Массовый % мономера	13,08%	7,95%	78,98%		
Массы мономеров во время опыта	39,23	23,84	236,93		
Массовый % жестких сегментов	68,,36				
Массовый % уретана	35,52				
(M _c)	1661,25				

Этиленгликоль, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125” (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 4 дм·фунт (4 Дж).

Пример N14

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-Бутандиол	Пентаэритрит	Des W		
ОН#	-	-	-	172,95	300,00
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	45,06	34,04	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	31,54	10,21	131,20		
Массовый % мономера	18,24%	5,90%	75,86%		
Массы мономеров во время опыта	54,71	17,71	227,58		
Массовый % жестких сегментов	71,34				
Массовый % уретана	34,11				
(M _c)	2306,04				

1,4-Бутандиол, пентаэритрит и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~150°C. Пентаэритрит несколько не растворяется.

Пример N15

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-Бензолдиметанол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	192,76	300,00
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	69,085	44,00	131,2		

	Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
	Масса мономера	48,36	13,20	131,20		
	Массовый % мономера	25,09%	6,85%	68,06%		
5	Массы мономеров во время опыта	75,26	20,54	204,19		
	Массовый % жестких сегментов	72,73				
	Массовый % уретана	30,61				
10	(M _c)	1927,60				

1,4-Бензолдиметанол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125” (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 63 дм·фунт (7 Дж).

Пример N16

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)	
25	Название мономера	ЦГДМ	1,4-Бензолдиметанол	ТМП	Des W	193,82	300,00
	ОН#	-	-	-	-		
	Кислота#	-	-	-	-		
	Эквивалентная масса	72,11	69,085	44,00	131,2		
	Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
30	Масса мономера	25,24	24,18	13,20	131,20		
	Массовый % мономера	13,02%	12,48%	6,81%	67,69%		
	Массы мономеров во время опыта	39,07	37,43	20,43	203,08		
35	Массовый % жестких сегментов	98,38					
	Массовый % уретана	30,44					
	(M _c)	1938,18					

1,4-Бензолдиметанол, ЦГДМ, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125” (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 75 дм·фунт (9 Дж).

Пример N17

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)	
50	Название мономера	1,4-Бензолдиметанол	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W	184,35	300,00

ОН#	-	-	-	-	
Кислота#	-	-	-	-	
Эквивалентная масса	69,085	45,06	44,00	131,2	
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000	
Масса мономера	24,18	15,77	13,20	131,20	
Массовый % мономера	13,12%	8,55%	7,16%	71,17%	
Массы мономеров во время опыта	39,35	25,66	21,48	213,51	
Массовый % жестких сегментов	93,16				
Массовый % уретана	32,00				
(M _c)	1843,51				

1,4-Бензолдиметанол, 1,4-бутандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Ударостойкость по Гарднеру составляет 62 дм·фунт (7 Дж).

Пример N18

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества				Масса полимера (г)
	1,4-Бензолдиметанол	1,6-Гександиол	ТМП	Des W	
ОН#	-	-	-	-	189,26
Кислота#	-	-	-	-	
Эквивалентная масса	69,085	59,09	44,00	131,2	
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000	
Масса мономера	24,18	20,68	13,20	131,20	
Массовый % мономера	12,78%	10,93%	6,97%	69,32%	
Массы мономеров во время опыта	38,33	32,78	20,92	207,97	
Массовый % жестких сегментов	95,93				
Массовый % уретана	31,17				
(M _c)	1892,61				

1,4-Бензолдиметанол, 1,6-гександиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Ударостойкость по Гарднеру составляет 64 дм·фунт (7 Дж).

Пример N19

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	4,4'-Триметилендициперидин	ТМП	Des W		
				213,80	300,00

ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	99,14	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
5 Масса мономера	69,40	13,20	131,20		
Массовый % мономера	32,46%	6,17%	61,37%		
Массы мономеров во время опыта	97,38	18,52	184,10		
10 Массовый % жестких сегментов	75,42				
Массовый% уретана	27,60				
(M _c)	2137,98				

15 4,4'-Триметилендипиперидин, ТМП и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. Начальная температура составляет приблизительно 50°C, при перемешивании резко поднимается до 60°C и реакционная среда желируется в белую массу.

Пример Н20

20 Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,4-бис(гидрокси-этил)пиперазин	ТМП	Des W		
25 Название мономера				205,38	300,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	87,12	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
30 Масса мономера	60,98	13,20	131,20		
Массовый % мономера	29,69%	6,43%	63,88%		
Массы мономеров во время опыта	89,08	19,28	191,64		
35 Массовый % жестких сегментов	74,41				
Массовый % уретана	28,73				
(M _c)	2053,84				

40 1,4-бис(Гидроксиэтил)пиперазин, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C, при этом вязкость повышается до точки, когда смесь больше не перемешивается. Смесь не становится прозрачной, и в смеси присутствует нерасплавленный 1,4-

45 Пример Н21

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			
	N,N'-бис(2-Гидрокси-этил)оксамид	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W
50 Название мономера				
ОН#	-	-	-	-
Кислота#	-	-	-	-
Эквивалентная масса	88,08	45,06	44,00	131,2

Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000
Масса мономера	30,83	15,77	13,20	131,20
Массовый % мономера	16,14%	8,26%	6,91%	68,69%
Массы мономеров во время опыта	22,60	11,56	9,68	96,17
	-	11,61	4,83	47,94
Массовый % жестких сегментов	40,18			
Массовый % уретана	30,89			
(M _c)	1909,99			

N,N'-бис(2-Гидроксиэтил)оксамид, 1,4-бутандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C, при этом вязкость повышается до точки, когда смесь больше не перемешивается. Смесь не становится прозрачной, и в смеси присутствует нерасплавленный N,N'-бис(2-гидроксиэтил)оксамид.

Пример H22

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	3,6-Дитиа-1,2-октандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	208,52	300,00
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	91,6	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	64,12	13,20	131,20		
Массовый % мономера	30,75%	6,33%	62,92%		
Массы мономеров во время опыта	92,25	18,99	188,76		
	-				
Массовый % жестких сегментов	74,79				
Массовый % уретана	28,29				
(M _c)	2085,20				

3,6-Дитиа-1,2-октандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C, при этом вязкость повышается до точки, когда смесь больше не перемешивается. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 6×6×0,25" (15×15×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 81 дм·фунт (9 Дж).

Пример H23

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества					Масса полимера (г)
	3,6-Дитиа 1,2-октандиол	бис(4-(2-Гидроксиэтокси)-3,5-дибромфенил)-сульфон	ЦГДМ	ТМП	Des W	
ОН#	-	-	-	-	-	258,90
Кислота#	-	-	-	-	-	
Эквивалентная масса	91,6	326,985	72,11	44,00	131,2	
Заданные эквиваленты	0,2333	0,2333	0,2333	0,300	1,000	
Масса мономера	21,37	76,30	16,83	13,20	131,20	
Массовый % мономера	8,26%	29,47%	6,50%	5,10%	50,68%	

Массы мономеров во время опыта	24,77	88,41	19,50	15,30	152,03	300,00
Массовый % жестких сегментов	99,10					
Массовый % уретана	22,79					
(M _c)	2588,96					

3,6-Дитиа-1,2-октандиол, бис(4-(2-гидроксиэтокси)-3,5-дибромфенил)сульфон, ЦГДМ, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C.

Пример Н24

Готовят полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением из перечисленных далее компонентов:

Название мономера	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	2,2-Тиодизтанол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	187,17	200,00
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	61,10	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,7000	0,300	1,000		
Масса мономера	42,77	13,20	131,20		
Массовый % мономера	22,85%	7,05%	70,10%		
Массы мономеров во время опыта	45,70	14,11	140,20		
Массовый % жестких сегментов	71,92				
Массовый % уретана	31,52				
(M _c)	1871,67				

2,2-Тиодизтанол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~95°C и дают возможность компонентам совместиться. После того, как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 6×6×0,25" (15×15×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Значение ударостойкости по Гарднеру составляет 5 дм·фунт (1 Дж) и образец является хрупким.

Пример Н25

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	Тиодизтанол	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	-	181,56	300,00
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	61,1	45,06	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Масса мономера	21,39	15,77	13,20	131,20		

Массовый % мономера	11,78%	8,69%	7,27%	72,26%		
Массы мономеров во время опыта	35,34	26,06	21,81	216,79		
Массовый % жестких сегментов	37,07					
Массовый % уретана	32,50					
(M _c)	1815,56					

5

10

Тиодиэтанол, 1,4-бутандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 39 дм³фунт (4 Дж).

15

Пример H26

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

20

	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
Название мономера	Тиодиэтанол	1,6-Гександиол	ТМП	Des W	186,47	300,00
ОН#	-	-	-	-		
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	61,1	59,09	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Масса мономера	21,39	20,68	13,20	131,20		
Массовый % мономера	11,47%	11,09%	7,08%	70,36%		
Массы мономеров во время опыта	34,41	33,27	21,24	211,08		
Массовый % жестких сегментов	36,09					
Массовый % уретана	31,64					
(M _c)	1864,67					

25

30

35

Тиодиэтанол, 1,6-гександиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125" (30×30×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 55 дм³фунт (6 Дж).

40

45

Пример H27

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
Название мономера	1,4-Бутандиол	Des N 3400	Des W	182,80	300,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	45,06	153,00	131,2		
Заданные эквиваленты	1,0000	0,300	0,700		

50

Масса мономера	45,06	45,90	91,84		
Массовый % мономера	24,65%	25,11%	50,24%		
Массы мономеров во время опыта	73,95	75,33	150,72		
Массовый % жестких сегментов	96,42				
Массовый % уретана	32,28				
(M _c)	1828,00				

1,4-Бутандиол, Des N 3400 и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 6×6×0,25" (15×15×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 35 дм·фунт (4 Дж).

Пример H28

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	H ₂ O	1,4-Бутандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	-		
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	9,01	45,06	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,3500	0,3500	0,300	1,000		
Масса мономера	3,15	15,77	13,20	131,20		
Массовый % мономера	1,93%	9,66%	8,08%	80,33%		
Массы мономеров во время опыта	5,79	28,97	24,25	240,99		
Массовый % жестких сегментов	79,41					
Массовый % уретана	36,12					
(M _c)	1633,25					

1,4-Бутандиол, ТМП, DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) и деионизированную воду добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C и дают возможность компонентам совместиться. После совмещения компонентов на стенках реактора наблюдается конденсация (воды).

Пример H29

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Компонент	Эквивалентная масса	Эквиваленты	Масса (г)	Масса (%)
ТМП	44,7	0,05	2,2	1,3
1,4-Бутандиол	45	0,95	42,8	24,3
Des W	131	1,0	131	74,4

1,4-Бутандиол, ТМП и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~110°C. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 15×15×0,125" (38×38×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости

по Гарднеру составляет 300 дм·фунт (35 Дж). W_u составляет 33,5%, W_c составляет 46% и M_c составляет 10,569 г/моль.

Пример Н30

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Компонент	Эквивалентная масса	Эквиваленты	Масса (г)	Масса (%)
ТМП	44,7	0,05	2,2	1,2
1,5-Пентандиол	52	0,95	49,5	27,1
Des W	131	1,0	131	71,7

1,5-Пентандиол, ТМП и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~110°C. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 15×15×0,125" (38×38×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет 400 дм·фунт (46 Дж). W_u составляет 32,3%, W_c составляет 44,3% и M_c составляет 10,973 г/моль.

Пример Н31

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Компонент	Эквивалентная масса	Эквиваленты	Масса (г)	Масса (%)
ТМП	44,7	0,05	2,2	1,0
1,10-Декандиол	87	0,95	82,8	38,3
Des W	131	1,0	131	60,6

1,10-Декандиол, ТМП и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~110°C. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 15×15×0,125" (38×38×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Среднее значение ударостойкости по Гарднеру составляет >640 дм·фунт (74 Дж). W_u составляет 27,3%, W_c составляет 37,5% и M_c составляет 12,974 г/моль. Ударная вязкость Denatur составляет 77 Дж.

Пример Н32

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Компонент	Эквивалентная масса	Эквиваленты	Масса (г)	Масса (%)
TONE 210	406,4	0,2	81,3	32,3
1,5-Пентандиол	52	0,5	26,0	10,3
ТМП	44,7	0,3	13,4	5,3
Des W	131	1,0	131	52,0

TONE 210, 1,5-пентандиол, ТМП и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~110°C. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 15×15×0,125" (38×38×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. W_u составляет 23,4%, W_c составляет 32% и M_c составляет 2542 г/моль.

Пример Н33

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Компонент	Эквивалентная масса	Эквиваленты	Масса (г)	Масса (%)
TONE 210	406,4	0,15	61,0	26,1
1,5-Пентандиол	52	0,55	28,6	12,2
ТМП	44,7	0,3	13,4	5,7
Des W	131	1,0	131	56,0

5

TONE 210, 1,5-пентандиол, ТМП и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~110°C. Смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 15×15×0,125” (38×38×0,3 см), предварительно нагретую до 121°C. Отливку отверждают в течение 48 часов при 121°C. W_u составляет 25,2%, W_c составляет 34,6% и M_c составляет 2342 г/моль.

10

Пример I

Образцы рецептур 1-10 примера А, плексиглас (Plexiglas от McMasterCarr, Poly 84, вытянутый акриловый полимер) и LEXAN промышленного качества испытывают для определения коэффициента К в соответствии со следующими условиями:

15

Динамометрический датчик: 2000 фунт-сила;

Влажность (%): 50;

20

Температура: 73°F (23°C);

Скорость испытания: 320 фунт-сила/мин;

Толщина: 0,120”

25

Опыт, №	Образец, ID	Ширина (дюйм)	Толщина (дюйм)	Трещина (дюйм)	Нагрузка (фунт)	Время (сек)	Коэффициент К
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

30

35

40

45

50

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	15960,663
38	13B	2,024	0,126	1,500	1401,000	262,688	15670,107
39	13C	2,024	0,133	1,500	1456,000	273,000	15489,381

Пример J

Готовят полиуретан из следующих компонентов:

Название мономера	Твердые вещества			Масса поли- мера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	1,5-Пентандиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-		2100,00
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	52,075	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,4000	0,600	1,000		
Масса мономера	20,83	26,40	131,20	178,43 (сумма)	
Массовый % мономера	11,67%	14,80%	73,53%		
Массы мономеров во время опыта	245,15	310,71	1544,13		
Массовый % жестких сегментов	41,09	0,4(131+ 52)/178,43			
Массовый % уретана	33,07	59 г/экв./ 178,43 г/экв.			
M _c	892,15	178,43/0,2 моль ТМП			

1,5-Пентандиол, триметилпропан и DESMODUR W (предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~115°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 14×14×0,375", предварительно нагретую до 121°C. Первый набор образцов отверждают в течение 48 часов при 121°C. Второй набор образцов отверждают в течение 48 часов при 121°C и в течение 12 часов при 145°C. Каждый набор образцов оценивают на сопротивление растрескиванию при напряжении путем погружения на 30 минут в 75%-ный водный раствор серной кислоты. Второй набор образцов выдерживает 30 мин при 4000 фунт/кв.дюйм.

Пример K

Триметилпропан (0,05 эквивалента), 1,10-декандиол (0,95 эквивалента) и DESMODUR W (1,0 эквивалент, предварительно нагретый до 80°C) добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до 110°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125", предварительно нагретую до 143°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Многоосная ударная вязкость Dynatup составляет 77 Дж при измерении в соответствии со стандартом ASTM D3763-02. Многоосная ударная вязкость Dynatup образца LEXAN составляет 72 Дж.

Пример L

Уретановый предполимер с изоцианатной функциональностью получают в стеклянном реакторе в вакууме с использованием в качестве реагентов 0,3 эквивалента 1,5 пентандиола, 1,0 эквивалента Desmodur W и 10 част./млн дибутилоловодиацетата. Температуру реакции поддерживают при 143°C в течение 10 час и добавляют 0,4 эквивалента 1,5-пентандиола и 0,3 эквивалента триметилпропана. Через 30 минут при 110°C смесь разливают между покрытыми смазкой стекольными формами и отверждают в течение 72 час при 290°F (143°C). Форму вынимают из печи и пластик извлекают. Ударостойкость по Граднеру составляет 256 дм·фунт (29 Дж).

