

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 359**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/44** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06845543 .5**  
96 Fecha de presentación: **14.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2004719**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Artículos de poliuretano y poli(ureauretano) resistentes a impacto y procedimientos de fabricación de los mismos**

30 Prioridad:  
16.12.2005 US 303422  
16.12.2005 US 303670  
16.12.2005 US 303671  
16.12.2005 US 303892

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.07.2012**

73 Titular/es:  
**PPG INDUSTRIES OHIO, INC.  
3800 WEST 143RD STREET  
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:  
**RUKAVINA, Thomas G.;  
HUNIA, Robert y  
FRAIN, Veronica Lynn**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 385 359 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Artículos de poliuretano y poli(ureauretano) resistentes a impacto y procedimientos de fabricación de los mismos

La presente invención se refiere a poliuretanos y poli(ureauretanos) preparados a partir de polioles ramificados, poliisocianatos ramificados y/o trímeros de poliisocianato, a artículos y revestimientos preparados a partir de los mismos, y a procedimientos de fabricación de los mismos.

Un número de materiales poliméricos orgánicos, por ejemplo plásticos tales como policarbonatos y acrílicos, se han desarrollado como alternativas y sustitutos para el vidrio en aplicaciones tales como lentes ópticas, fibras ópticas, ventanas y elementos transparentes para automoción, náutica y aviación. Por ejemplo, en acristalamientos para aeronaves tanto policarbonatos, tales como LEXAN®, como acrílicos, han gozado de gran aceptación. Estos materiales poliméricos pueden proporcionar ventajas con relación al vidrio, incluyendo resistencia a hacerse añicos o a la penetración, un peso más ligero para una aplicación dada, flexibilidad, facilidad de moldeo y capacidad de tinción. Desafortunadamente, hay algunas graves desventajas asociadas tanto con los policarbonatos como con los acrílicos. Los policarbonatos se arañan fácilmente y, si se exponen directamente a la luz del sol y entornos agresivos, enseguida es difícil ver a través de ellos. Los acrílicos, aunque no se arañan tan fácilmente como los policarbonatos, no tienen las propiedades físicas de los policarbonatos, tales como temperatura de deformación térmica y resistencia al impacto. Algunos policarbonatos con resistencia a "gran impacto" pueden tener una resistencia al impacto inconsistente que puede degradarse con el tiempo, una mala resistencia a la propagación de grietas (factor K), una mala calidad óptica, una mala resistencia a los disolventes y una mala resistencia a las condiciones atmosféricas. Incluso aunque los policarbonatos puedan presentar una buena resistencia al impacto cuando se impacta contra ellos a bajas velocidades, a altas velocidades de impacto, mayores de aproximadamente 1100 pies/s (335,3 m/s), tales como las existentes en aplicaciones balísticas, una bala de 9 mm (125 granos) disparada desde aproximadamente 20 pies (6,1 m) a una velocidad de aproximadamente 1350 pies/s (411 m/s) puede pasar fácilmente a través de un plástico de policarbonato de 1 pulgada (2,5 cm) de espesor.

También, los policarbonatos típicamente son extruidos, lo que puede producir distorsiones ópticas en el extruido en la dirección de extrusión. Para aplicaciones ópticas tales como cubiertas de cabina de aviones de combate, los policarbonatos típicamente deben experimentar una etapa de procesamiento adicional para retirar las distorsiones, que puede aumentar el coste. También, algunos policarbonatos son birrefringentes, lo que también puede provocar distorsiones ópticas. Por ejemplo, el número de Abbe de LEXAN es 34. Valores de Abbe mayores indican una mejor agudeza visual y una menor aberración cromática.

Por lo tanto, hay una necesidad en la técnica de desarrollar polímeros útiles para producir artículos que tengan una buena calidad óptica, alta resistencia al impacto, alta firmeza al impacto, alto factor K, buena resistencia balística, buena resistencia a los disolventes y buena resistencia a las condiciones atmosféricas. La capacidad de fabricar artículos por colada o moldeo por reactiva-inyección en lugar de por extrusión también es deseable.

Grupo F

En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona poliuretanos que comprenden un producto de reacción de componentes que comprende:

- (a) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato;
- (b) de 0,3 a 1 equivalentes de al menos un poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo;
- (c) de 0,01 a 0,3 equivalentes de al menos un policarbonato diol; y
- (d) de 0,1 a 0,9 equivalentes de al menos un diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono,

en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliéter poliol y en el que los componentes de reacción se mantienen a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos 10 minutos.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona procedimientos de preparación de poliuretano que comprenden la etapa de hacer reaccionar en un procedimiento en una sola etapa componentes, que comprende:

- (a) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato;
- (b) de 0,3 a 1 equivalentes de al menos un poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo;
- (c) de 0,01 a 0,3 equivalentes de al menos un policarbonato diol; y
- (d) de 0,1 a 0,9 equivalentes de al menos un diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono,

en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliéter polioliol y en el que los componentes de reacción se mantienen a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos 10 minutos.

En otras realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona procedimientos de preparación de poliuretano que comprende las etapas de:

- 5 (a) hacer reaccionar al menos un poliisocianato y al menos un polioliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo para formar un prepolímero de poliuretano; y
- (b) hacer reaccionar el prepolímero de poliuretano con al menos un policarbonato diol y al menos un diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono para formar el poliuretano

en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliéter polioliol.

- 10 En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona materiales de poliuretano que comprenden una primera porción de partículas cristalinas que tienen auto-orientación y que están unidas entre sí para fijar su orientación a lo largo de una primera dirección cristalográfica y una segunda porción de partículas cristalinas que tienen auto-orientación y que están unidas entre sí para fijar su orientación a lo largo de una segunda dirección cristalográfica, siendo la primera dirección cristalográfica diferente de la segunda dirección cristalográfica,
- 15 comprendiendo dichas partículas cristalinas al menos aproximadamente un 30% del volumen total del material de poliuretano.

La presente invención también proporciona composiciones curadas, artículos, laminados y procedimientos de fabricación y uso de los mismos que comprenden los poliuretanos y poli(ureauretanos) anteriores.