Уретановый предполимер с изоцианатной функциональностью получают в стеклянном реакторе в вакууме с использованием в качестве реагентов 0,5 эквивалента 1,5 пентандиола, 1,0 эквивалента Desmodur W и 10 част./млн дибутилоловодиацетата. Температуру реакции поддерживают при 143°C в течение 10 час и добавляют 0,2 эквивалента 1,5-пентандиола и 0,3 эквивалента триметилпропана. Через 30 минут при 110°C смесь разливают между покрытыми смазкой стекольными формами и отверждают в течение 72 час при 290°F (143°C). Форму вынимают из печи и пластик извлекают. Ударостойкость по Граднеру составляет 256 дм·фунт (29 Дж).

Образец, приготовленный из уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, имеющего более высокое количество (0,5 эквивалента) 1,5-пентандиола, имеет более высокую ударную вязкость по Гарднеру. Не привязываясь к какой-либо теории, полагают, что смешиваемость между компонентами улучшается за счет предварительного взаимодействия части короткоцепочечного диола с полиизоцианатом.

Примеры М

Пример М1

Предполимер с изоцианатной функциональностью (отношение NCO/ОН 3,8), имеющий эквивалентную массу 327 г/моль, получают реакцией следующих компонентов:

Компонент	%, массовый	Эквивалентная масса	Количество эквивалентов
DESMODUR W (4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианат))	54,42	131,2	0,42
DBT FASTCAT 4202 (дибутилоловодиацетат)	0,005		
PLURACOL E400NF (полиэтиленгликоль)	5,095	200	0,03
PLURONIC L62D (этиленоксид/пропиленоксидный блок-сополимер)	33,97	1180	0,03
Триметилпропан	2,32	45	0,05
САРА 2077А Поликапролактонполиол	1,23	375	0,003
IRGANOX 1010	0,49		
CYASORB UV 5411	0,97		
TINUVIN 328	1,46		
IRGANOX MD 1024	0,05		
ВСЕГО	100,000000		

при температуре приблизительно 104°C в течение приблизительно 5 час. Все компоненты смешивают вместе, за исключением стабилизаторов, которые растворяют, после того как предполимер прореагировал.

Растворяют приблизительно 9 г акриламида приблизительно в 45 г 1,4-бутандиола при температуре приблизительно 25°C и смешивают приблизительно с 365 г полученного выше предполимера и приблизительно 0,1% масс. азобисизобутиронитрила (AIBN) из расчета на твердые вещества. Смесь разливают в стекольную форму и нагревают в печи при температуре приблизительно 80°C в течение приблизительно 48 часов при постоянном перемешивании. Образуется прозрачный полимеризат. Образец отвержденного полимера испытывают для оценки светопропускания и ударостойкости по Гарднеру. Светопропускание образца составляет 91%, и ударостойкость по Гарднеру равна 150 дм·фунт (17 Дж).

Пример М2

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из описанного выше предполимера с изоцианатной функциональностью, циклогександиметанола (ЦГДМ) и 1,4-бутандиола, которые представлены ниже:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	Предполимер	ЦГДМ	1,4-Бутандиол		
Название мономера	Предполимер	ЦГДМ	1,4-Бутандиол	417,53	200,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	365,71	72,11	45,06		
Заданные эквиваленты	1,00	0,25	0,75		
Масса мономера	365,71	18,03	33,80		
Массовый % мономера	87,59%	4,32%	8,09%		
Массы мономеров во время опыта	175,18	8,64	16,19		

Предполимер, ЦГДМ (предварительно нагретый до 80°C) и 1,4-бутандиол добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~40°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 6×6×0,25" (15×15×0,6 см) и алюминиевые чашки, предварительно нагретые до 80°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 24 часов при 121°C.

Изделие размерами 6×6×1" (15×15×2,5 см), полученное из этого полимера, останавливает 9-мм (125 гран) пулю, выпущенную при начальной скорости 1350 фут/сек (411 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м), с минимальным повреждением поверхности. Тот же образец выдерживает выстрел 0,40 калибра при незначительном повреждении поверхности. Пули не рикошетят и не заглубляются в полимер. Пули падают, слегка деформированными, у низа образца.

Пример М3

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из описанного выше предполимера с изоцианатной функциональностью, циклогександиметанола (ЦГДМ) и 1,4-бутандиола, которые приведены ниже:

	Твердые вещества			Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	Предполимер	ЦГДМ	1,4-Бутандиол		
Название мономера	Предполимер	ЦГДМ	1,4-Бутандиол	424,30	200,00
ОН#	-	-	-		
Кислота#	-	-	-		
Эквивалентная масса	365,71	72,11	45,06		
Заданные эквиваленты	1,00	0,50	0,50		

Масса мономера	365,71	36,06	22,53		
Массовый % мономера	86,19%	8,50%	5,31%		
Массы мономеров во время опыта	172,38	17,00	10,62		

5 Предполимер, ЦГДМ (предварительно нагретый до 80°C) и 1,4-бутандиол добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~40°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 6×6×0,25” (15×15×0,6 см) и алюминиевые чашки, предварительно нагретые до 80°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 24 часов при 121°C.

Пример М4

15 Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из описанного выше предполимера с изоцианатной функциональностью и бис(гидроксиэтилового эфира) гидрохинона, которые перечислены ниже:

Название мономера	Твердые вещества		Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	Предполимер	бис(Гидроксиэтиловый эфир) гидрохинона		
ОН#	-	-	483,40	250,00
Кислота#	-	-		
Эквивалентная масса	384,29	99,11		
Заданные эквиваленты	1,00	1,00		
Масса мономера	384,29	99,11		
Массовый % мономера	79,50%	20,50%		
Массы мономеров во время опыта	198,74	51,26		

30 Предполимер и бис(гидроксиэтиловый)эфир гидрохинона добавляют в стеклянный реактор и помещают в обогревательный кожух. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~85°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют, помещают в вакуум и затем наливают в литейную ячейку размерами 6×6×0,25” (15×15×0,6 см), предварительно нагретую до 80°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 24 часов при 121°C. Отлитый образец является прозрачным, но имеет некоторую мутность. Ударостойкость по Гарднеру составляет 320 дм·фунт (37 Дж).

Пример N

40 Предполимер с изоцианатной функциональностью получают реакцией следующих компонентов:

Компонент	% массовый	Эквивалентная масса	Количество эквивалентов
DESMODUR W (4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианат))	54,42	131,2	0,42
DBT FAST CAT 4202 (дибутиловодилаурат)	0,005		
PLURACOL E400NF (полиэтиленгликоль)	5,095	200	0,03
PLURONIC L62D (этиленоксид/пропиленоксидный блок-сополимер)	33,97	1180	0,03
Триметилпропан	2,32	45	0,05
САРА 2077А Поликапролактонполиол	1,23	375	0,003
ВСЕГО	100,000000		

при температуре приблизительно 104°C в течение приблизительно 5 час. Все компоненты смешивают вместе, за исключением стабилизаторов, которые растворяют, после того как прореагирует предполимер.

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из описанного выше предполимера и 1,4-бутандиола, которые приведены ниже:

	Твердые вещества		Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	Предполимер	1,4-бутандиол		
Название мономера	Предполимер	1,4-бутандиол	375,38	100,00
ОН#	-	-		
Кислота#	-	-		
Эквивалентная масса	330,32	45,06		
Заданные эквиваленты	1,00	1,00		
Масса мономера	330,32	45,06		
Массовый % мономера	88,00%	12,00%		
Массы мономеров во время опыта	88,00	12,00		

Предполимер и 1,4-бутандиол добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~45°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами (4"×4"×60 мил), предварительно нагретую до 80°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 24 часов при 121°C.

Изделие размерами 6×6×1" (15×15×2,5 см), полученное из этого полимера, останавливает 9-мм (125 гран) пулю, выпущенную при начальной скорости 1350 фут/сек (411 м/сек) с расстояния 20 футов (6,1 м), с минимальным повреждением поверхности. Тот же образец выдерживает выстрел 0,40 калибра при незначительном повреждении поверхности.

Примеры О

Пример О1

Предполимер с изоцианатной функциональностью получают реакцией следующих компонентов:

Рецептура предполимера						
Компонент	Экв. масса	Эквиваленты	Масса (г)	%, масс.	Эквиваленты, нормализованные к Des W	Нормализованная масса (г)
САРА 2047	200,0	0,14	27,8	27,8%	0,28	56,68
САРА 2077	375,0	0,018	6,65	6,7%	0,036	13,56
ТМП	44,6	0,027	1,2	1,2%	0,37	2,45
Всего ОН=	-	0,18	35,65	-	1,0000	72,69
Des W	131,2	0,49	64,35	64,4%		131,20
			Всего =	78,5%	Предполимер, M _w =	203,89
					Предполимер, M _(уретана) =	28,94%
					Предполимер, M _c =	11150
					Предполимер, M _b =	7433

при температуре приблизительно 104°C в течение приблизительно 5 час. Все компоненты смешивают вместе, за исключением стабилизаторов, которые растворяют после того, как прореагировал предполимер.

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из описанного выше предполимера и ЦГДМ, которые перечислены ниже:

	Твердые вещества		Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	Предполимер	ЦГДМ		
Название мономера	Предполимер	ЦГДМ	402,98	800,00
ОН#	-	-		
Кислота#	-	-		
Эквивалентная масса	330,87	72,11		
Заданные эквиваленты	1,00	1,0000		
Масса мономера	330,87	72,11		
Массовый % мономера	82,11	9,01%		
Массы мономеров во время опыта	656,85	143,15		

Предполимер и ЦГДМ добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~55°C и дают возможность компонентам совместиться. После того, как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 13×13×0,25", предварительно нагретую до 80°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 24 часов при 121°C.

Пример O2

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из описанного выше предполимера и ЦГДМ, которые перечислены ниже:

	Твердые вещества		Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	Предполимер	2,2-Тиодизтанол		
Название мономера	Предполимер	2,2-Тиодизтанол	391,97	700,00
ОН#	-	-		
Кислота#	-	-		
Эквивалентная масса	330,87	61,10		
Заданные эквиваленты	1,00	1,0000		
Масса мономера	330,87	61,10		
Массовый % мономера	84,41%	15,59%		
Массы мономеров во время опыта	590,89	109,11		

Предполимер и 2,2-тиодизтанол добавляют в стеклянный реактор. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~55°C и дают возможность компонентам совместиться. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 13×13×0,25", предварительно нагретую до 80°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 24 часов при 121°C.

Пример P

В качестве сравнительного примера готовят термопластичный полимер с использованием 1,0 эквивалента 1,10-декандиола и 1,0 эквивалента Desmodur W в качестве реагентов и 10 част./млн дибутилоловодиацетата в качестве катализатора. Полимер смешивают при 110°C в стеклянном реакторе в вакууме. Приблизительно через 30 минут при 110°C смесь разливают между покрытыми смазкой стекольными формами и отверждают в течение 72 час при 290°F (143°C). Форму вынимают из печи и пластик извлекают. Ударостойкость по Граднеру составляет менее чем 40 дм·фунт (5 Дж) и усредненное значение составляет приблизительно 16 дм·фунт (2 Дж).

Полимер в соответствии с настоящим изобретением получают аналогичным образом с использованием небольшого количества разветвленного полиола, а именно: 0,05 эквивалента триметилпропана, а также 0,95 эквивалента 1,10-декандиола и 1,0 эквивалента Desmodur W. Ударостойкость по Гарднеру имеет среднее значение 640 дм·фунт в случае разветвленного термопластика с молекулярной массой

на шивку приблизительно 12900 г/моль.

Пример Q

Сравнительный пример

5 Для сравнения готовят предполимер реакцией приблизительно 0,1 эквивалента
 5 триметилпропана приблизительно с 1,0 эквивалентом 4,4'-метилен-
 бис(циклогексизоцианата) (DESMODUR W) с образованием
 полиуретанполиизоцианата, растворенного в избытке (0,9 экв.) DESMODUR W.
 Добавляют в качестве катализатора приблизительно 10 част./млн
 10 дибутилоловодиацетата. При быстром перемешивании при комнатной температуре
 добавляют приблизительно 0,1 эквивалента 4,4'-метилен-бис(циклогексиламина),
 диаминового аналога DESMODUR W. Сразу же образуется белый чешуйчатый осадок.
 Концентрация осадка растет при стоянии в течение ночи, и осадок не растворяется при
 15 нагревании приблизительно до 290°F (143°C). Приведенный выше пример повторяют в
 том же порядке, который описан выше, но полиизоцианат нагревают приблизительно
 до 40°C. При быстром перемешивании добавляют диамин, образуется аналогичный
 белый осадок, который не может быть растворен при нагревании приблизительно
 до 290°F (143°C).

20 В соответствии с настоящим изобретением тот же полиизоцианат, который описан
 выше, нагревают приблизительно до 40°C. Приблизительно 0,1 эквивалента воды
 быстро добавляют при перемешивании. Прикладывают вакуум (4 мм рт.ст.) для
 удаления диоксида углерода, и полимочевина, образовавшаяся в полиуретане, дает
 полиуретанполимочевинополиизоцианат, который имеет незначительную мутность.
 25 Диаминового аналога DESMODUR W образуется *in situ*, когда вода вступает в реакцию.
 Затем смесь вводят в реакцию с 0,8 эквивалента триметилпропана с образованием
 пластика с высоким модулем упругости и с высокой оптической прозрачностью.
 Светопропускание образца толщиной 1/8" (0,3 см) составляет 91,8% с мутностью менее
 30 чем 0,1%. Температура стеклования равна 175°C.

В соответствии с настоящим изобретением тот же полиизоцианат вводят в реакцию
 с 0,2 эквивалента воды приблизительно при 40°C, и диоксид углерода удаляют в
 вакууме. Диаминового аналога DESMODUR W образуется *in situ*, когда вода вступает в
 реакцию. Затем приблизительно 0,5 эквивалента пентандиола и приблизительно 0,2
 35 эквивалента триметилпропана вводят в реакцию с
 полиуретанполимочевинополиизоцианатом с получением пластика с высокой
 оптической прозрачностью, со светопропусканием 91,74% в случае образца
 толщиной 1/8" (0,3 см) и температурой стеклования приблизительно 137°C.

Примеры R

Пример R1

В стеклянный реактор с атмосферой азота при перемешивании загружают: 8,26%
 масс. 3,6-дигидро-1,2-октандиола (91,6 эквивалентная масса); 29,47% масс. бис(4-(2-
 45 гидроксизетокси)-3,5-дибромфенил)сульфона (326,985 эквивалентная масса); 6,50%
 масс. 1,4-циклогександиметанола (ЦГДМ) (72,1 эквивалентная масса); 5,10% масс.
 триметилпропана (44 эквивалентная масса); 50,68% масс. 4,4'-метилен-
 бис(циклогексизоцианата) (DESMODUR W) (131,2 эквивалентная масса),
 предварительно нагретого до температуры 80°C. Смесь нагревают до температуры
 50 115°C.

Затем смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×13×0,125"
 (30×33×0,3 см), предварительно нагретую до температуры 121°C. Заполненную ячейку
 затем отверждают в печи в течение 48 часов при 121°C.

Показатель преломления полученной линзы измерен как $n_D=1,5519$.

Пример R2

В стеклянный реактор с атмосферой азота при перемешивании загружают: 30,75% масс. 3,6-дитиа-1,2-октандиола (91,6 эквивалентная масса); 6,23% масс. ТМП (44,0 эквивалентная масса) и 62,92% масс. DESMODUR W (131,2 эквивалентная масса), предварительно нагретого до температуры 80°C. Смесь нагревают до температуры 105°C.

Затем смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×13×0,125'' (30×33×0,3 см), предварительно нагретую до температуры 121°C. Заполненную ячейку затем отверждают в печи в течение 48 часов при 121°C.

Показатель преломления полученной линзы измерен как $n_D=1,5448$, а ударостойкость составляет 82,0 дм·фунт (9 Дж).

Пример R3

В стеклянный реактор с атмосферой азота при перемешивании загружают: 9,70% масс. 1,5-пентандиола (52,1 эквивалентная масса); 7,03% масс. ТМП (44,0 эквивалентная масса); 13,43% масс. ЦГДМ (72,1 эквивалентная масса) и 69,84% масс. DESMODUR W (131,2 эквивалентная масса), предварительно нагретого до температуры 80°C. Смесь нагревают до температуры 105°C.

Затем смесь дегазируют и наливают в литейную ячейку размерами 12×13×0,125'' (30×33×0,3 см), предварительно нагретую до температуры 121°C. Заполненную ячейку затем отверждают в печи в течение 48 часов при 121°C.

Ударостойкость составляет 160,0 дм·фунт (18 Дж).

Пример R4

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 3, за исключением того, что вместо 1,5-пентандиола используют 1,4-бутандиол (45,1 эквивалентная масса) и ЦГДМ не присутствует в смеси 17,28% 1,4-бутандиола, 7,23% триметилпропана и 75,48% DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 120,0 дм·фунт (14 Дж).

Пример R5

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 4, за исключением того, что вместо 1,4-бутандиола используют 1,4-бензолдиметанол (69,1 эквивалентная масса): 25,09% масс. 1,4-бензолдиметанола, 6,85% масс. триметилпропана и 74,57% масс. DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 72,0 дм·фунт (8 Дж). Установлено, что через пятнадцать минут в цикле отверждения материал становится мутным. Поэтому в течение остального цикла отверждения температуру в печи повышают до 143°C, но материал остается мутным.

Пример R6

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 5, за исключением того, что к смеси также добавляют 1,4-бутандиол (45,1 эквивалентная масса) и смесь нагревают до температуры 115°C вместо 105°C: 13,12% масс. 1,4-бензолдиметанола, 8,55% масс. 1,4-бутандиола, 71,17% масс. DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 72,0 дм·фунт (8 Дж).

Пример R7

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 6, за исключением того, что вместо 1,4-бутандиола используют 1,6-гександиол (59,1 эквивалентная масса): 12,67% масс. 1,4-бензолдиметанола, 10,93% масс. 1,6-гександиола и 69,32%

масс. DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 64,0 дм·фунт (7 Дж).

Пример R8

5 Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 7, за исключением того, что тиодиетанол (61,1 эквивалентная масса) используют вместо 1,4-бензолдиметанола и смесь нагревают до температуры 105°C вместо 115°C: 11,78% масс 2,2-тиодиетанола, 8,69% масс. 1,4-бутандиола, 7,27% масс. триметилпропана и 70,10% масс. DESMODUR W.

10 Ударостойкость составляет 72,0 дм·фунт (8 Дж).

Пример R9

15 Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 3, за исключением того, что ЦГДМ не присутствует в смеси и смесь нагревают до температуры 115°C вместо 105°C: 20,16% масс. 1,5-пентандиола, 7,3% масс. триметилпропана и 72,55% масс. DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 200,0 дм·фунт (23 Дж).

Пример R10

20 Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 9, за исключением того, что вместо 1,5-пентандиола используют 1,8-октандиол (73,1 эквивалентная масса): 26,14% масс. 1,8-октандиола, 6,75% масс. триметилпропана и 67,11% масс. DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 624,0 дм·фунт (72 Дж).

25 Пример R11

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 10, за исключением того, что вместо 1,8-октандиола используют 1,10-декандиол (87,1 эквивалентная масса): 29,66% масс. 1,10-декандиола, 6,43% масс. триметилпропана и 63,9% масс. DESMODUR W.

30 Ударостойкость составляет 624,0 дм·фунт (72 Дж).

Пример R12

35 Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 11, за исключением того, что вместо 1,10-декандиола используют этиленгликоль (31,0 эквивалентная масса) и смесь нагревают до температуры 105°C вместо 115°C: 13,06% масс. этиленгликоля, 7,95% масс. триметилпропана и 78,99% масс. DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 8,0 дм·фунт (1 Дж).

Пример R13

40 Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 11, за исключением того, что вместо 1,10-декандиола используют 1,12-додекандиол: 32,87% масс. 1,12-додекандиола, 6,14% масс. триметилпропана и 60,99% масс. DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 624,0 дм·фунт (72 Дж).

Пример R14

45 Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 13, за исключением того, что вместо 1,12-додекандиола используют 1,6-гександиол (59,1 эквивалентная масса) и смесь нагревают до температуры 105°C вместо 115°C: 22,24% масс. 1,6-гександиола, 7,11% масс. триметилпропана и 70,65% масс. DESMODUR W.

50 Ударостойкость составляет 144,0 дм·фунт (17 Дж).

Пример R15

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 9. Ударостойкость составляет 80,0 дм·фунт (9 Дж).

Пример R16

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 11, за исключением того, что используют 101,2 экв. массы 1,10-декандиола и КМ-1733 (карбонат диола с ММ 1000, полученный из гександиола и диэтилкарбоната и являющийся

5 коммерческим продуктом ICI) (428 эквивалентная масса): 28,29% масс. 1,10-декандиола, 9,48% масс. РС-1733, 5,69% масс. триметилпропана и 56,54% масс. DESMODUR W.

Ударостойкость составляет 640,0 дм·фунт (74 Дж).

Пример 17

Рецептуры 1-11 получают в соответствии с методикой примера 3, за исключением того, что для получения реакционной смеси используют компоненты, перечисленные в таблице 21. Полученные свойства (предел прочности при растяжении при текучести, %

15 относительного удлинения при текучести, предел прочности при растяжении при разрыве, % относительного удлинения при разрыве и модуль Юнга измеряют в соответствии со стандартом ASTM D 638-03; ударостойкость по Гарднеру измеряют в соответствии со стандартом ASTM D 5420-04; T_{CT} измеряют с использованием динамомеханического анализа; и плотность измеряют в соответствии со

20 стандартом ASTM D792); данные для рецептов 1-11 представлены в таблицах 27-29.

Таблица 27									
Рецептура №	Компонент	Эквивалентная масса (г/экв.)	Эквиваленты	Масса	%, масс.	W_u (%)	W_c (%)	M_c (г/моль)	
25	1	ТМП	44,7	0,3	13,40	6,5	28,7	39,4	2055
		1,10-Додекандиол	87,1	0,7	60,97	29,7			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	63,8			
30	2	ТМП	44,7	0,3	13,40	6,7	29,4	40,4	2006
		1,10-Додекандиол	87,1	0,35	30,48	15,2			
		1,8-Октандиол	73,1	0,35	25,58	12,7			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	65,4			
35	3	ТМП	44,7	0,3	13,40	7,61	33,5	46,04	1759
		1,4-Бутандиол	45,0	0,7	31,5	17,9			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	74,49			
40	4	ТМП	44,7	0,3	13,40	7,40	32,6	44,8	1808
		1,5-Пентандиол	52,0	0,7	36,4	20,13			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	72,47			
45	5	ТМП	44,7	0,6	26,82	11,64	33,0	45,81	1786
		1,5-Пентандиол	52,0	0,4	20,8	15,06			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	73,3			
50	6	ТМП	44,7	0,3	13,40	7,20	31,77	43,62	1857
		1,6-Гександиол	59,0	0,7	41,3	22,26			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	70,54			
50	7	ТМП	44,7	0,3	13,40	6,81	30,44		1938
		1,4-ЦГДМ	72,11	0,35	25,24	13,02			
		1,6-БДМ	69,08	0,35	24,18	12,48			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	131,0			

Таблица 28

Рецептура, №	Компонент	Эквивалентная масса (г/экв.)	Эквиваленты	Масса	%, масс.	W _u (%)	W _c (%)	M _c (г/моль)	
5	8	ТМП	44,7	0,3	13,40	7,03	31,41	43,1	1879
		1,4-ЦГДМ	72,11	0,35	25,24	13,43			
		1,5-Пентандиол	52,0	0,35	18,23	9,70			
10	9	ТМП	44,7	0,3	13,40	6,94	31,0	42,55	1903
		1,4-ЦГДМ	72,11	0,35	25,24	13,26			
		1,6-Гександиол	59,09	0,35	20,68	10,87			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	68,94			
15	10	ТМП	44,7	0,3	13,20	6,7	30,2	41,4	1956
		1,8-Октандиол	73,1	0,7	51,17	26,2			
		DESMODUR W	131,0	1,0	1,0	67,1			
15	11	ТМП	44,7	0,3	13,40	6,33	28,29	38,84	2085
		3,6-Дитиа-1,2-октандиол	91,6	0,7	64,12	30,75			
		DESMODUR W	131,0	1,0	131,0	62,92			

Примечание: Рецепттура 11 имеет показатель преломления 1,55 и ударостойкость по Гарднеру 65 дм·фунт.

Таблица 29

Рецептура №	Предел прочности при растяжении при текучести (фунт/дм ²)	Относительное удлинение при текучести (%)	Предел прочности при разрыве (фунт/дм ²)	Относительное удлинение при разрыве (%)	Модуль Юнга, фунт/дм ²	Ударостойкость по Гарднеру, дм·фунт	T _{ст}	Плотность, г/см ³
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	360,000	75	156	1,13
8	12,100	9,8	9380	32	339,000	143	132	1,12
9	11,900	9,4	8880	34	327,000	124	130	1,14
10	9880	7,9	7480	55	287,000	600	106	1,10
11	-	-	-	-	-	65	-	-

Пример R18

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 12, за исключением того, что вместо этиленгликоля используют 53,0 экв. массы диэтиленгликоля и смесь нагревают до температуры 115°C вместо 105°C.

Ударостойкость составляет 6,0 дм·фунт.

Пример R19

Данный пример проводят в соответствии с методикой примера 18, за исключением того, что вместо диэтиленгликоля используют 67,0 экв. массы дипропиленгликоля.

Ударостойкость составляет 8,0 дм·фунт.

После отверждения набор листов, покрытых каждым из полимеров A-D, подвергают испытаниям на истирание с использованием стандартного испытания на истирание по Тэйберу со шлифовальными кругами CS10F (одна пара для всех образцов), каждый круг по 500 г. Шлифовальный круг перешлифовывают перед каждым циклом (25 циклов). Испытания проводят при температуре в интервале приблизительно от 70 до 75°F и при относительной влажности приблизительно от 50 до 60%. Определяют среднюю мутность по рассеянному свету для данного числа циклов Тэйбера, полученные результаты представлены ниже.

Стандартная методика испытания воздействий QUV-B в течение 1000 час соответствует приблизительно трем годам внешних воздействий. Полученные

результаты представлены ниже.

Образцы, подвергнутые воздействию: - 1000 часов воздействия QUV-B - 3 года внешних воздействий

Покрыты образцом	Мутность (%) при числе циклов				
	0	100	300	500	1000
Полимер А					
Полимер В					
Полимер С					
Полимер D					

Примеры S: Испытание на огнестойкость

Пример S1

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получен из компонентов, перечисленных ниже:

Название мономера	Твердые вещества				Масса полимера (г)	Заданный размер загрузки (г)
	Бис(2-гидроксиэтиловый) эфир тетра-бромбисфенола А	1,6-гександиол	ТМП	Des W		
ОН#	-	-	-	-	291,54	100,00
Кислота#	-	-	-	-		
Эквивалентная масса	315,99	59,09	44,00	131,2		
Заданные эквиваленты	0,4000	0,5000	0,100	1,000		
Масса мономера	126,40	29,55	4,40	131,20		
Массовый % мономера	43,35%	10,13%	1,51%	45,00		
Массы мономеров во время опыта	43,35	10,13	1,51	45,00		
Массовый % уретана	20,24					
Молекулярная масса на сшивку (г/моль) (M_c)	8746,23					

1,6-Гександиол, триметилпропан и DESMODUR W, предварительно нагретый до 80°C, добавляют в химический стакан вместе с твердым бис(2-гидроксиэтиловым) эфиром тетрабромбисфенола А. При перемешивании на горячей плитке смесь нагревают до тех пор, пока она не станет прозрачной и весь твердый бис(2-гидроксиэтиловый) эфир тетрабромбисфенола А не растворится/не расплавится.

Данные по начальной ударостойкости по Гарднеру показывают более высокую ударостойкость, чем у вытянутого акрилового полимера (>16 дм·фунт) и намного более высокую, чем у PLEXIGLAS (2 дм·фунт). Испытания на огнестойкость с помощью горелки Бунзена показывают, что пламя сразу же подвергается самогашению.

Пример S2

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получен из компонентов, перечисленных ниже:

Название мономера	Твердые вещества				Заданный размер загрузки (г)
	Бис(2-гидроксиэтиловый) эфир тетрабромбисфенола А	1,6-гександиол	ТМП	Des W	
					475,00

ОН#	-	-	-	-	
Кислота#	-	-	-	-	
Эквивалентная масса	315,99	59,09	44,00	131,2	
Заданные эквиваленты	0,4500	0,4500	0,100	1,000	
5 Масса мономера	142,20	26,59	4,40	131,20	
Массовый % мономера	46,72%	8,74%	1,45%	43,10%	
Массы мономеров во время опыта	221,90	41,49	6,87	204,74	
10 Массовый % уретана	19,38				
Молекулярная масса на шивку (г/моль) (M _c)	9131,58				

Масса полимера составляет 304,39 г. 1,6-Гександиол, триметилпропан и DESMODUR W, предварительно нагретый до 80°C, добавляют в химический стакан вместе с твердым бис(2-гидроксиэтиловым) эфиром тетрабромбисфенола А. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C, пока она не станет прозрачной и весь твердый бис(2-гидроксиэтиловый) эфир тетрабромбисфенола А не растворится/не расплавится. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и выливают в литейную ячейку размерами 12×12×0,125", предварительно нагретую до 121°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Данные по начальной ударостойкости свидетельствуют об очень плохих свойствах (<16 дм·фунт). Испытания на огнестойкость с помощью горелки Бунзена показывают, что пламя сразу же подвергается самогашению.

Пример S3

Полиуретановый полимер в соответствии с настоящим изобретением получен из компонентов, перечисленных ниже:

Название мономера	Твердые вещества				Заданный размер загрузки (г)
	Бис(2-гидроксиэтиловый) эфир тетрабромбисфенола А	1,6-гександиол	ТМП	Des W	
ОН#	-	-	-	-	
35 Кислота#	-	-	-	-	
Эквивалентная масса	315,99	59,09	44,00	131,2	
Заданные эквиваленты	0,1000	0,8000	0,100	1,000	
Масса мономера	31,60	47,27	4,40	131,20	
Массовый % мономера	14,73%	22,04%	2,05%	61,17%	
40 Массы мономеров во время опыта	44,20	66,12	6,15	183,52	
Массовый % уретана	27,51				
45 Молекулярная масса на шивку (г/моль) (M _c)	6434,13				

Масса полимера составляет 214,47 г. 1,6-Гександиол, триметилпропан и DESMODUR W, предварительно нагретый до 80°C, добавляют в химический стакан вместе с твердым бис(2-гидроксиэтиловым) эфиром тетрабромбисфенола А. В атмосфере азота и при постоянном перемешивании смесь нагревают до ~105°C, пока она не станет прозрачной и весь твердый бис(2-гидроксиэтиловый) эфир тетрабромбисфенола А не растворится/не расплавится. После того как смесь станет прозрачной, смесь дегазируют и выливают в литейную ячейку размерами

12×12×0,125", предварительно нагретую до 121°C. Заполненную ячейку отверждают в течение 48 часов при 121°C. Испытания на огнестойкость с помощью горелки Бунзена показывают, что полимер обугливается и сгорает приблизительно через 7 секунд после удаления пламени.

5 Пример T

Полиуретан, усиленный стекловолокном

Следующие реагенты: 208 г 1,10-декандиола (2,39 эквивалента) и 45,7 г триметилпропана (1,02 эквивалента) загружают в колбу и нагревают до 125°C в атмосфере азота при перемешивании. Когда образуется прозрачный, гомогенный расплав, смесь охлаждают до 105°C и добавляют 446 г (3,41 эквивалента) DESMODUR W. После перемешивания в течение 15 минут и повторного нагревания приблизительно до 90°C смесь становится прозрачной. После выдерживания при температуре 90°C в течение приблизительно 10 минут приблизительно 50% жидкости переносят с помощью вакуума в форму размерами 20×20×1/8" (50,8×50,8×0,3 см), содержащую 4 слоя двунаправленного мата из E-стекловолокна, покрытого удаляемой тканью и ячейками для потока, внутри вакуумного мешка. Форму и стекло перед началом переноса предварительно нагревают до 105°C.

20 Приблизительно через 15 минут достаточное количество материала переносится в полностью заполненный мешок и пропитывает стекловолокно. Мешок и форму затем нагревают при 143°C в течение 48 часов. Температуру полученного композита стекловолокно-полиуретан затем снижают до 120°C и выдерживают 1 час, после чего температуру далее снижают до 38°C. Через 1 час при 38°C систему охлаждают до 25 комнатной температуры и разбирают. Полученная деталь является жесткой, бесцветной и сплошной.