### **Breve descripción de los dibujos**

- 20 El sumario anterior, así como la siguiente descripción detallada, se entenderán mejor cuando se lean junto con los dibujos adjuntos. En los dibujos:

La Fig. 19 es una fotografía de una vista en alzado frontal de una muestra de ensayo de la Formulación 93. El Ejemplo A es una fotografía de una vista en alzado frontal de una muestra de ensayo de balas de 9 mm disparadas desde 20 pies (6,1 m) a una velocidad de 1350 pies/s (411,5 m/s);

- 25 La Fig. 20 es una fotografía de una vista en perspectiva de una muestra de ensayo de la Formulación 94. El Ejemplo A después de disparar contra la muestra con una bala de 9 mm disparada desde 20 pies (6,1 m) a una velocidad inicial de 1350 pies/s (411,5 m/s);

La Fig. 21 es una vista en alzado lateral de la muestra mostrada en la Fig. 20;

- 30 La Fig. 22 es una vista en alzado frontal de una porción de un material compuesto de acuerdo con la presente invención después de disparar contra la muestra con cuatro balas de 7,62 x 39 mm que tienen un núcleo de acero disparadas desde un rifle AK-47 desde una distancia de 30 yardas (27,4 m) a una velocidad inicial de 2700 pies/s (823 m/s);

La Fig. 23 es una vista en perspectiva trasera de la muestra de la Fig. 22.

- 35 Como se usa en el presente documento, los términos espaciales o direccionales, tales como "interno", "izquierda", "derecha", "arriba", "abajo", "horizontal", "vertical" y similares, se refieren a la invención tal cual está descrita en el presente documento. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, por consiguiente, tales términos no deben considerarse como limitantes. Para los fines de la presente memoria descriptiva, a menos que se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, dimensiones, características físicas, y similares usados en la memoria
- 40 descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se quiere obtener por la presente invención. Finalmente, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro
- 45 numérico debería considerarse al menos a la luz del número de dígitos significativos mostrados y por aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

- Independientemente de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se muestran de una forma tan precisa como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico, contiene inherentemente ciertos errores resultantes necesariamente de la desviación típica encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas.
- 50

También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en su interior. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos y cada uno de los sub-intervalos entre e incluyendo el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, todos los

sub-intervalos que empiezan con un valor mínimo igual a o mayor de 1 y que terminan con un valor máximo igual a o menor de 10, y todos los sub-intervalos entre, por ejemplo, de 1 a 6,3, o de 5,5 a 10, o de 2,7 a 6,1.

5 “Alquilo” significa un grupo hidrocarburo alifático que puede ser lineal o ramificado y que comprende de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo adecuados contienen de 1 a 18 átomos de carbono en la cadena, o de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena. Ramificado significa que uno o más grupos alquilo inferior tales como metilo, etilo o propilo, están fijados a una cadena de alquilo lineal. “Alquilo inferior” o “alquilo de cadena corta” significa un grupo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono en la cadena, que puede ser lineal o ramificado. “Alquilo” puede estar no sustituido u opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes, seleccionándose cada sustituyente independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, alcoxi, alquiltio, 10 amino, -NH(alquilo), -NH(cicloalquilo), -N(alquil)<sub>2</sub>, carboxi y -C(O)O-alquilo. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropil y t-butilo.

“Alquilenilo” significa un grupo difuncional obtenido por retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo que es como se ha definido anteriormente. Los ejemplos no limitantes de alquilenilo incluyen metileno, etileno y propileno.

15 “Arilo” significa un sistema de anillo aromático, monocíclico o multicíclico, que comprende de 6 a 14 átomos de carbono, o de 6 a 10 átomos de carbono. El grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más “sustituyentes del sistema de anillo” que pueden ser iguales o diferentes, y son como se ha definido en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupos arilo adecuados incluyen fenilo y naftilo.

20 “Heteroarilo” significa un sistema de anillo aromático, monocíclico o multicíclico, que comprende de 5 a 14 átomos en el anillo, o de 5 a 10 átomos en el anillo, en el que uno o más de los átomos en el anillo es un elemento distinto de carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre, solo o en combinación. En algunas realizaciones no limitantes, los heteroarilos contienen de 5 a 6 átomos en el anillo. El “heteroarilo” puede estar opcionalmente sustituido con uno o más “sustituyentes del sistema de anillo” que pueden ser iguales o diferentes, y son como se ha definido en el presente documento. El prefijo aza, oxa o tia delante del nombre raíz heteroarilo significa que al menos uno de un 25 átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, respectivamente, está presente como un átomo del anillo. Un átomo de nitrógeno de un heteroarilo puede estar opcionalmente oxidado al *N*-óxido correspondiente. Los ejemplos no limitantes de heteroarilos adecuados incluyen piridilo, pirazinilo, furanilo, tienilo, pirimidinilo, piridona (incluyendo piridonas *N*-sustituídas), isoxazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, furazanilo, pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirazinilo, piridazinilo, quinoxalinilo, ftalazinilo, oxindolilo, imidazo[1,2-*a*]piridinilo, imidazo[2,1-*b*]tiazolilo, benzofurazanilo, indolilo, azaindolilo, bencimidazolilo, benzotienilo, quinolinilo, imidazolilo, tienopiridilo, 30 quinazolinilo, tienopirimidilo, pirrolopiridilo, imidazopiridilo, isoquinolinilo, benzoazaindolilo, 1,2,4-triazinilo, benzotiazolilo y similares. El término “heteroarilo” también se refiere a restos heteroarilo parcialmente saturados tales como, por ejemplo, tetrahidroisoquinolilo, tetrahydroquinolilo y similares.

35 “Aralquilo” o “arilalquilo” significa un grupo aril-alquil- en que el arilo y el alquilo son como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones no limitantes, los aralquilos comprenden un grupo alquilo inferior. Los ejemplos no limitantes de grupos aralquilo adecuados incluyen bencilo, 2-fenetilo y naftalenilmetilo. El enlace al resto precursor es a través del alquilo.

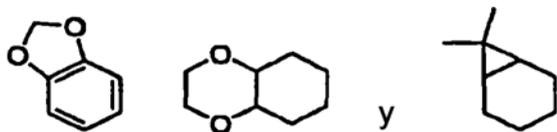
40 “Alquilarilo” significa un grupo alquil-aril- en el que el alquilo y el arilo son como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones no limitantes, los alquilarilos comprenden un grupo alquilo inferior. Un ejemplo no limitante de un grupo alquilarilo adecuado es toliilo. El enlace al resto precursor es a través del acrilo.

45 “Cicloalquilo” significa un sistema de anillo no aromático, mono- o multicíclico, que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, o de 5 a 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones no limitantes, el anillo de cicloalquilo contiene de 5 a 7 átomos en el anillo. El cicloalquilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más “sustituyentes del sistema de anillo” que pueden ser iguales o diferentes, y son como se han definido anteriormente. Los ejemplos no limitantes de cicloalquilos monocíclicos adecuados incluyen ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares. Los ejemplos no limitantes de cicloalquilos multicíclicos adecuados incluyen 1-decalinilo, norbornilo, adamantilo y similares.

“Halógeno” o “halo” significa flúor, cloro, bromo, o yodo. En algunas realizaciones no limitantes, los grupos halógeno son flúor, cloro o bromo.

50 “Sustituyente del sistema de anillo” significa un sustituyente fijado a un sustituyente del sistema de anillo aromático o no aromático que, por ejemplo, reemplaza a un hidrógeno disponible en el sustituyentes del sistema de anillo. Los sustituyentes del sistema de anillo pueden ser iguales o diferentes, seleccionándose cada uno independientemente entre el grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, aralquilo, alquilarilo, heteroaralquilo, heteroarilalquenilo, heteroarilalquinilo, alquilheteroarilo, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, acilo, aróilo, halo, nitro, ciano, carboxi, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, aralcoxycarbonilo, alquilosulfonilo, arilsulfonilo, 55 heteroarilsulfonilo, alquiltio, ariltio, heteroariltio, aralquiltio, heteroaralquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, -C(=N-CN)-NH<sub>2</sub>, -C(=NH)-NH<sub>2</sub>, -C(=NH)-NH(alquilo), Y<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>N-, Y<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>N-alquil-, Y<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>NC(O)-, Y<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>- y -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, en las que Y<sub>1</sub> y Y<sub>2</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno,

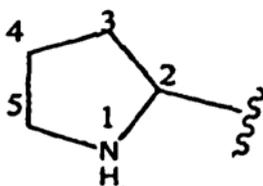
alquilo, arilo, cicloalquilo, y aralquilo. El "sustituyente del sistema de anillo" puede significar también un solo resto que simultáneamente reemplaza dos hidrógenos disponibles en dos átomos de carbono adyacentes (un H en cada carbono) en un sustituyente del sistema de anillo. Son ejemplos de tales restos metilendioxi, etilendioxi,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  y similares, que forman restos tales como, por ejemplo:



5

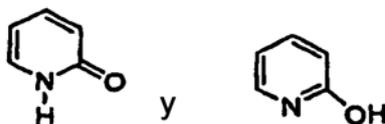
"Heterociclilo" significa un sustituyente del sistema de anillo no aromático saturado, monocíclico o multicíclico, que comprende de 3 a 10 átomos en el anillo, o de 5 a 10 átomos en el anillo, en el que uno o más de los átomos en el sustituyentes del sistema de anillo es un elemento distinto de carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre, solo o en combinación. No están presentes átomos de oxígeno y/o azufre adyacentes en el sustituyentes del sistema de anillo. En algunas realizaciones no limitantes, el heterociclilo contiene de 5 a 6 átomos en el anillo. El prefijo aza, oxa o tia delante del nombre raíz heterociclilo significa que al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, respectivamente, está presente como un átomo del anillo. Cualquier  $-\text{NH}$  en un anillo de heterociclilo puede existir protegido tal como, por ejemplo, como un grupo  $-\text{N}(\text{Boc})$ ,  $-\text{N}(\text{Cbz})$ ,  $-\text{N}(\text{Tos})$  y similares; tales protecciones también se considerar parte de la presente invención. El heterociclilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se ha definido en el presente documento. El átomo de nitrógeno o azufre del heterociclilo puede oxidarse opcionalmente al *N*-óxido, *S*-óxido o *S,S*-dióxido correspondiente. Los ejemplos no limitantes de anillos de heterociclilo monocíclico adecuados incluyen piperidilo, pirrolidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tiazolidinilo, 1,4-dioxanilo, tetrahidrofuranóilo, tetrahidrotiofenilo, lactama, lactosa, y similares.

20 Debe observarse que en el heteroátomo que contiene sustituyentes del sistema de anillos de la presente invención, no hay grupos hidroxilo en los átomos de carbono adyacentes a un N, O o S, así como tampoco hay grupos N o S en el carbono adyacente a otro heteroátomo. Por lo tanto, por ejemplo, en el anillo:



no hay un  $-\text{OH}$  fijado directamente a los carbonos marcados como 2 y 5.

25 Debe observarse también que las formas tautoméricas tales como, por ejemplo, los restos:



se consideran equivalentes en ciertas realizaciones de la presente invención.

30 "Heteroaralquilo" significa un grupo heteroaril-alquil- en el que el heteroarilo y el alquilo son como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones no limitantes, el heteroaralquilo contiene un grupo alquilo inferior. Los ejemplos no limitantes de grupos heteroaralquilo adecuados incluyen piridilmetilo, y quinolin-3-ilmetilo. El enlace al resto precursor es a través del alquilo.

"Hidroxiálquilo" significa un grupo HO-alquil- en el que el alquilo es como se ha definido anteriormente. En algunas realizaciones no limitantes, el hidroxiálquilo contiene un grupo alquilo inferior. Los ejemplos no limitantes de grupos hidroxiálquilo adecuados incluyen hidroximetilo y 2-hidroxietilo.

35 "Alcoxi" significa un grupo alquil-O- en el que el grupo alquilo es como se ha descrito previamente. Los ejemplos no limitantes de grupos alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. El enlace al resto precursor es a través del oxígeno del éter.

40 "Arioxi" significa un grupo aril-O- en el que el grupo arilo es como se ha descrito previamente. Los ejemplos no limitantes de grupos arioxi adecuado incluyen fenoxi y naftoxi. El enlace al resto precursor es a través del oxígeno del éter.

“Alquiltio” significa un grupo alquil-S- en el que el grupo alquilo es como se ha descrito previamente. Los ejemplos no limitantes de grupos alquiltio adecuados incluyen metiltio y etiltio. El enlace al resto precursor es a través del azufre.

“Arltio” significa un grupo aril-S- en el que el grupo arilo es como se ha descrito previamente. Los ejemplos no limitantes de grupos arltio adecuados incluyen feniltio y naftiltio. El enlace al resto precursor es a través del azufre.

5 “Aralquiltio” significa un grupo aralquil-S- en el que el grupo aralquilo es como se ha descrito previamente. Un ejemplo no limitante de un grupo aralquiltio adecuado es benciltio. El enlace al resto precursor es a través del azufre.