Пример U

30 Многослойный композит отлитой пленки в соответствии с настоящим изобретением на вытянутом акриловом полимере

Литейную ячейку собирают с использованием 0,5" вытянутого акрилового полимера Polycast 84® и 0,25" стекла, которое покрыто для высвобождения диметилдихлорсиланом. Для хорошей адгезии уретана на вытянутый акриловый полимер наносят грунтовку. Ячейка имеет размеры 6×6" с 0,060" зазором между 35 стеклом и вытянутым акриловым полимером, который удерживается постоянным с помощью силиконовой резиновой прокладки. Края зажимают. Композицию с использованием 0,3 эквивалента триметилпропана, 0,7 эквивалента 1,5-пентандиола и 1,0 эквивалента DESMIDUR W смешивают и дегазируют при 210°F и выливают в 40 описанную литейную ячейку. Композицию отверждают при 180°F в течение 3 дней, дают остыть до комнатной температуры и затем отлитую пленку пластика отделяют от листа антиадгезионного стекла. Получают композит с высокими оптическими характеристиками, который обладает прекрасной адгезией к основе и высокой стойкостью к распространению трещин при напряжении и при воздействии 45 растворителей.

Композит подвергают воздействию нагрузки 4000 фунт/кв.дюйм с полиуретановым пластиком в растягивающем напряжении и наносят этилацетат, покрывают 50 стеклянным предметным стеклом и выдерживают в течение 30 минут. При исследовании под микроскопом не наблюдается образования трещин. Такое же испытание проводят на непокрытом вытянутом акриловом полимере, на котором сразу же наблюдается образование трещин, видимых без микроскопа. Такое же испытание проводят на непокрытом вытянутом акриловом полимере, подвергнутом

нагрузке 1000 фунт/кв.дюйм. Образование трещин, видимых без микроскопа, также происходит немедленно.

Примеры V

Усиленные композиты

5 Со ссылкой на таблицу 30 ниже, термореактивные полиуретаны получают следующим образом.

Реактор снабжают мешалкой, термопарой, вводом азота, приемником и вакуумным насосом. Затем добавляют загрузку А, перемешивают с нагреванием до 80-100°C в
10 вакууме и выдерживают 1 час. Затем реакцию смесь охлаждают до 80°C, вакуум отключают и добавляют в реактор загрузку В. Затем реакцию смесь нагревают до 80°C в вакууме и дают пройти экзотермической реакции с повышением температуры от 110 до 120°C. Реакционную смесь заливают в пространство между
15 двумя пластинами размерами 5x5x3/16" из флоат-стекла, которые снабжены уплотнителями на трех сторонах и удерживаются вместе с помощью зажимов. Обе стеклянные пластины имеют силановую смазку, нанесенную на их поверхности, находящиеся в контакте с полиуретаном. Пространство между пластинами составляет приблизительно три шестнадцатых дюйма. Литейную ячейку перед литьем
20 предварительно нагревают до температуры приблизительно 120°C. После литья сборку подвергают 24-часовому отверждению при 120°C, а затем 16-часовому отверждению при 143°C. По окончании отверждения ячейку подвергают циклу двухчасового постепенного охлаждения от 143°C до 45°C, оставляя ее в печи. Ячейку извлекают из печи, и стеклянные пластины отделяют от полиуретана.

25

Таблица 30	
Загрузка А	Массовые части
1,10-Декандиол	61,00
Триметилпропан	13,41
Загрузка В	Массовые части
Desmodur W ¹	131,00

¹ бис(4-изоцианатотрициклогексил)метан, Bayer Material Science

30

Пример V

35 Следующие примеры иллюстрируют внедрение различных неорганических фаз в виде частиц в термореактивную полимерную фазу. Термореактивные полимеры вводят в контакт с различными вызывающими набухание растворителями и различными предшественниками, которые образуют in situ неорганическую фазу в
40 виде частиц.

Пример V1

Внедрение тетраметилортосиликата в метаноле

45 Термореактивный полиуретан примера А погружают в раствор, содержащий 20,3% масс. (25% об.) безводного метанола и 79,7% масс. (75% об.) тетраметилортосиликата (ТМОС, TMOS), на 24 часа. Полиуретан извлекают из раствора смеси метанол/ТМОС и помещают в деионизированную воду на три дня. Полиуретан затем помещают в вакуумную печь при 100°C на 2 часа. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают, что частицы диоксида кремния внедряются в
50 полиуретановую фазу. В полиуретановой матрице образуются частицы диоксида кремния 250 мкм. Морфология наночастиц диоксида кремния, как правило, сферическая и размер частиц находится в интервале от 10 до 20 нм. В данном образце наблюдаются дискретные частицы и кластеры.

Пример V2Внедрение тетраэтилортосиликата в этаноле

Термореактивный полиуретан примера А погружают в раствор, содержащий 21,9% масс. (25% об.) безводного этанола и 78,1% масс. (75% об.) тетраэтилортосиликата (ТЭОС), на 24 часа. Полиуретан извлекают из раствора смеси этанол/ТЭОС и помещают в 14%-ный водный раствор гидроксида аммония на четыре часа.

Полиуретан промывают водой и помещают в печь при 143°C на четыре часа. Данные ПЭМ показывают, что наночастицы диоксида кремния внедряются в полиуретановую фазу. Размер наночастиц находится в интервале от 10 до 70 нм, причем большая часть находится в 10-нм интервале.

Пример V3Внедрение тетраметилортосиликата в ксилоле

Термореактивный полиуретан примера А погружают в раствор, содержащий 21,7% масс. (25% об.) безводного ксилола и 78,3% масс. (75% об.) тетраметилортосиликата (ТМОС), на 24 часа. Полиуретан извлекают из раствора смеси ксилол/ТМОС и помещают в 14%-ный водный раствор гидроксида аммония на четыре часа.

Полиуретан промывают водой и помещают в печь при 143°C на четыре часа. Данные ПЭМ показывают, что наночастицы диоксида кремния внедряются в полиуретановую фазу. Размер наночастиц находится в интервале от 7 до 40 нм.

Пример V4Внедрение тетраметилортосиликата в этилацетате

Термореактивный полиуретан примера А погружают в раствор, содержащий 22,4% масс. (25% об.) безводного этилацетата и 77,6% масс. (75% об.) тетраметилортосиликата (ТМОС), на 24 часа. Полиуретан извлекают из раствора смеси этилацетат/ТМОС и помещают в 14%-ный водный раствор гидроксида аммония на четыре часа. Полиуретан промывают водой и помещают в печь при 143°C на четыре часа. Данные ПЭМ показывают, что наночастицы диоксида кремния внедряются в полиуретановую фазу.

Пример V5Внедрение тетраметилортосиликата в диметилсульфоксиде

Полиуретан примера А погружают в раствор, содержащий 25% масс. (25% об.) безводного диметилсульфоксида (ДМСО) и 75% масс. (75% об.) тетраметилортосиликата (ТМОС), на 24 часа. Полиуретан извлекают из раствора в смеси ДМСО/ТМОС и помещают в 14%-ный водный раствор гидроксида аммония на четыре часа. Полиуретан промывают водой и помещают в печь при 143°C на четыре часа. Данные ПЭМ показывают, что наночастицы диоксида кремния внедряются в полиуретановую фазу. Размер наночастиц находится в интервале от 7 до 30 нм.

Пример V6Внедрение тетраметилортосиликата в сшитую полиэфирную пленку

Кусочек сшитой полиэфирной пленки погружают в раствор, содержащий 20,3% масс. (25% об.) безводного метанола и 79,7% масс. (75% об.) тетраметилортосиликата (ТМОС), на два часа. Пленку извлекают из раствора смеси метанол/ТМОС и помещают в 14%-ный водный раствор гидроксида аммония на два часа. Пленку промывают водой в течение 15 минут и сушат при комнатной температуре в течение 17 часов. Диоксид кремния в виде частиц внедряется в полимерную фазу. Данные ПЭМ показывают, что размер наночастиц находится в интервале от 7 до 300 нм.

Пример V7

Внедрение бис(этилацетоацетато)диизопропоксида титана в этилацетате

Термореактивный полиуретан примера А погружают в раствор, содержащий 80,1% масс. безводного этилацетата и 19,9% масс. бис(этилацетоацетато)диизопропоксида титана, на 24 часа. Полиуретан извлекают из раствора смеси этилацетат/(бис(этилацетоацетато)диизопропоксида титана) и помещают в 14%-ный водный раствор гидроксида аммония на четыре часа. Полиуретан промывают водой и помещают в печь при 143°C на четыре часа. Фаза оксида титана в виде частиц внедряется в полиуретановую фазу. Данные ПЭМ показывают, что размер наночастиц находится в интервале от 5 до 200 нм.

Пример V8Внедрение ацетилацетоната циркония (IV) в этилацетате

Термореактивный полиуретан примера А погружают в раствор, содержащий 91,2% масс. безводного этилацетата и 8,8% масс. ацетилацетоната циркония (IV), на 24 часа. Полиуретан извлекают из раствора в смеси этилацетат/(ацетилацетонат циркония (IV)) и помещают в 14%-ный водный раствор гидроксида аммония на четыре часа. Полиуретан промывают водой и помещают в печь при 143°C на четыре часа. Фаза оксида циркония в виде частиц внедряется в полиуретановую фазу.

Пример WСинтез акрилсилановых полимеров

В случае каждого из примеров А-С, приведенных в таблице 23, реакционную колбу снабжают мешалкой, термопарой, вводом азота и холодильником. Затем добавляют загрузку А и перемешивают при температуре кипения с обратным холодильником (75-80°C) в атмосфере азота. К кипящему этанолу одновременно в течение трех часов добавляют загрузку В и загрузку С. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником два часа. Затем добавляют загрузку D в течение 30 минут. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником два часа и затем охлаждают до 30°C.

Таблица 31			
	Пример А	Пример В	Пример С
Загрузка А (масса в граммах)			
Этанол SDA 40B ¹	360,1	752,8	1440,2
Загрузка В (масса в граммах)			
Метилметакрилат	12,8	41,8	137,9
Акриловая кислота	8,7	18,1	34,6
Silquest A-174 ²	101,4	211,9	405,4
2-Гидроксиэтилметакрилат	14,5	0,3	0,64
н-Бутилакрилат	0,2	0,3	0,64
Акриламид	7,2	-	-
Sartomer SR 355 ³	-	30,3	-
Этанол SDA 40B	155,7	325,5	622,6
Загрузка С (масса в граммах)			
Vazo 67 ⁴	6,1	12,8	24,5
Этанол SDA 40B	76,7	160,4	306,8
Загрузка D (масса в граммах)			
Vazo 67	1,5	2,1	6,1
Этанол SDA 40B	9,1	18,9	36,2
% Твердых веществ	17,9	19,5	19,1

Кислотное число (100% твердых веществ смолы)	51,96	45,64	45,03
Mn	-	3021 ⁵	5810
¹ Денатурированный этиловый спирт, градус крепости 200, Archer Daniel Midland Co. ² гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, GE silicones. ³ Дитриметилпропантетраакрилат, Sartomer Company Inc. ⁴ 2,2'-Азобис(2-метилбутиронитрил), E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc. ⁵ Mn растворимой части; полимер не растворяется полностью в тетрагидрофуране.			

Пример W1

Акрилсилановую смолу примера А (8,5 г) смешивают с поливинилпирролидоном (0,1 г) и водой (1,5 г). Рецептuru хранят при комнатной температуре 225 минут. Часть полученного раствора загружают в 10-мл шприц и высвобождают через шприцевый насос при скорости 1,6 мл/час в многоканальный мундштук, описанный в примере 1. Условия электроформования описаны в примере 1. Нановолокна в форме ленты, имеющие толщину 100-200 нм и ширину 1200-5000 нм, собирают на измельченной алюминиевой фольге и характеризуют с помощью оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Образец нановолокна сушат в печи при 110°C в течение двух часов. Измеримой потери веса не наблюдается. Это указывает на то, что нановолокна полностью сшиты.

Примеры W2 и W3

Прозрачные композитные изделия, содержащие полиуретановую матрицу и электроформованные волокна примера 1, получают следующим образом.

В случае каждого из примеров 2 и 3 (см. таблицу 32 ниже) реактор снабжают мешалкой, термопарой, вводом азота, приемником и вакуумным насосом. Затем добавляют загрузку А, перемешивают при нагревании до 80-100°C в вакууме и выдерживают 1 час. Реакционную смесь охлаждают до 80°C, вакуум отключают и в реактор добавляют загрузку В. Затем реакционную смесь нагревают до 80°C в вакууме и проводят экзотермическую реакцию с повышением температуры до 110-120°C. Затем реакционную смесь заливают между двумя пластинами из флоат-стекла размерами 5×5×3/16", которые снабжены уплотнителями на трех сторонах и удерживаются вместе с помощью зажимов. Обе стеклянные пластины имеют силановую смазку, нанесенную на их поверхности, которые находятся в контакте с электроформованными волокнами и полиуретаном. Волокна формируют поверх обработанных пластин перед их сборкой в литейную ячейку. Литейную ячейку собирают с электроформованным волокном, покрытым пластиной, на внутренней стороне литейной ячейки. Пространство между пластинами составляет приблизительно три шестнадцатых дюйма. Литейную ячейку перед литьем предварительно нагревают до температуры приблизительно 120°C. После литья сборки подвергают отверждению в течение 24 часов при 120°C и затем в течение 16 часов при 143°C. По окончании отверждения ячейки подвергают циклу двухчасового постепенного охлаждения от 143 до 45°C, оставляя их в печи. Ячейки извлекают из печи, и стеклянные пластины отделяют от композитного изделия.

Полиуретан примеров 2 и 3

Таблица 32		
Загрузка А (масса в граммах)	Пример 2	Пример 3
1,4-Бутандиол	31,54	-
1,10-Декандиол	-	61,00
Триметилпропан	13,41	13,41
Загрузка В (масса в граммах)		

DESMODUR W ¹	131,00	131,00
-------------------------	--------	--------

¹ бис(4-Изоцианатоциклогексил)метан, Bayer Material Science

5 Каждое композитное изделие испытывают на стойкость к царапанию, подвергая его испытанию царапанием путем продольного царапания поверхности с помощью нагруженной наждачной бумаги в течение десяти двойных трений с использованием прибора для определения твердости царапанием Atlas ATCC Scratch Tester, Model CM-5 (Atlas Electrical Devices Company of Chicago, Illinois). Используемая наждачная бумага
10 представляет собой листы 9 мкм шкурки 3M 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™, которая коммерчески доступна от 3M Company, St. Poul, Minnesota.

По окончании теста на определение твердости царапанием с помощью прибора Crockmeter с использованием 9-мкм абразива повышение в средней шероховатости в поверхности исцарапанного участка измеряют с использованием
15 оптического профилометра. Поверхность исцарапанной области сканируют перпендикулярно к направлению царапания с помощью прибора Crockmeter; то есть поперек царапин. Идентичный просмотр получают на не царапанном участке для измерения средней шероховатости поверхности исходного изделия. Изменение средней
20 шероховатости поверхности для каждого изделия рассчитывают путем вычитания средней шероховатости не царапанной поверхности из средней шероховатости исцарапанной поверхности. Прозрачные изделия без нановолокон сравнивают с прозрачными композитными изделиями, содержащими электроформованные волокна примера 3.

25 Кроме того, для целей сравнения получают композитное изделие в целом, как описано в примере 3, но в этом случае подвергают электроформованию поливинилиденфторид (KYNAR) и волокна из нейлона 6 и помещают вместо волокон примера 3. Композитные изделия оценивают на стойкость к царапанию, как описано
30 выше. Полученные результаты представлены ниже в таблице 33.

Пример	Электроформованное волокно	Изменение в средней шероховатости поверхности (нм)
Контроль	Нет	74,54
35 Пример 4	Пример 3	6,93
Пример 4 (повтор)	Пример 3	-7,28
Контроль (повтор)	Нет	81,48
Пример 5	Пример 3	-4,91
Сравнительный	KYNAR	90,2
40 Сравнительный	Нейлон-6	66,96

Результаты, представленные в таблице 33, иллюстрируют улучшение стойкости к царапанию, которое обеспечивается акрилсилановыми волокнами, полученными электроформованием.

45 Пример X

Пример порошка

В сухом стеклянном контейнере смешивают вместе 1,4-бутандиол (5,47 г, 0,122 эквивалента) и 4,4'-метилен-бис(циклогекселизоцианат) (DESMODUR W, Bayer Corporation; эквивалентная масса NCO 131; 14,52 г, 0,111 эквивалента). Добавляют одну
50 каплю дибутилоловодилаурата. Мутная смесь нагревается самопроизвольно и становится прозрачной. Смесь помещают в печь при 120°C на 6 часов.