“Alcoxicarbonilo” significa un grupo alquil-O-CO-. Los ejemplos no limitantes de grupos alcoxicarbonilo adecuados incluyen metoxicarbonilo y etoxicarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.

10 “Ariloxicarbonilo” significa un grupo aril-O-C(O)-. Los ejemplos no limitantes de grupos ariloxicarbonilo adecuados incluyen fenoxicarbonilo y naftoxicarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.

“Aralcoxicarbonilo” significa un grupo aralquil-O-C(O). Un ejemplo no limitante de un grupo aralcoxicarbonilo adecuado es benciloxicarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.

“Alquilsulfonilo” significa un grupo alquil-S(O<sub>2</sub>)-. En algunas realizaciones no limitantes, el grupo alquilsulfonilo incluye un grupo alquilo inferior. El enlace al resto precursor es a través del sulfonilo.

15 “Ariilsulfonilo” significa un grupo aril-S(O<sub>2</sub>)-. El enlace al resto precursor es a través del sulfonilo.

El término “sustituido” significa que uno o más hidrógenos en el átomo designado están reemplazados con una selección del grupo indicado, con la condición de que no se supere la valencia normal del átomo designado en las circunstancias existentes, y que la sustitución de como resultado un compuesto estable. Las combinaciones de sustituyentes y/o variables son permisibles solo si tal combinación da como resultado compuestos estables.

20 El término “opcionalmente sustituido” significa sustitución opcional con los grupos, radicales o restos especificados.

Debe observarse también que cualquier carbono así como heteroátomo con valencias no satisfechas en el texto, esquemas, ejemplos y Tablas en el presente documento se supone que tiene el número suficiente de átomos de hidrógeno para satisfacer las valencias.

25 Cuando un grupo funcional en un compuesto se denomina “protegido”, esto significa que el grupo está en la forma modificada para impedir reacciones secundarias no deseadas en el sitio protegido cuando el compuesto se somete a una reacción. Los grupos protectores adecuados los reconocerán los especialistas en la técnica así como por referencia a libros de texto convencionales tales como, por ejemplo, T. W. Greene et al, Protective Groups in organic Synthesis (1991), Wiley. Nueva York.

30 Cuando cualquier variable (por ejemplo, arilo, heterociclo, R<sup>2</sup>, etc.) aparece más de una vez en cualquier constituyente, su definición en cada aparición es independiente de su definición en cada una de las demás apariciones.

35 Como se usa en el presente documento, el término “composición” pretende abarcar un producto que comprende los ingredientes especificados en las cantidades especificadas, así como cualquier producto que se obtenga como resultado, directa o indirectamente, de la combinación de los ingredientes especificados en las cantidades especificadas.

40 Como se usa en el presente documento, “formado a partir de” o “preparado a partir de” se refieren a lenguaje reivindicativo abierto, por ejemplo, “que comprende”. En este sentido, se pretende que una composición “formada a partir de” o “preparada a partir de” una lista de componentes citados sea una composición que comprende al menos estos componentes citados o el producto de reacción de al menos estos componentes citados, y pueden comprender adicionalmente otros componentes no citados, durante la formación o preparación de la composición. Como se usa en el presente documento, la expresión “producto de reacción” significa el producto o productos de la reacción química de los componentes citados, y puede incluir productos de reacción parciales así como productos totalmente reaccionados.

45 Como se usa en el presente documento, el término “polímero” pretende abarcar oligómeros, e incluye sin limitación tanto homopolímeros como copolímeros. El término “prepolímero” significa un compuesto, monómero u oligómeros usado para preparar un polímero, e incluye sin limitación oligómeros tanto de homopolímero como de copolímero.

La expresión “polímero termoplástico” significa un polímero que experimenta flujo líquido después de calentarlo y que puede ser soluble en disolventes.

50 La expresión “polímero termoestable” significa un polímero que solidifica o se “estabiliza” irreversiblemente tras el curado o reticulación. Una vez curado, un polímero termoestable reticulado no se fundirá tras la aplicación de calor y es generalmente insoluble en disolventes.

Como se usa en el presente documento, el término “curar”, como se usa en relación con una composición, por ejemplo, “composición cuando está curada” o una “composición curada”, significará que cualquier componente curable o reticulable de la composición está al menos parcialmente curado o reticulado. En algunas realizaciones no limitantes de la presente invención, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, varía del 5% al 100% de la reticulación completa. En otras realizaciones no limitantes, la densidad de reticulación varía del 35% al 85% de la reticulación completa. En otras realizaciones no limitantes, la densidad de reticulación varía del 50% al 85% de la reticulación completa. Un especialista en la técnica entenderá que la presencia y grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, puede determinarse por una diversidad de procedimientos, tales como análisis termo-mecánico dinámico (AMD) usando un analizador 2980 AMD de TA Instruments AMD en un intervalo de temperatura de -65 °F (-18 °C) a 350 °F (177 °C) realizado en una atmósfera de nitrógeno de acuerdo con ASTM D 4065-01. Este procedimiento determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de películas libres de revestimientos o polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado están relacionadas con la estructura de la red reticulada. En una realización de la presente invención, la suficiencia de curado se evalúa respecto a la resistencia a los disolventes de una película curada del polímero. Por ejemplo, la resistencia a los disolventes puede medirse determinando el número de dobles frotados con acetona. Para los fines de la presente invención, un revestimiento se considera que está “curado” cuando la película puede soportar un mínimo de 100 dobles frotados con acetona sin reblandecimiento sustancial de la película y sin retirada de la película.

El curado de una composición polimerizable puede obtenerse sometiendo la composición a condiciones de curado, tales como, aunque sin limitación, curado térmico, irradiación, etc., que conducen a la reacción de los grupos reactivos de la composición y dan como resultado la polimerización y formación de un polimerizado sólido. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, la posterior polimerización y después de que ocurre la reacción de la mayoría de los grupos reactivos, la velocidad de reacción de los grupos reactivos no reaccionados restantes se hace progresivamente más lenta. En algunas realizaciones no limitantes, la composición polimerizable puede someterse a condiciones de curado hasta que está al menos parcialmente curada. El término “al menos parcialmente curada” significa someter la composición polimerizable a condiciones de curado, en las que ocurre la reacción de al menos una porción de los grupos reactivos de la composición, para formar un polimerizado sólido. El polimerizado al menos parcialmente curado puede desmoldearse y, por ejemplo, usarse para preparar artículos tales como ventanas, cortarse en piezas de ensayo o someterse a operaciones de mecanizado, tal como procesamiento de una lente óptica. En algunas realizaciones no limitantes, la composición polimerizable puede someterse a condiciones de curado tales que se consigue un curado sustancialmente completo y en el que una exposición adicional a las condiciones de curado no da como resultado una mejora adicional significativa en las propiedades del polímero, tales como resistencia o dureza.

El término “poliuretano” pretende incluir no solo poliuretanos que se forman a partir de la reacción de poliisocianatos y polioles sino también poli(ureauretanos) que se preparan a partir de la reacción de poliisocianatos con polioles y agua y/o poliaminas.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden ser útiles en aplicaciones en las que una o más de las siguientes propiedades son deseadas: transparencia, alta calidad óptica, alto número de Abbe, bajo color, absorción de energía, rigidez, estabilidad a la humedad, estabilidad a la luz ultravioleta, resistencia a las condiciones atmosféricas, baja absorción de agua, estabilidad hidrolítica y resistencia a balas o explosivos.

En algunas realizaciones, los artículos curados preparados a partir de poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención son generalmente transparentes, pueden tener una transmitancia luminosa de al menos aproximadamente el 80 por ciento, menos de aproximadamente el 2 por ciento de turbidez y no muestran un cambio visual después de 1.000 horas de exposición a luz y agua de acuerdo con ASTM D-1499-64.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden formarse en artículos que tienen una diversidad de formas y dimensiones, tales como hojas planas o formas curvas. Los ejemplos no limitantes de procedimientos útiles para formar artículos incluyen tratamiento térmico, colada a presión, o vertido de poliuretano o poli(ureauretano) líquido en un molde y curado del producto para formar artículos moldeados.

Generalmente, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención comprenden un producto de reacción que comprende al menos un poliisocianato y al menos un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 2 o al menos 3 grupos hidroxilo, en el que al menos uno de los poliisocianatos y/o los polioles alifáticos es ramificado.

En la presente invención, al menos uno del isocianato y/o al menos uno de los polioles es ramificado. Como se usa en el presente documento, “ramificado” significa una cadena de átomos con una o más cadenas laterales fijadas a la misma. La ramificación ocurre por la sustitución de un sustituyente, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, con un sustituyente o resto enlazado covalentemente, por ejemplo, un grupo alquilo. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la ramificación del poliisocianato y/o poliol puede aumentar el volumen libre dentro de la matriz polimérica, proporcionando de esta manera espacio para que se muevan las moléculas. Las moléculas pueden orientarse y girar en configuraciones y alineaciones que tienen estados energéticos favorables que pueden proporcionar buenas propiedades de impacto y/o un alto módulo de elasticidad para la matriz polimérica curada.

Como se muestra en las Figs. 1, 2 y 3, el Análisis Mecánico Dinámico (AMD) de coladas de poliuretano preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1, 2 y 40, respectivamente, para el módulo de pérdida como una función de la temperatura muestra una transición a baja temperatura a aproximadamente -70 °C. El análisis AMD se realizó en un intervalo de temperatura de -65 °F (-18 °C) a 350 °F (177 °C) en una atmósfera de nitrógeno de acuerdo con ASTM D 4065-01. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que esta transición a baja temperatura es debida a la movilidad torsional molecular a esa temperatura, y se cree que contribuye a la alta resistencia al impacto de estos polímeros.

Cuando un material viscoelástico se somete una vibración oscilatoria, parte de la energía se almacena en el polímero, que es proporcional al componente elástico del módulo  $G'$ , o módulo de almacenamiento, y parte de la energía se convierte en calor por fricción interna, o disipación viscosa de la energía, que se denomina como módulo de pérdida  $G''$ . El máximo del módulo de pérdida se denomina tan delta, que es el máximo de la fricción interna, amortiguación, o disipación de energía viscosa.

Los polímeros vítreos de alta transmitancia a la luz, raramente presentan alta resistencia al impacto. Los plásticos de policarbonato tales como LEXAN pueden mostrar una transición a baja temperatura similar, pero pueden tener menor resistencia al impacto y menor módulo de Young.

Las propiedades físicas de los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención se derivan de la estructura molecular y se determinó por la selección de bloques de construcción, por ejemplo, la selección de los reactantes, la proporción de los segmentos cristalino duro y amorfo blando, y las supra-estructuras moleculares provocadas por las interacciones atómicas entre las cadenas.

Los segmentos duros, es decir, la región cristalina o semi-cristalina del polímero de uretano, resultante de la reacción del isocianato y un prolongador de cadena, tal como un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono o un poliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 200 analizado en el presente documento. Generalmente, el segmento blando, es decir, la región amorfa y gomosa del polímero de uretano, es el resultado de la reacción del isocianato y un componente del esqueleto del polímero, por ejemplo un poliéster poliol (tal como un policarbonato poliol) o un poliéter poliol o dioles de cadena corta que no tienen formadas regiones cristalinas.

La contribución cualitativa de un poliol orgánico particular a cualquiera del segmento duro o blando cuando se mezcla y se hace reaccionar con otros componentes formadores de poliuretano puede determinarse fácilmente midiendo la microdureza de Fischer del poliuretano curado resultante de acuerdo con ISO 14577-1:2002.

En algunas realizaciones no limitantes, el contenido de segmento duro del poliuretano varía del 10 al 100 por cien en peso, o del 50 al 100 por cien en peso, o del 70 al 100 por cien en peso. El contenido de segmento duro es el porcentaje en peso de las uniones del segmento duro presentes en el polímero y puede calcularse determinando el número total de equivalentes, y a partir de esto el peso total de todos los reactantes, y dividiendo el peso total de uniones de segmento duro que puede obtenerse a partir de estos reactantes por el peso total de los propios reactantes. El siguiente ejemplo explicará adicionalmente el cálculo. En el Ejemplo I, la Formulación 1 que sigue, un artículo de poliuretano de acuerdo con la invención se preparó haciendo reaccionar 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano y un equivalente de 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W). El peso equivalente del 1,4-butanodiol es 45 g/eq., el peso equivalente del trimetilolpropano es 44,7 g/eq. (corregido para impurezas) y el peso equivalente del DESMODUR W es 131,2 g/eq. Por lo tanto, el peso real de los ingredientes usados es 31,54 partes en peso de 1,4-butanodiol, 13,2 partes en peso de trimetilolpropano y 131,2 partes en peso de DESMODUR W o un peso de reactante total de 175 partes en peso. Un equivalente de 1,4-butanodiol producirá un equivalente de unión de segmento duro, siendo la unión de segmento duro el dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W. El peso equivalente de una unión del dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W es 176 g/eq. de manera que el peso total de las uniones de segmento duro determinado multiplicando el peso equivalente del dímero de segmento duro por el número de equivalentes de 1,4-butanodiol sería de 123,2 g/eq. Por lo tanto, el peso total de la unión del dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W, 123,2, dividido por el peso total de los reactantes, 175,7, multiplicado por 100 para convertirlo en porcentajes daría un porcentaje en peso de unión de segmento duro del 70 por ciento en peso.