Порцию весом 1,88 г полученного стеклообразного твердого полиуретана растворяют в 5,23 г M-Purol при кипячении на горячей плитке. Аналогично в 3,68 г M-

Ругол растворяют тример изофорондиизоцианата (0,23 г). Два раствора смешивают в алюминиевой чашке и обжигают при 145°C в течение 35 минут. Полученная пленка является прозрачной, плотной и твердой. Протирание метилэтилкетонем не размягчает пленку или не заставляет ее становится липкой, что указывает на ее

Пример Y

Жидкостное включение неорганического предшественника в уретан, получаемое в результате образующихся in situ наночастиц

Образец уретанового пластика получают следующим способом.

Диметилдихлорсилан наносят осаждением паров на поверхность двух кусков закаленного стекла, и избыток стирают с помощью изопропанола. Каучуковую прокладку (диаметром 3/16") помещают между двумя кусками стекла, и куски стекла фиксируют вместе так, чтобы один конец формы был открыт. Предполимер получают нагреванием 504 г 1,10-декандиола (3,55 моль, 0,7 эквивалента) и 111 г триметилпропана (0,83 моль, 0,3 эквивалента) до 120°C в вакууме в трехгорлой круглодонной колбе, где его выдерживают 30 минут. Содержимое колбы охлаждают до 80°C и добавляют 1084 г дициклогексилметандиизоцианата (4,14 моль, 1 эквивалент). Экзотермическая реакция дает повышение температуры до 105°C, и раствор заливают в открытый конец стекольной формы. Форму помещают в печь при 120°C на 24 часа и при 143°C на 16 часов. Температуру понижают до 43°C в течение одного часа и форму извлекают из печи. Форму разбирают для извлечения отливки детали из уретанового пластика.

В закрытом контейнере готовят раствор, содержащий 75% об. тетраметилортосиликата (ТМОС) и 25% об. метанола. Образец уретанового пластика помещают в закрытый контейнер, и контейнер промывают сухим азотом. Уретановый пластик замачивают в растворе ТМОС/метанол в течение 4 или 24 часов. Уретановый пластик извлекают и погружают в: 1) воду на 72 часа; 2) 2М HCl на один час и воду на один час, или 3) 15% раствор (об./об.) NH₄OH в воде на один час и воду на один час. Затем образцы отжигают при 143°C в течение 4 часов. Замачивание погружением приводит к гидролизу и конденсации жидкого неорганического предшественника (ТМОС), который внедряется в пластик. Каждое замачивание приводит к наночастицам различного размера, и эти частицы располагаются в пластике на различной глубине.

Квалифицированному в данной области специалисту будет понятно, что возможны различные варианты осуществления изобретения, описанные выше, без отклонения от его сущности. Таким образом, понятно, что данное изобретение не ограничено конкретными описанными вариантами, а, как подразумевается, охватывает модификации, которые находятся в рамках сути и объема настоящего изобретения, определенного в формуле изобретения.

Формула изобретения

1. Поли(мочевинуретан), содержащий продукт реакции компонентов, включающих
 - (a) по меньшей мере, один мочевиноуретановый предполимер с изоцианатной функциональностью, содержащий продукт реакции
 - (1) по меньшей мере, одного уретанового предполимера с изоцианатной функциональностью, содержащего продукт реакции
 - (i) по меньшей мере, одного полиизоцианата; и
 - (ii) по меньшей мере, одного алифатического разветвленного полиола, имеющего

от 4 до 18 атомов углерода; причем эквивалентное отношение NCO:ОН находится в интервале от приблизительно 1,0:0,05 до приблизительно 1,0:0,7, и

(2) воды, причем эквивалентное отношение NCO: вода находится в интервале от приблизительно 1,0: 0,05 до приблизительно 1,0:0,7,

с образованием мочевиноуретанового предполимера с изоцианатной функциональностью; и

(b) по меньшей мере, один алифатический разветвленный полиол, имеющий от 4 до 18 атомов углерода, или диол, имеющий от 2 до 18 атомов углерода, причем эквивалентное отношение изоцианатных групп к гидроксильным группам находится в интервале от приблизительно 1,05:0,1 до приблизительно 1:1.

2. Поли(мочевиноуретан) по п.1, где полиизоцианат выбран из группы, включающей диизоцианаты, триизоцианаты, их димеры, тримеры и их смеси.

3. Поли(мочевиноуретан) по п.2, где диизоцианат представляет собой 4,4'-метиленис(циклогексидиизоцианат).

4. Поли(мочевиноуретан) по п.1, где полиизоцианат выбран из группы, включающей алифатический, циклоалифатический, ароматический и гетероциклический изоцианаты, их димеры и тримеры и их смеси.

5. Поли(мочевиноуретан) по п.1, где разветвленный полиол выбран из группы, включающей глицерин, тетраметилолметан, триметилолэтан, триметилолпропан, эритрит, пентаэритрит, дипентаэритрит, трипентаэритрит, сорбитан, их алкоксилированные производные и их смеси.

6. Поли(мочевиноуретан) по п.5, где разветвленный полиол представляет собой триметилолпропан.

7. Поли(мочевиноуретан) по п.1, где количество разветвленного полиола, используемого для образования поли(мочевиноуретан)а, составляет приблизительно от 0,3 до 0,9 эквивалента.

8. Поли(мочевиноуретан) по п.1, где алифатический диол выбран из группы, включающей этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, 1,2-этандиол, пропандиол, бутандиол, пентандиол, гександиол, гептандиол, октандиол, нонандиол, декандиол, додекандиол, сорбит, маннит, циклопентандиол, 1,4-циклогександиол, циклогександиметанол, 1,4-бензолдиметанол, ксилолгликоль, гидроксibenзиловый спирт, дигидрокситолуол-бис(2-гидроксиэтил)терефталат, 1,4-бис(гидроксиэтил)пиперазин, N,N'-бис(2-гидроксиэтил)оксамид и их смеси.

9. Поли(мочевиноуретан) по п.8, где алифатический диол выбран из группы, включающей бутандиол, пентандиол, циклогександиметанол и их смеси.

10. Поли(мочевиноуретан) по п.1, где количество диола, используемого для образования поли(мочевиноуретан)а, составляет приблизительно от 0,3 до 0,7 эквивалента.

11. Поли(мочевиноуретан) по п.1, где продукт реакции компонентов, используемых для получения поли(мочевиноуретан)а, дополнительно включает один или несколько полиуретанполиолов, акриламидов, поливиниловых спиртов, акрилатов с гидроксильной функциональностью, метакрилатов с гидроксильной функциональностью, аллиловых спиртов, дигидроксиоксамидов, дигидроксиамидов, дигидроксипиперидинов, дигидроксифталатов, дигидроксиэтилгидрохинонов и их смеси.

12. Поли(мочевиноуретан) по п.1, где продукт реакции компонентов, используемых для получения поли(мочевиноуретан)а, по существу не содержит сложный

полиэфирполиол.

13. Поли(мочевинуретан) по п.1, где продукт реакции компонентов, используемых для получения поли(мочевинуретан)а, по существу не содержит простой полиэфирполиол.

5 14. Поли(мочевинуретан) по п.1, где продукт реакции компонентов, используемых для получения поли(мочевинуретан)а, по существу не содержит аминный отверждающий агент.

15. Изделие, полученное из поли(мочевинуретан)а по п.1.

10 16. Изделие по п.15, где изделие представляет собой формованное изделие.

17. Изделие по п.15, где изделие выбрано из группы, включающей прозрачные изделия, оптические изделия, фотохромные изделия, баллистически устойчивые изделия и остекления.

18. Ламинат, содержащий

15 (a) по меньшей мере, один слой поли(мочевинуретана) по п.1;

(b) по меньшей мере, один слой основы, выбранной из группы, включающей бумагу, стекло, керамику, древесину, камень, ткань, металл или органический полимерный материал и их комбинации.

20 19. Покрывающая композиция, содержащая поли(мочевинуретан) по п.1.

25

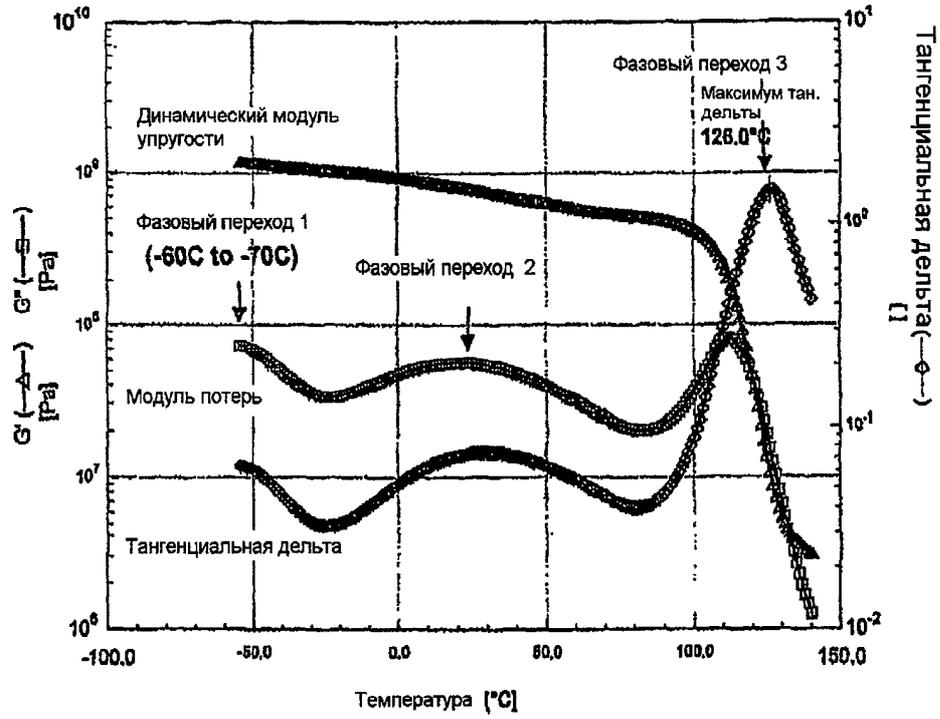
30

35

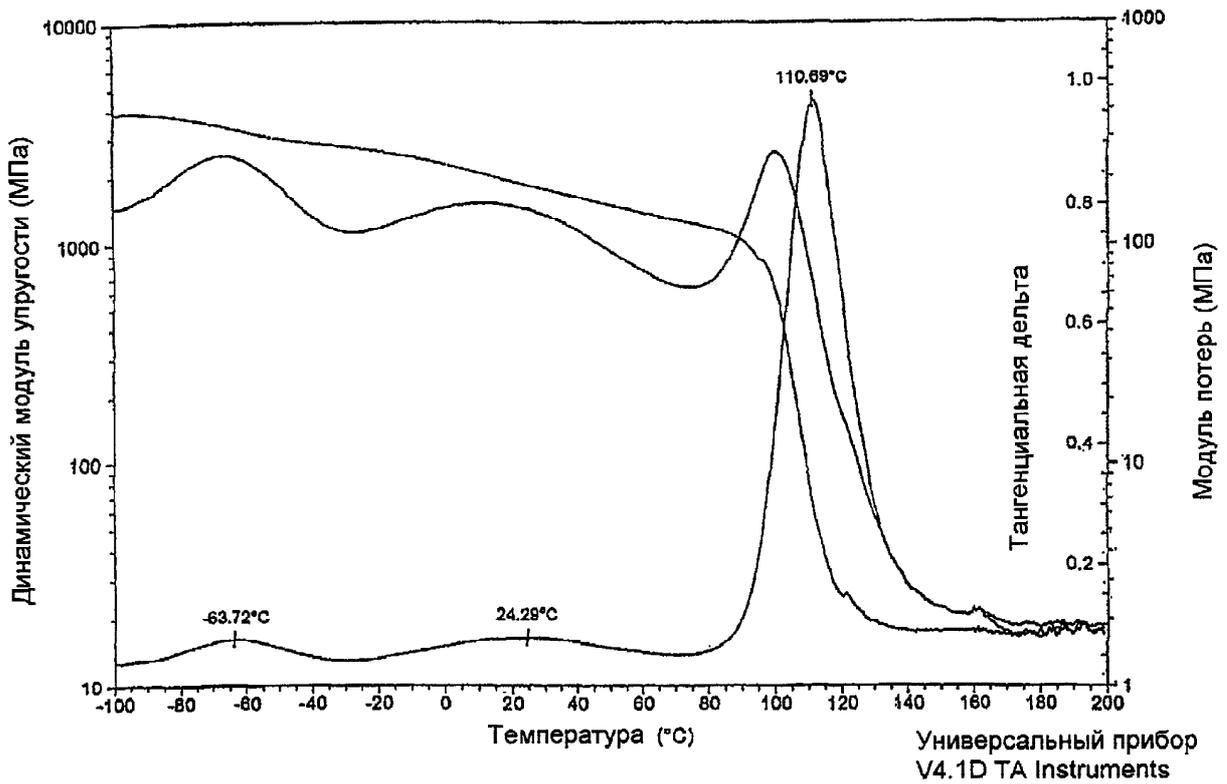
40

45

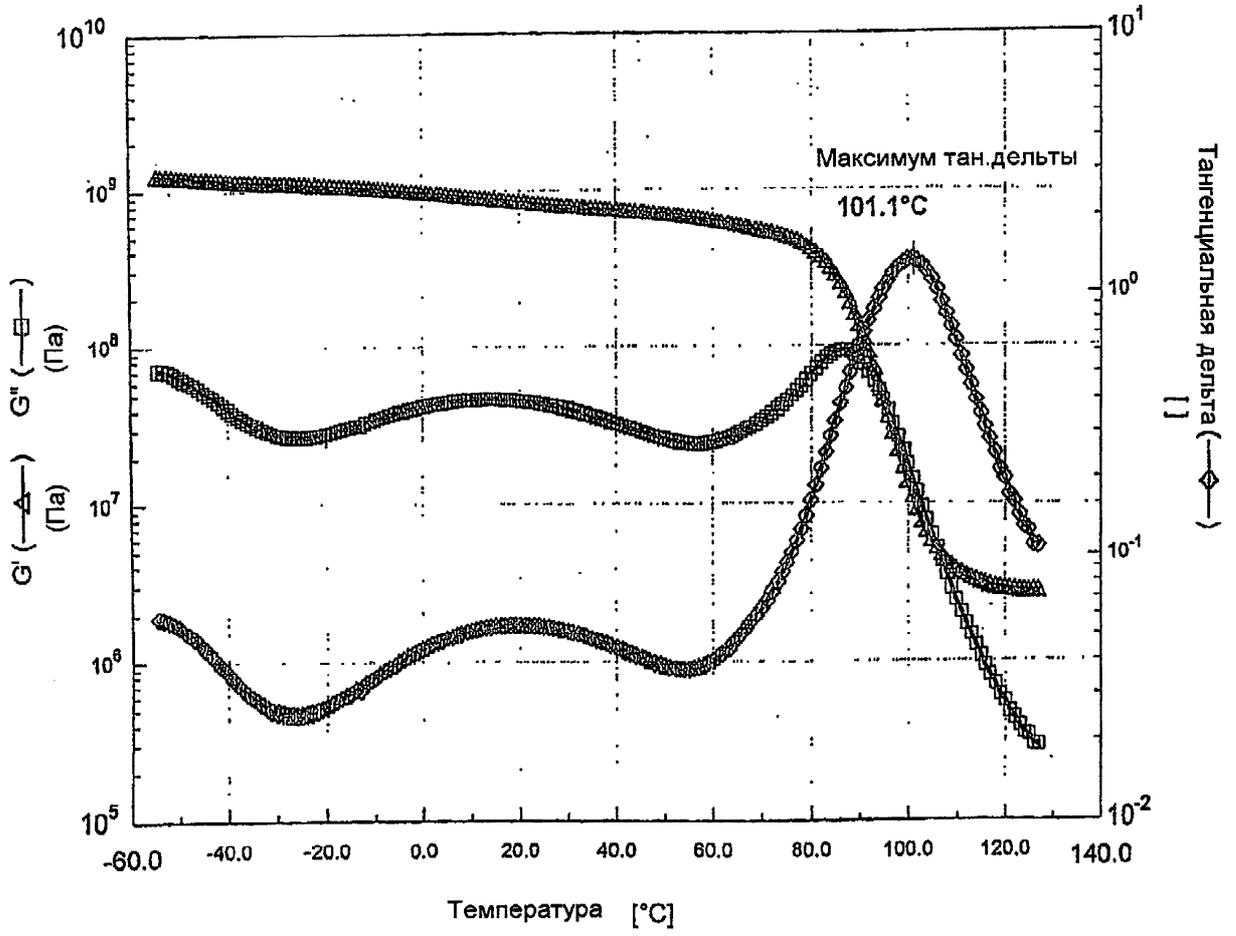
50



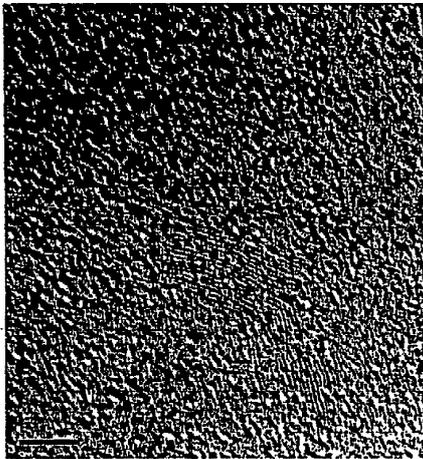
ФИГ. 1



ФИГ. 2

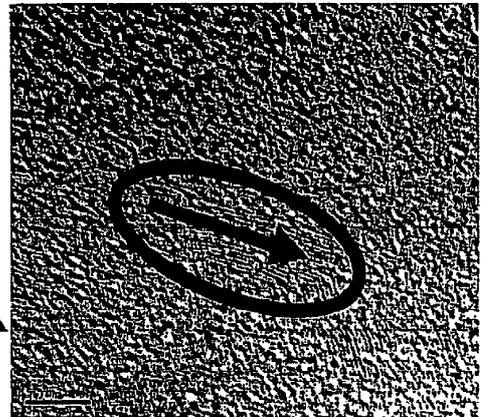


ФИГ. 3

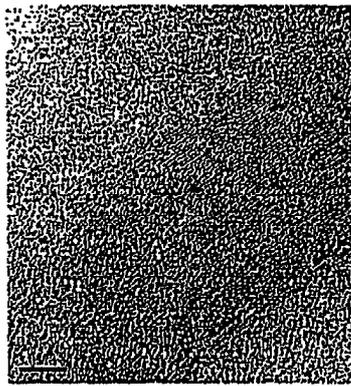


ФИГ. 4

Свежая отливка
рецептуры, ПДО



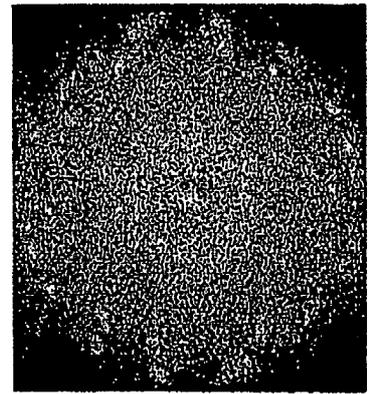
ФИГ. 5



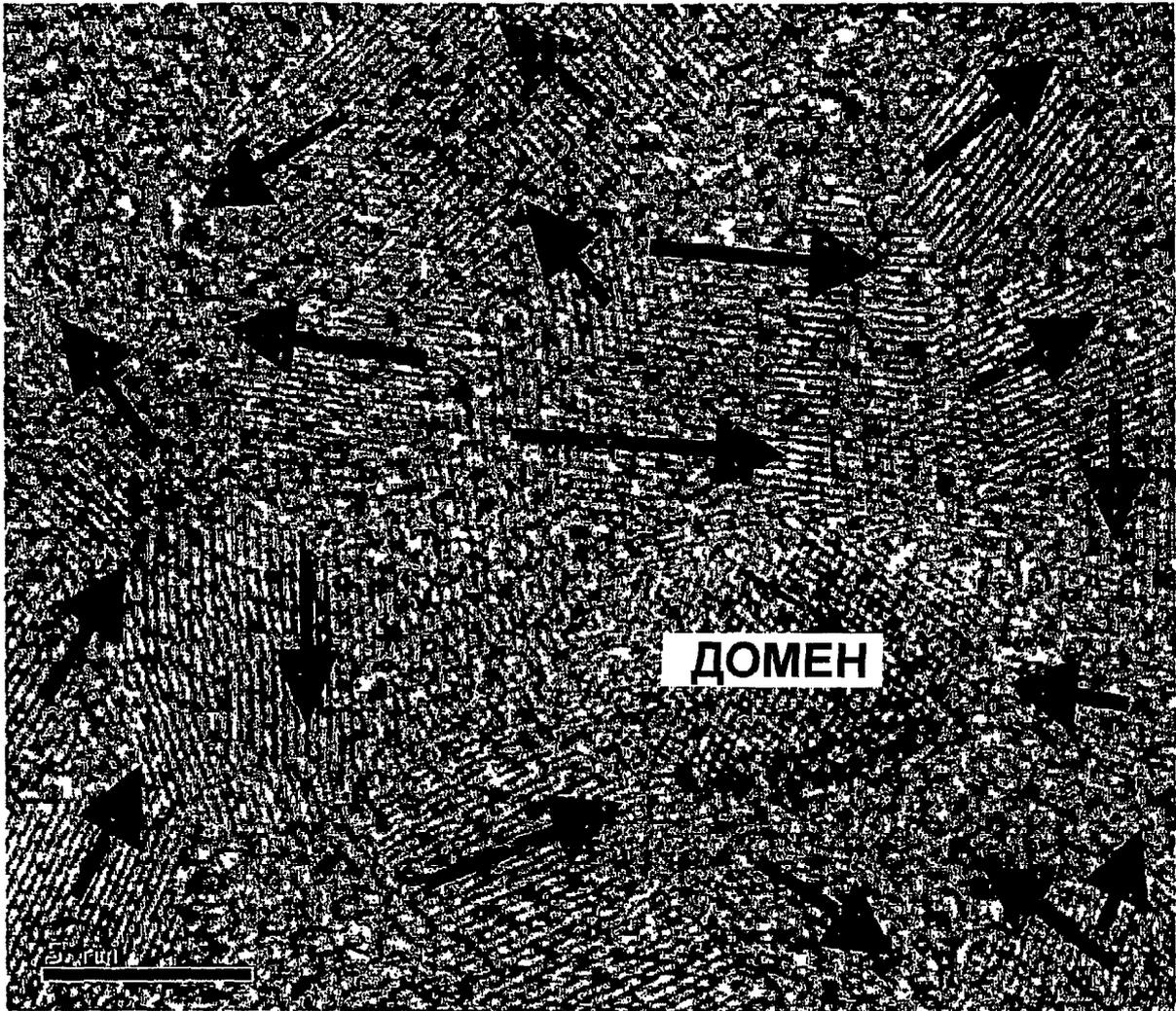
ФИГ. 6

Выдержанная
рецептура, ПДО

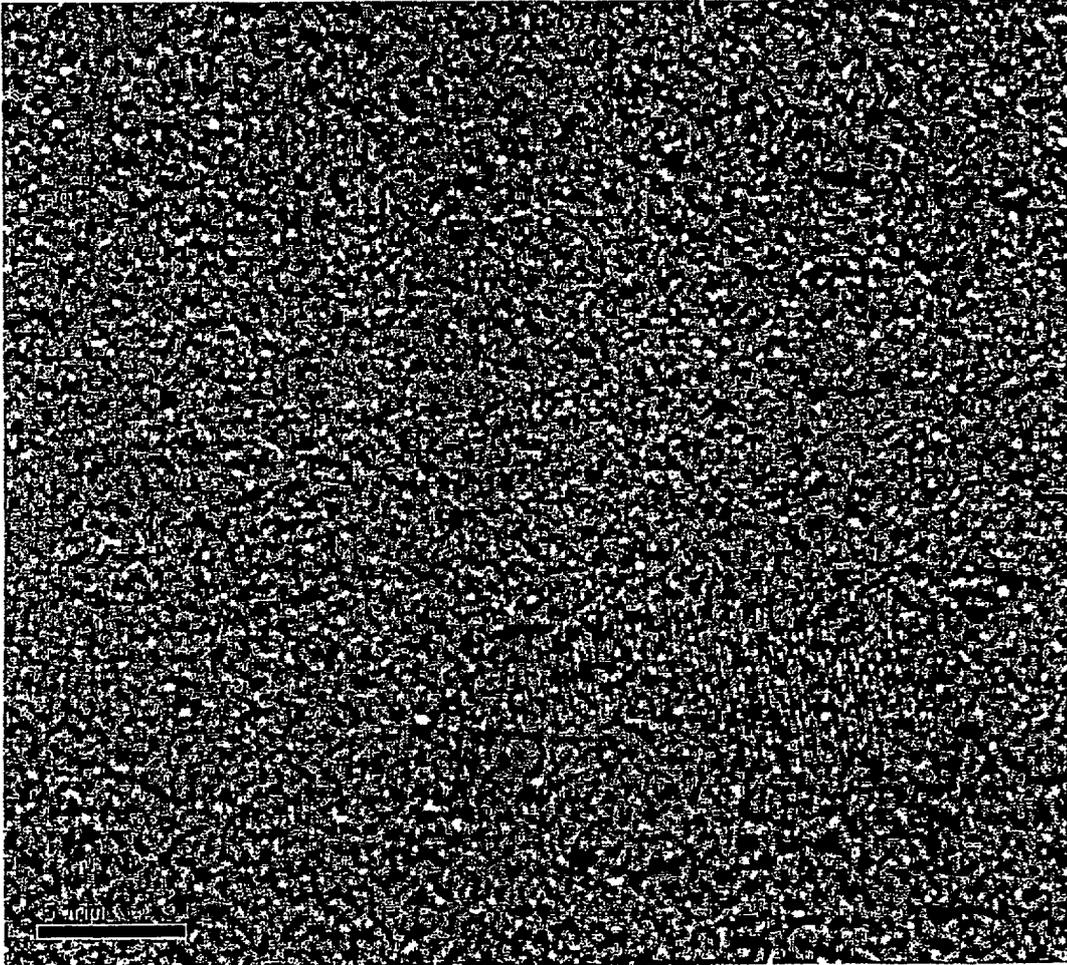
Дифракция
электронов
выдержанной
рецептуры, ПДО