Tanto el Plexiglas como el acrílico estirado absorben una buena parte del agua de la atmósfera. En ensayos acelerados tales como QUV-B o empapado en agua a temperatura ambiente, sorprendentemente, los poliuretanos de acuerdo con la presente invención, incluyendo dioles de cadena corta, tales como butanodiol y pentanodiol, no absorbieron esencialmente nada de agua en los estudios de la velocidad de transmisión de vapor de agua y después de empaparlos en agua durante aproximadamente 24 horas. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que incluso aunque estos plásticos son muy polares, el enlace de hidrógeno en los dominios de segmento duro es suficientemente fuerte para bloquear la transmisión de vapor de agua y la captación de agua. En comparación, el acrílico estirado absorberá suficiente agua como para provocar un fuerte hinchamiento del plástico, hasta el punto de que se agrieta en plano, como las capas de una cebolla que se separan hasta que se deshace. La baja absorción de agua puede mitigar también cualquier degradación por hidrólisis de los grupos uretano en el polímero.

Como se usa en el presente documento, el término "equivalente" significa la masa en gramos de una sustancia que

reaccionará con un mol ( $6,022 \times 10^{23}$  electrones) de otra sustancia. Como se usa en el presente documento, "peso equivalente" es eficazmente igual a la cantidad de una sustancia en moles, dividido por la valencia o número de grupos funcionales reactivos de la sustancia.

5 Como se usa en el presente documento, el término "isocianato" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos uno o al menos dos grupos funcionales  $-N=C=O$  y/o al menos uno o al menos dos grupos  $-N=C=S$  (isotiocianato). Los isocianatos monofuncionales pueden usarse como terminadores de cadena o para proporcionar grupos terminales durante la polimerización. Como se usa en el presente documento, "poliisocianato" significa un isocianato que comprende al menos dos grupos funcionales  $-N=C=O$  y/o al menos dos grupos  $-N=C=S$  (isotiocianato), tales como diisocianatos o triisocianatos, así como dímeros y trímeros o biurets de los isocianatos analizados en el presente documento. Los isocianatos adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo, tal como un grupo funcional hidroxilo, tiol o amina. Los isocianatos útiles en la presente invención pueden ser ramificados o no ramificados. Como se ha analizado anteriormente, el uso de isocianatos ramificados puede ser deseable para aumentar el volumen libre dentro de la matriz polimérica para proporcionar espacio para que se muevan las moléculas.

15 Los isocianatos útiles en la presente invención incluyen isocianatos "modificados", "no modificados" y mezclas de "modificados" y "no modificados". Los isocianatos pueden tener grupos isocianato "libres", "bloqueados" o parcialmente bloqueados. El término "modificado" significa que los isocianatos mencionado anteriormente se cambian de una manera conocida para introducir grupos biuret, urea, carbodiimida, uretano o isocianurato o grupos de bloqueo. En algunas realizaciones no limitantes, el isocianato "modificado" se obtiene por procedimientos de cicloadición para producir dímeros y trímeros del isocianato, es decir, poliisocianatos. Los grupos isocianato libres son extremadamente reactivos. Para controlar la reactividad de los componentes que contiene el grupo isocianato, los grupos NCO pueden bloquearse con ciertos compuestos orgánicos seleccionados que hacen al grupo isocianato inerte para los compuestos con hidrógeno reactivo a temperatura ambiente. Cuando se calienta a temperaturas elevadas, por ejemplo, que varían de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , los isocianatos bloqueados liberan el agente de bloqueo y reaccionan de la misma manera que el isocianato original no bloqueado o libre.

Generalmente, los compuestos usados para bloquear isocianatos son compuestos orgánicos que tienen átomos de hidrógenos activos, por ejemplo, alcoholes volátiles, épsilon-caprolactama o compuestos de cetoxima. Los ejemplos no limitantes de compuestos de bloqueo adecuados incluyen fenol, cresol, nonilfenol, épsilon-caprolactama y metil etil cetoxima.

30 Como se usa en el presente documento, el NCO en la relación  $NCO:OH$  representa el isocianato libre de los materiales que contienen isocianato libre, y de materiales que contienen isocianato bloqueado o parcialmente bloqueado después de la liberación del agente de bloqueo. En algunos casos, no es posible retirar todo el agente de bloqueo. En esas situaciones, se usará mayor cantidad del material que contiene isocianato bloqueado para alcanzar el nivel de NCO libre deseado.

35 El peso molecular del isocianato y el isotiocianato puede variar ampliamente. En realizaciones alternativas no limitantes, el peso molecular promedio en número (Mn) de cada uno puede ser de al menos 100 gramos/mol, o al menos 150 gramos/mol, o menor de 15.000 gramos/mol, o menor de 5.000 gramos/mol. El peso molecular promedio en número puede determinarse usando procedimientos conocidos, tales como por cromatografía de permeación en gel (CPG) usando patrones de poliestireno.

40 Los ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, dímeros y trímeros de los mismos y mezclas de los mismos. Los isocianatos cicloalifáticos útiles incluyen aquellos en los que uno o más de los grupos isocianato están fijados directamente al anillo cicloalifático y los isocianatos cicloalifático en los que uno o más de los grupos isocianato no están fijados directamente al anillo cicloalifático. Los isocianatos aromáticos útiles incluyen aquellos en los que uno o más de los grupos isocianato están fijados directamente al anillo aromático, y los isocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están fijados directamente al anillo aromático. Los isocianatos heterocíclicos útiles incluyen aquellos en los que uno o más de los grupos isocianato están fijados directamente al anillo heterocíclico y los isocianatos heterocíclicos en los que uno o más de los grupos isocianato no están fijados directamente al anillo heterocíclico.