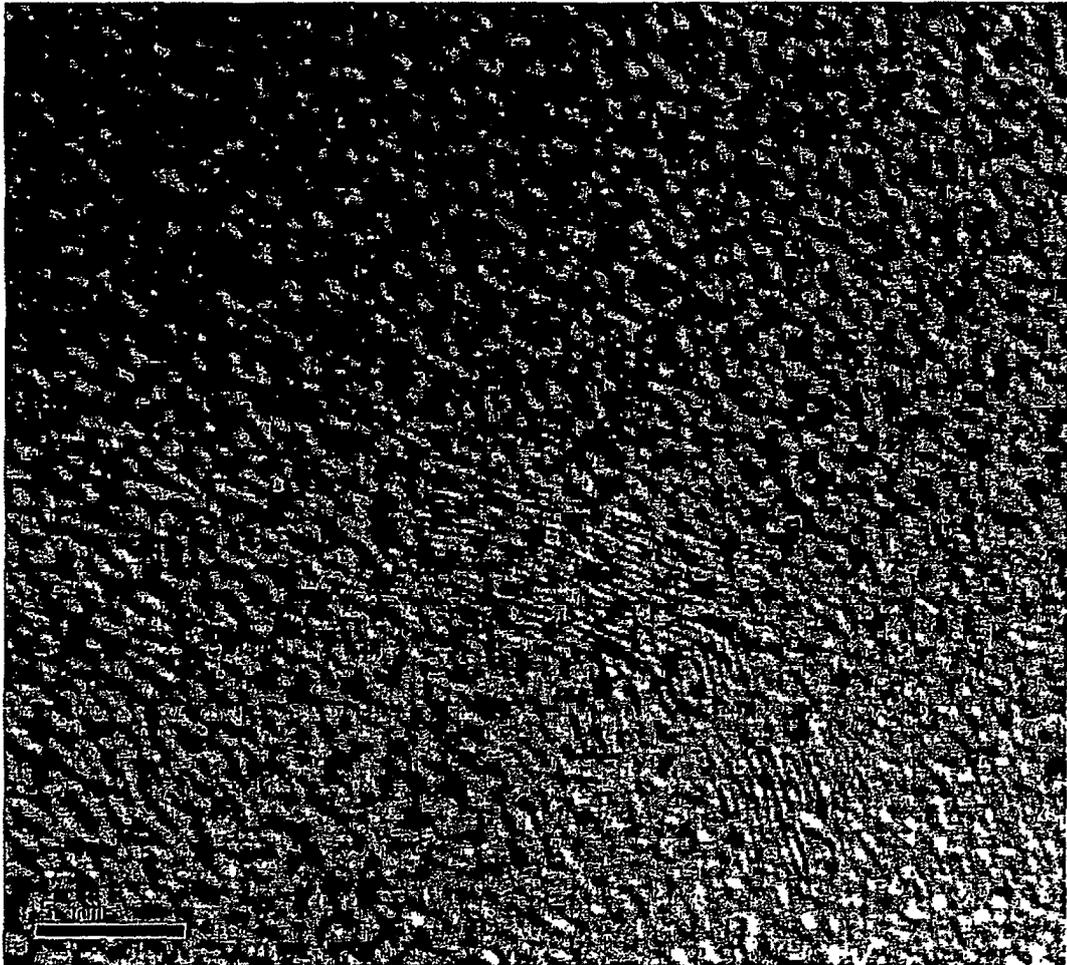
ФИГ. 7



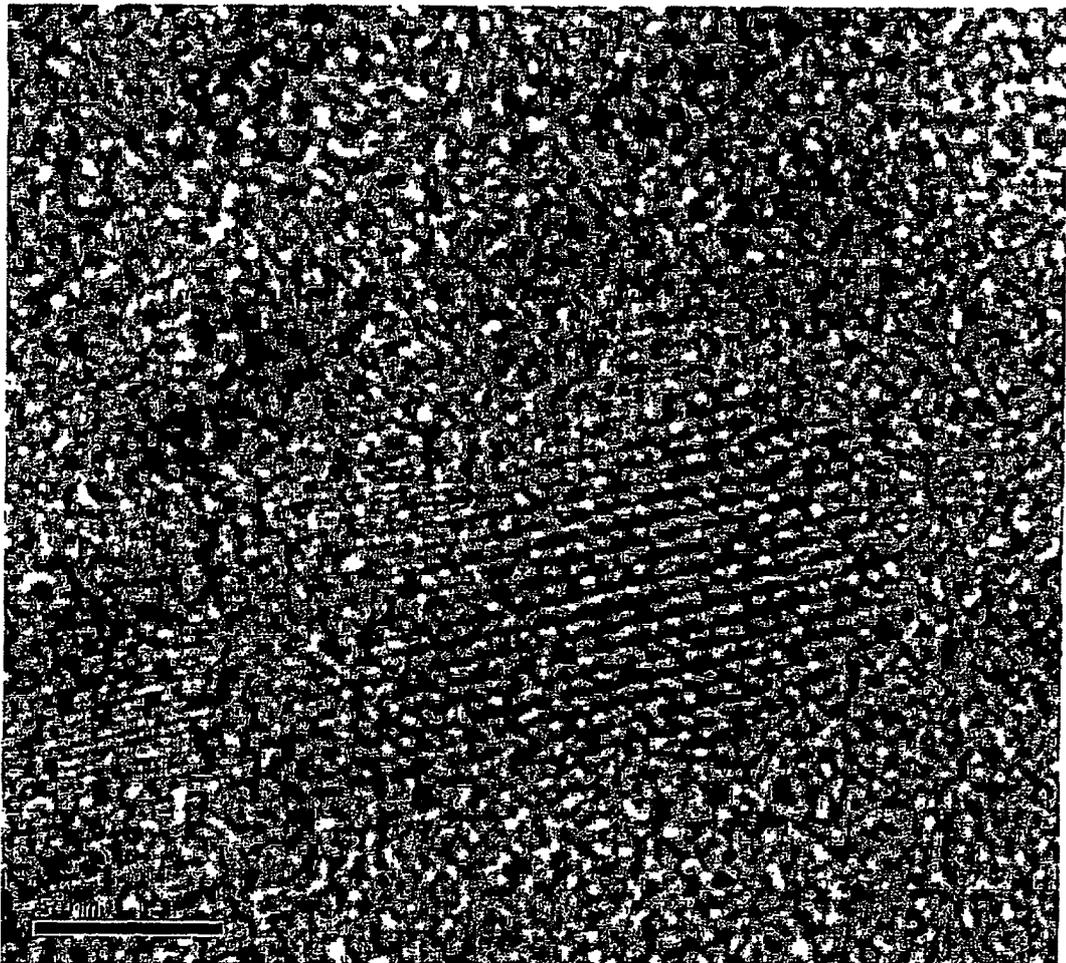
ФИГ. 8



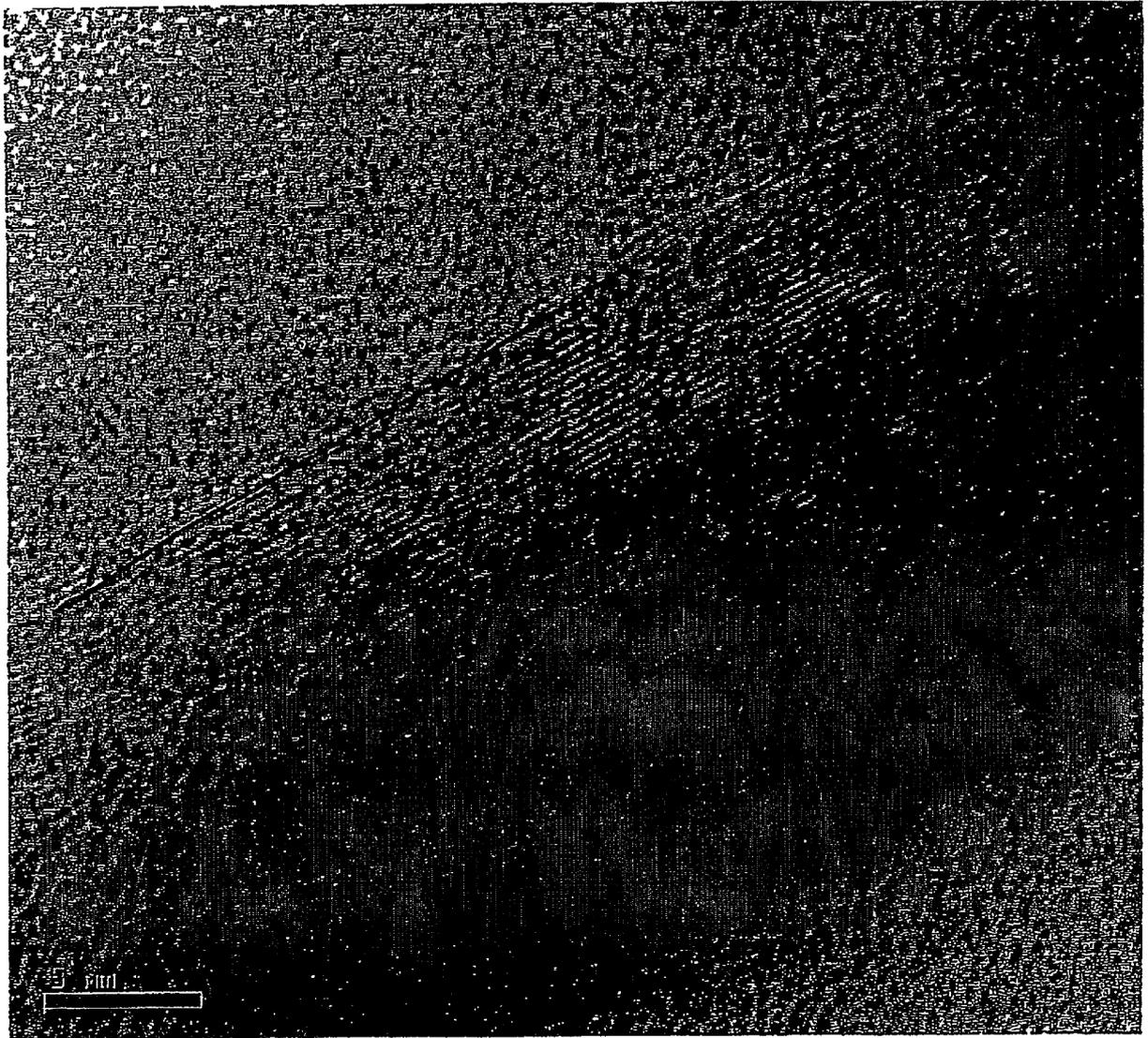
ФИГ. 9



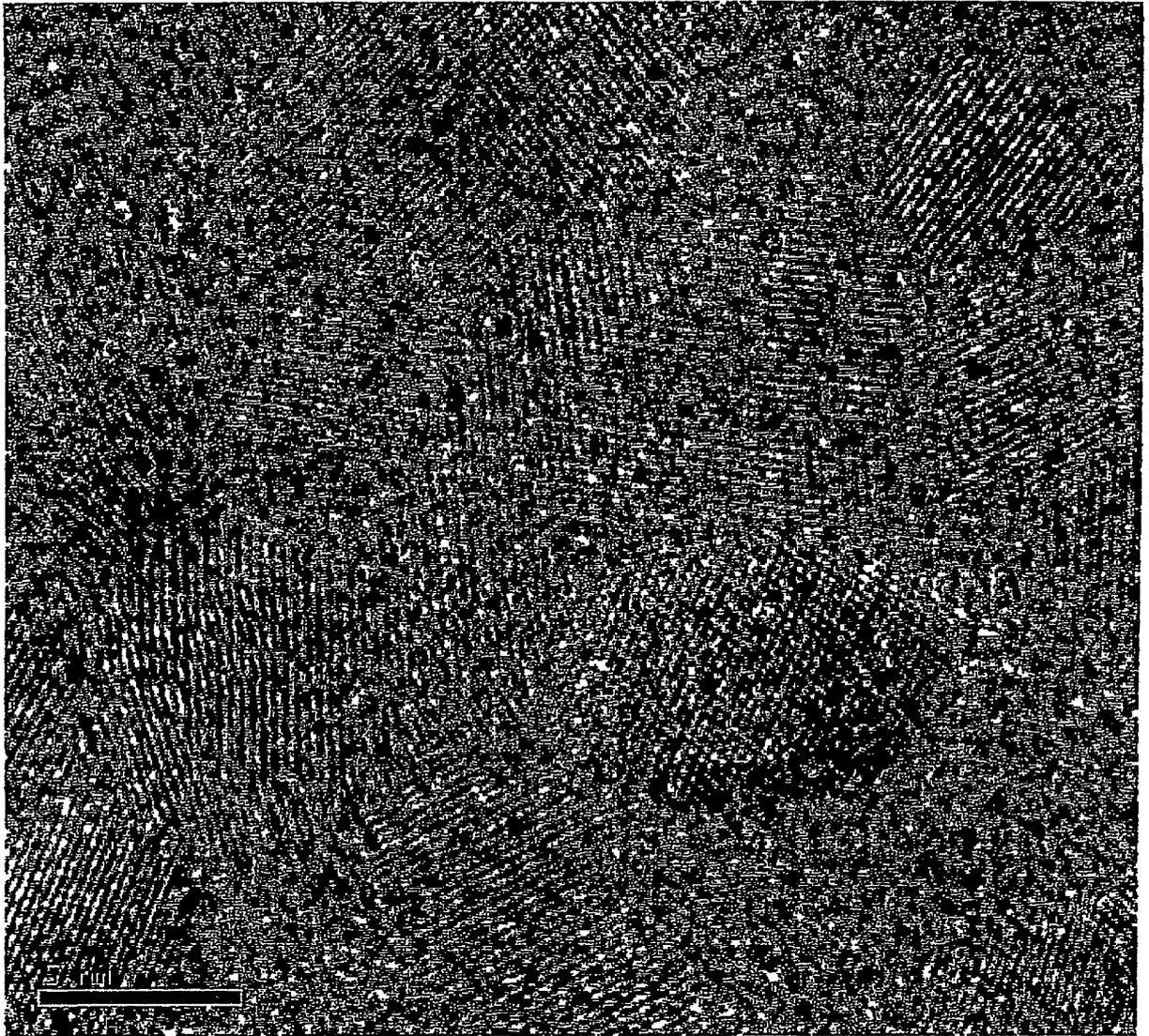
ФИГ. 10



ФИГ. 11

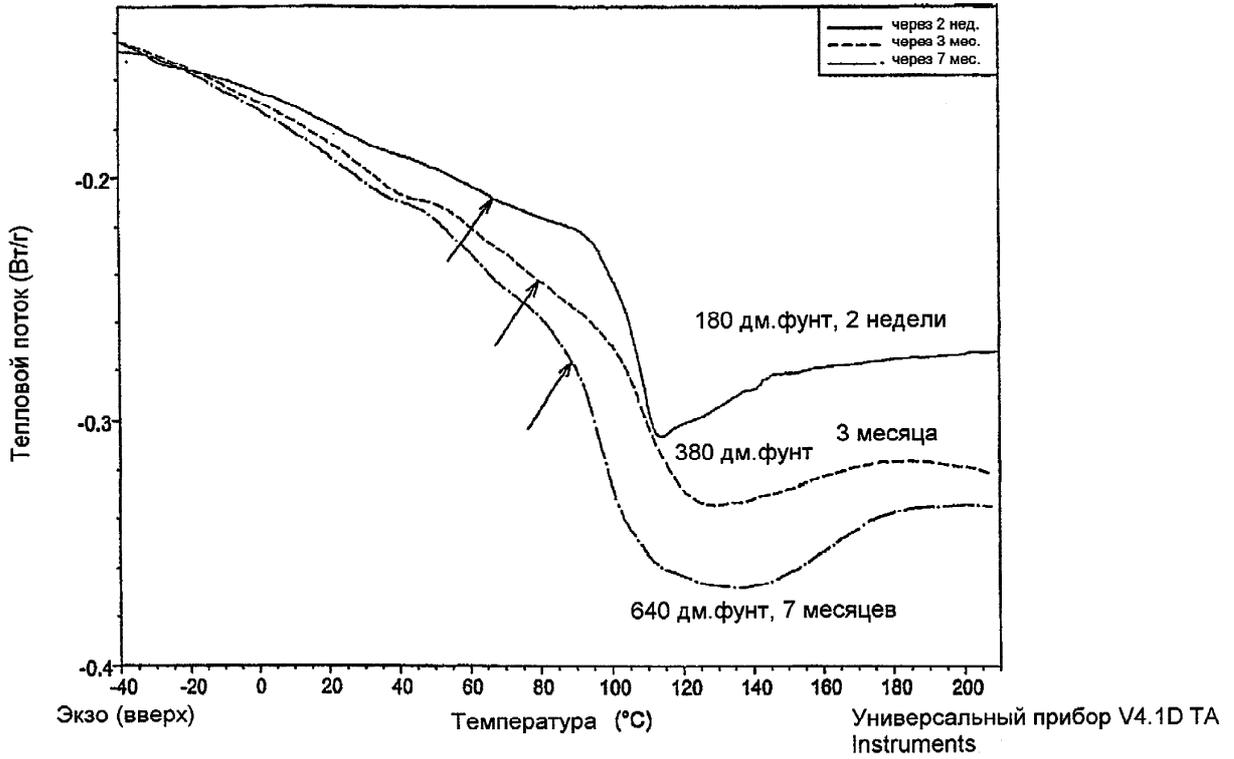


ФИГ. 12



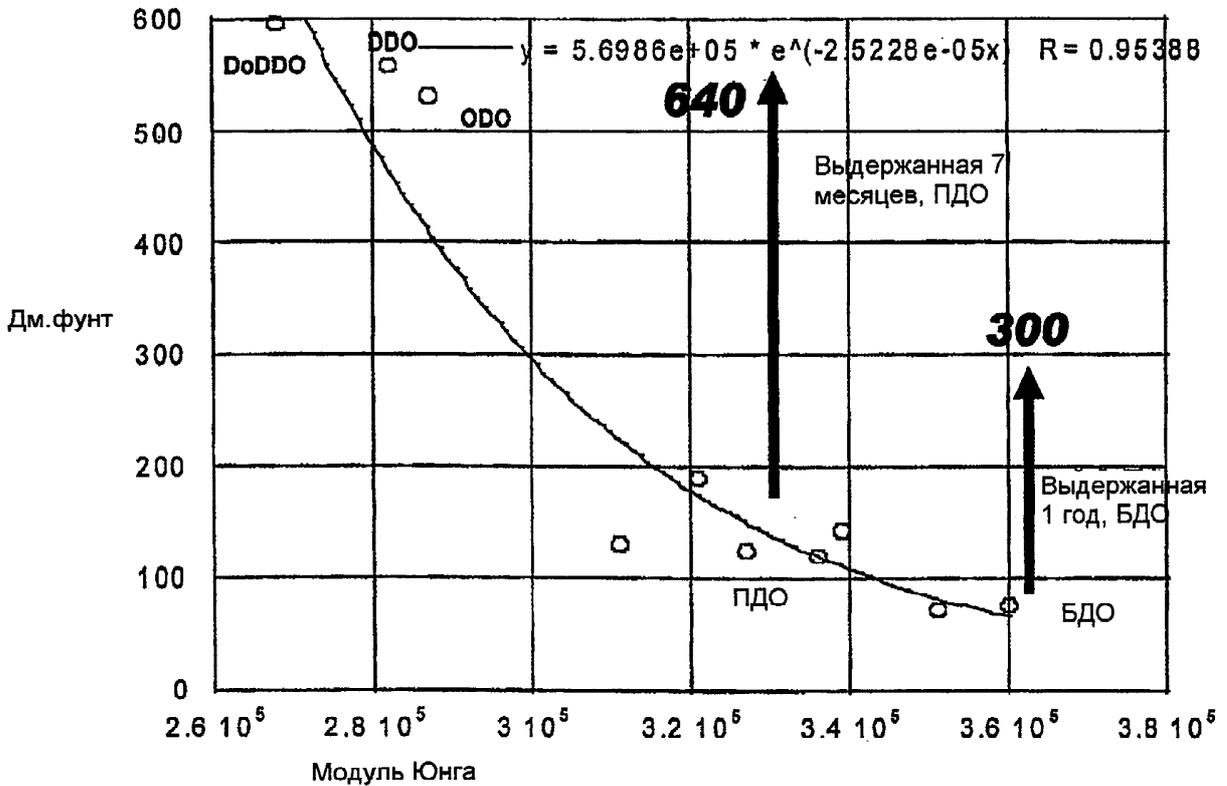
ФИГ. 13

Дифференциальная сканирующая калориметрия
 вызревания при комнатной температуре
 отвержденного образца рецептуры 2