50 Los diisocianatos cicloalifáticos son deseables para su uso en la presente invención porque no se ven afectados negativamente por la luz ultravioleta y pueden producir poliuretanos que tienen altos niveles de absorción de energía de impacto, que les hacen deseables como sustitutos para el vidrio y aplicaciones de vidrio de seguridad bicapa. Igualmente, los poliuretanos preparados con diisocianatos cicloalifáticos tampoco se ven afectados negativamente por las temperaturas de procesamiento convencionales. Cuando se usa un poliisocianato aromático, generalmente debe tenerse cuidado de seleccionar un material que no provoque que el poliuretano se coloree (por ejemplo, se amarillee).

En algunas realizaciones no limitantes, los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos pueden comprender de 6 a 100 átomos de carbono unidos en una cadena lineal o ciclada y que tiene dos grupos terminales isocianato reactivos.

Los ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos de cadena lineal, tales como

etilen diisocianato, trimetilen diisocianato, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), tetrametilen diisocianato, diisocianato de hexametileno, octametilen diisocianato, nonametilen diisocianato, decametilen diisocianato, 1,6,11-undecanotriisocianato, 1,3,6-hexametilen triisocianato, bis(isocianatoetil)-carbonato, bis(isocianatoetil)éter.

5 Otros ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos ramificados, tales como trimetilhexano diisocianato, trimetildiisocianato de hexametileno (TMDI), 2,2'-dimetilpentano diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano diisocianato, 2,4,4'-trimetildiisocianato de hexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil) octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, lisinadiisocianato metil éster y lisinatriisocianato metil éster.

10 Los ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen compuestos dinucleares enlazados mediante un grupo isopropilideno o un alquileo grupo de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano) o 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) (tal como DESMODUR W disponible en el mercado en Bayer Corp. de Pittsburgh, Pensilvania), 4,4'-isopropilideno-bis-(ciclohexil isocianato), 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), 4,4'-dicrolohexilmetano diisocianato, 3-isocianato metil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato (un isocianato ramificado conocido también como diisocianato de isofozona o IPDI) que está disponible en el mercado en Arco Chemical Co. de Newtown Square, Pensilvania y diisocianato de meta-tetrametilxilileno (un isocianato ramificado conocido también como 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno que está disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. de West Patterson, New Jersey con el nombre comercial (Meta) Isocianato Alifático TMXDI®) y mezclas de los mismos.

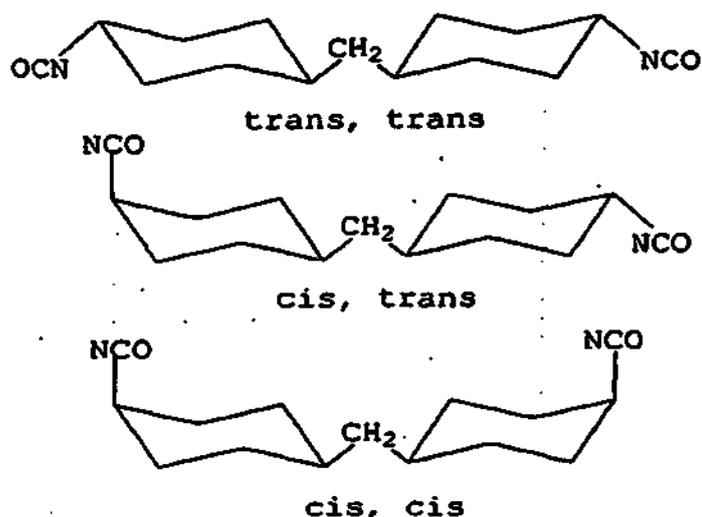
20 Otros diisocianatos cicloalifáticos dinucleares útiles incluyen aquellos formados a través de un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono inclusive, y que puede estar sustituido con nitro, cloro, alquilo, alcoxi y otros grupos que no son reactivos con los grupos hidroxilo (o hidrógenos activo) con la condición de que no estén situados de forma que haban no reactivo al grupo isocianato. También, pueden usarse diisocianatos aromáticos hidrogenados, tales como tolueno diisocianato hidrogenado. Pueden usarse también diisocianatos dinucleares en los que uno de los anillos está saturado y el otro insaturado, que se preparan hidrogenando parcialmente diisocianatos aromáticos tales como diisocianatos de difenil metano, diisocianato de difenil isopropilideno y diisocianato de difenileno.

25 Pueden usarse también mezclas de diisocianatos cicloalifáticos con diisocianatos alifáticos y/o diisocianatos aromáticos. Un ejemplo es 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) con mezclas de isómeros comerciales de diisocianato de tolueno o diisocianato de meta-fenileno.

30 Pueden usarse tioisocianatos correspondientes a los diisocianatos anteriores, así como compuestos mixtos que contienen tanto un isocianato como un grupo tioisocianato.

Los ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados pueden incluir, aunque sin limitación, DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno), DESMODUR N 3400 (60% dímero de diisocianato de hexametileno y 40% trímero de diisocianato de hexametileno), que están disponibles en el mercado en Bayer Corp.

35 En algunas realizaciones no limitantes, el isocianato puede incluir 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano) (conocido también como 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato)) y mezclas isoméricas de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "mezclas isoméricas" se refiere a una mezcla de los isómeros cis-cis, trans-trans, y cis-trans del isocianato. Los ejemplos no limitantes de mezclas isoméricas adecuadas para su uso en la presente invención pueden incluir el isómero trans-trans de 4,4'-metilenbis(ciclohexil isocianato), denominado en lo sucesivo en el presente documento como "PICM" (paraisocianato ciclohexilmetano), el isómero cis-trans de PICM, el isómero cis-cis de PICM, y mezclas de los mismos. A continuación se muestran tres isómeros adecuados de 4,4'-metilenbis (ciclohexil isocianato) (conocido también como 1,1'-metilenbis(4-isocianatociclohexano) para su uso en la presente invención.



En algunas realizaciones no limitantes, el PICM usado en la presente invención puede prepararse fosgenando la 4,4'-metileno-bis(ciclohexil amina) (PACM) por procedimientos bien conocidos en la técnica, tales como los procedimientos desvelados en las Patentes de Estados Unidos N° 2.644.007 y 2.680.127, que se incorporan en el presente documento por referencia. Las mezclas de isómeros de PACM, tras la fosgenación, pueden producir PICM en una fase líquida, una fase parcialmente líquida, o una fase sólida a temperatura ambiente. Las mezclas de isómeros de PACM pueden obtenerse por hidrogenación de metilendianilina y/o por cristalización fraccionada de mezclas de isómeros de PACM en presencia de agua y alcoholes tales como metanol y etanol.