ФИГ. 14

Ударостойкость по Гарднеру относительно модуля упругости

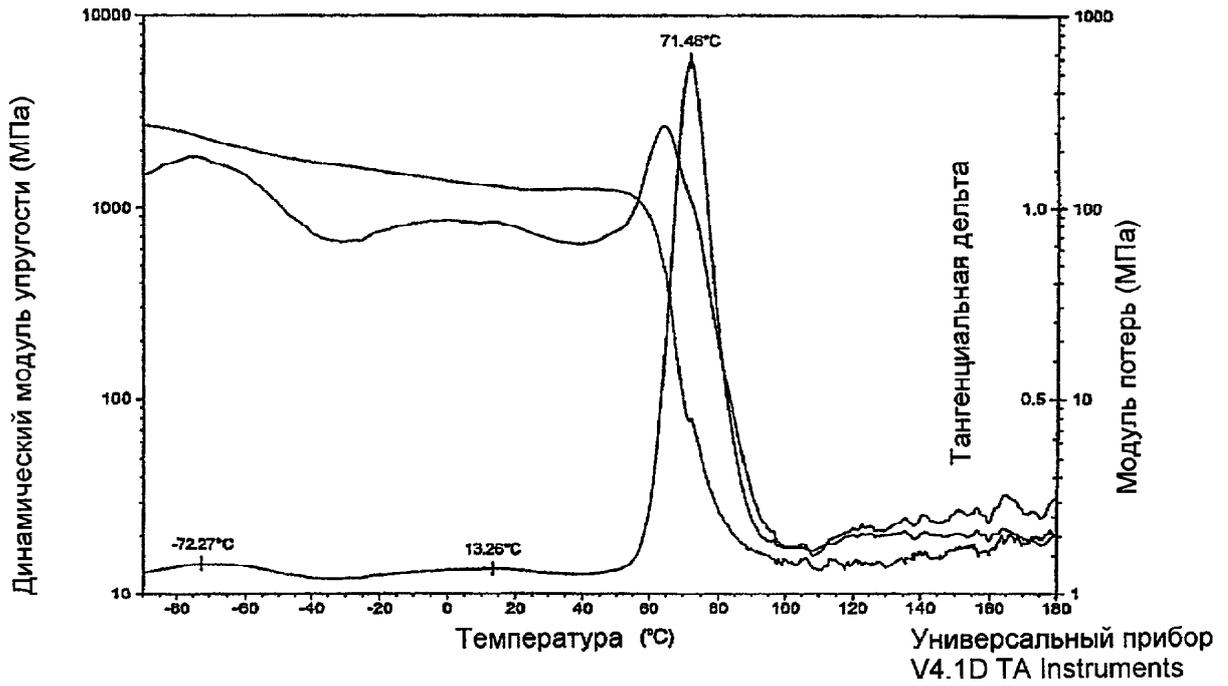


ФИГ. 15

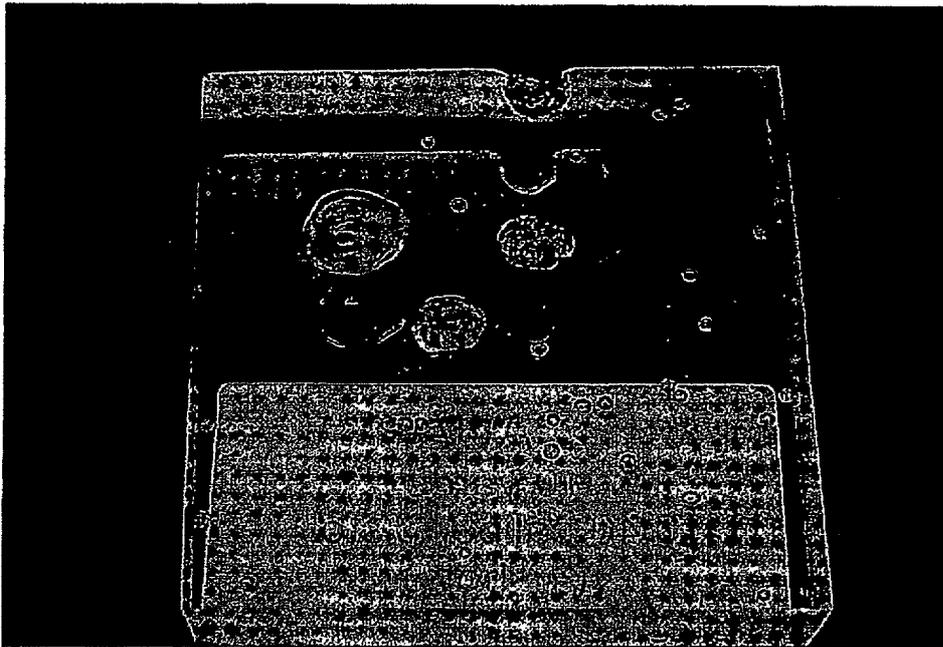
Размер: 50.0000 x 12.7500 x 3.0600 мм
Метод: 3°C/мин от -90 до 180°

ДМА

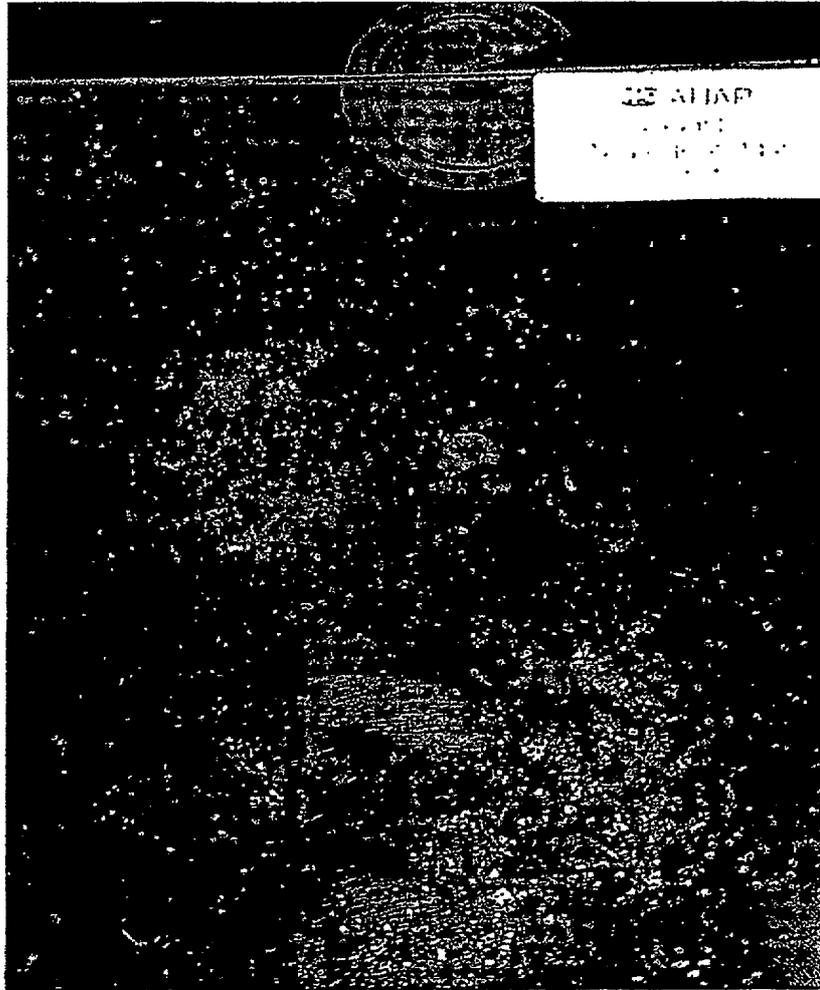
Прибор: 2980 ДМА V1.40



ФИГ. 16



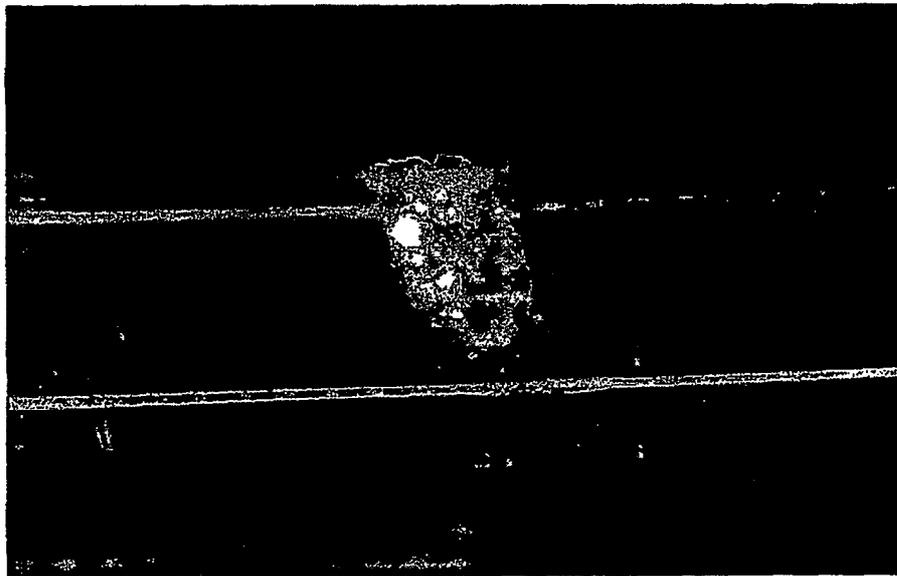
ФИГ. 17



ФИГ. 18



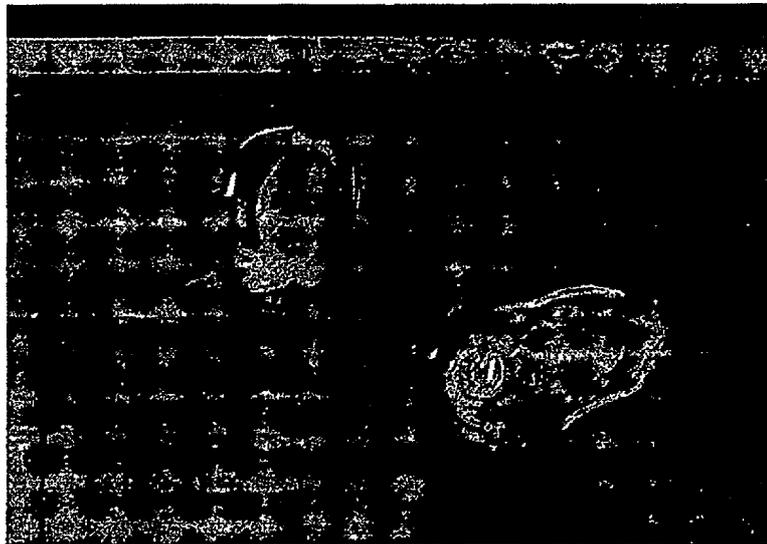
ФИГ. 19



ФИГ. 20

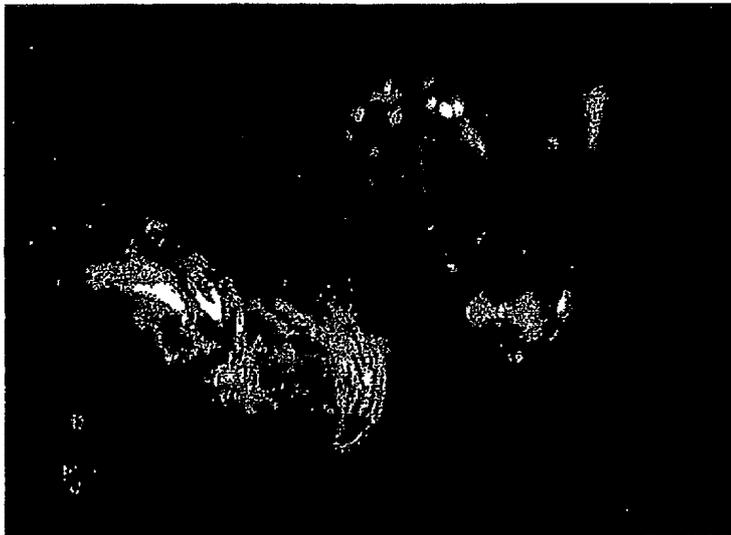


ФИГ. 21



Вход

ФИГ. 22



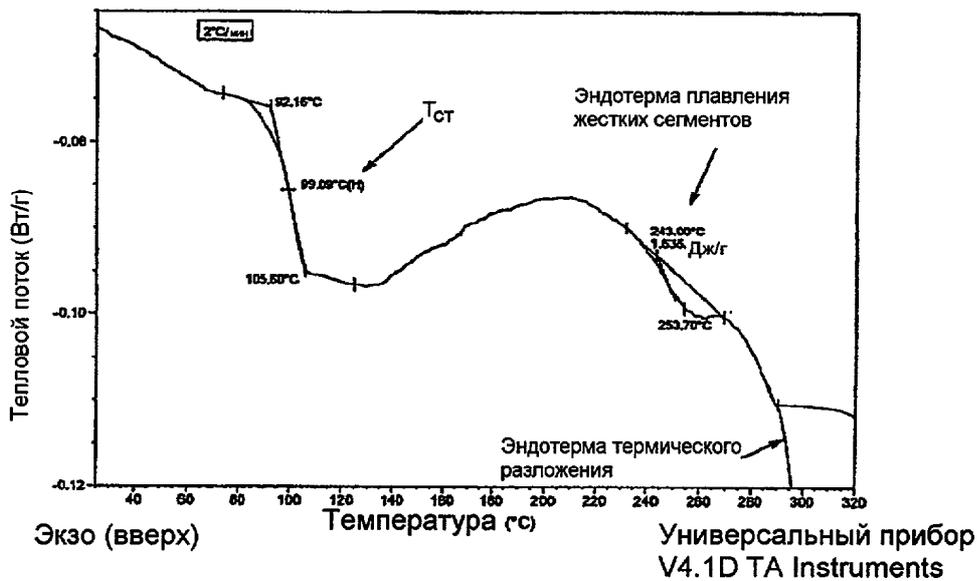
Выход

ФИГ. 23

Образец: 2-40 °С/мин
Размер: 5,7850 мг
Метод: 40°С

ДСК

Прибор: 2820 DSC V2.6A

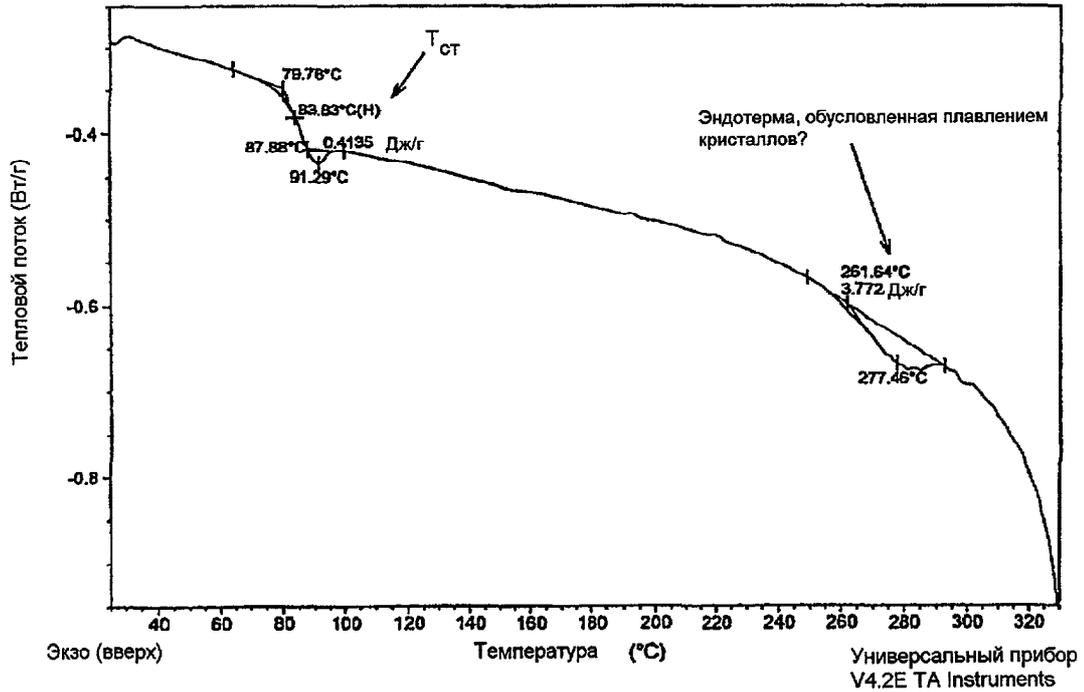


ФИГ. 24

Образец
 Размер: 11,2000 мг
 Метод: от 0 до 350°C, 10°C/мин

ДСК

Прибор: 2920 MDSC V2.6A

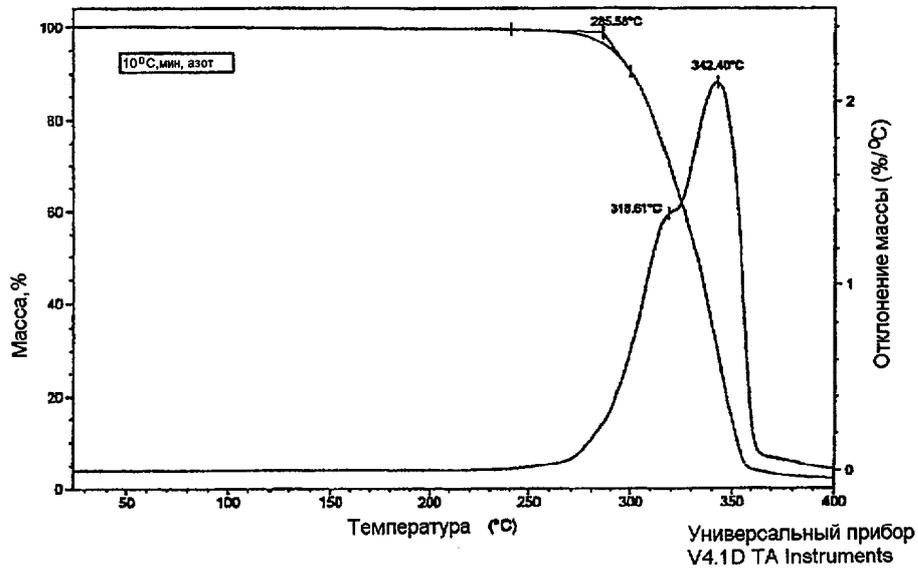


ФИГ. 25

Размер: 6.9840 мг
 Метод: 10-500 N2

ТГА

Прибор: AutoTGA 2950HR V5.4A



ФИГ. 26