En algunas realizaciones no limitantes, la mezcla isomérica puede comprender de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 100 por cien en peso del isómero trans, trans de 4,4'-metileno-bis(ciclohexil isocianato) (PICM), o de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 100 por cien en peso, o de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 100 por cien en peso, o de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 100 por cien en peso. En otras realizaciones no limitantes, el isocianato cicloalifático puede consistir esencialmente en el isómero trans, trans de 1,1'-metileno-bis-(4-isocianatociclohexano) (conocido también como 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato)), por ejemplo, al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso del isómero trans, trans de 1,1'-metileno-bis-(4-isocianatociclohexano), o al menos aproximadamente el 90 por ciento en peso del isómero trans, trans de 1,1'-metileno-bis-(4-isocianatociclohexano), o al menos aproximadamente el 95 por ciento en peso del isómero trans, trans de 1,1'-metileno-bis-(4-isocianatociclohexano) y, en otras realizaciones no limitantes, consiste en aproximadamente el 100 por cien en peso del isómero trans, trans de 1,1'-metileno-bis-(4-isocianatociclohexano).

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados para su uso en la presente invención incluyen poliisocianatos y poliisotiocianatos que tienen uniones del esqueleto estructural tales como uniones uretano (-NH-C(O)-O-), uniones tiouretano (-NH-C(O)-S-), uniones tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), uniones ditiouretano (-NH-C(S)-S-), uniones poliamida, y combinaciones de las mismas.

Otros ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuado incluyen poliisocianatos y poliisotiocianatos etilénicamente insaturados; poliisocianatos y poliisotiocianatos alicíclicos; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están enlazados directamente al anillo aromático, por ejemplo,  $\alpha,\alpha'$ -xilileno diisocianato; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato están enlazados directamente al anillo aromático, por ejemplo, benceno diisocianato; poliisocianatos y poliisotiocianatos alifáticos que contienen uniones sulfuro; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos que contienen uniones sulfuro o disulfuro; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos que contienen uniones sulfona; poliisocianatos y poliisotiocianatos tipo éster sulfónico, por ejemplo, 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianato-fenol éster; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromático tipo amida sulfónica; poliisocianatos y poliisotiocianatos heterocíclico que contienen azufre, por ejemplo, tiofeno-2,5-diisocianato; derivados de isocianatos halogenados, alquilados, alcoxlados, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret; y productos de isocianatos dimerizados y trimerizados.

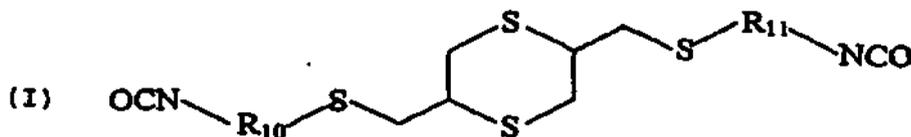
Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen buteno diisocianato y 1,3-butadieno-1,4-diisocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen diisocianato de isoforona, ciclohexano diisocianato, metilciclohexano diisocianato, bis(isocianatometil) ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,2,1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2,2,1]-

heptano.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos adecuado en los que los grupos isocianato no están enlazados directamente al anillo aromático incluyen  $\alpha,\alpha$ -xilen diisocianato, bis(isocianatoetil)benceno,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxilen diisocianatos, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenilo éter, bis(isocianatoetil) ftalato, mesitilen triisocianato y 2,5-di(isocianatometil)furano.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos adecuados que tienen grupos isocianato enlazados directamente al anillo aromático incluyen fenilen diisocianato, etilfenilen diisocianato, isopropilfenilen diisocianato, dimetilfenilen diisocianato, dietilfenilen diisocianato, diisopropilfenilen diisocianato, trimetilbenceno diisocianato, benceno diisocianato, benceno triisocianato, naftalen diisocianato, metilnaftalen diisocianato, bifenil diisocianato, orto- toluidina diisocianato, orto-tolilidina diisocianato, orto-tolileno diisocianato, 4,4-difenilmetano diisocianato, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, trifenilmetano triisocianato, polimérico 4,4'-difenilmetano diisocianato, naftaleno triisocianato, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaísocianato, difeniléter diisocianato, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenoglicol, benzofenona diisocianato, carbazol diisocianato, etilcarbazol diisocianato y diclorocarbazol diisocianato.

En algunas realizaciones no limitantes, pueden usarse isocianatos que contienen azufre de la siguiente fórmula general (I):



en la que  $R_{10}$  y  $R_{11}$  son cada uno independientemente alquilo  $C_1$  a  $C_3$ .

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos alifáticos adecuados que contienen uniones sulfuro incluyen tiodietil diisocianato, tiodipropil diisocianato, ditioldihexil diisocianato, dimetilsulfona diisocianato, ditioldimetil diisocianato, ditioldietil diisocianato, ditioldipropil diisocianato y dicitlohexilsulfuro-4,4'-diisocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos que contienen uniones sulfuro o disulfuro incluyen, aunque sin limitación, difenilsulfuro-2,4'-diisocianato, difenilsulfuro-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencilo tioéter, bis(4-isocianatometilbenceno)-sulfuro, difenildisulfuro-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenildisulfuro-4,4'-diisocianato y 4,4'-dimetoxidifenildisulfuro-3,3'-diisocianato.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos adecuados que contienen uniones sulfona incluyen difenilsulfona-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-3,3'-diisocianato, benzidinsulfona-4,4'-diisocianato, difenilmetanosulfona-4,4'-diisocianato, 4-metildifenilmetanosulfona-2,4'-diisocianato, 4,4'-dimetoxidifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencilsulfona, 4,4'-dimetildifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 4,4'-di-terc-butil-difenilsulfona-3,3'-diisocianato y 4,4'-diclorodifenilsulfona-3,3'-diisocianato.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos tipo amida sulfónica incluyen 4-metil-3-isocianato-benceno-sulfonilnilida-3'-metil-4'-isocianato, dibencenosulfonil-etilendiamina-4,4'-diisocianato, 4,4'-metoxibencenosulfonil-etilendiamina-3,3'-diisocianato y 4-metil-3-isocianato-benceno-sulfonilnilida-4-etil-3'-isocianato.

Los ejemplos no limitantes de isotiocianatos adecuados incluyen ciclohexano diisotiocianatos; isotiocianatos aromáticos en los que el grupo o grupos isotiocianato no están enlazados directamente al anillo aromático; isotiocianatos aromáticos en los que el grupo o grupos isotiocianato están enlazados directamente al anillo aromático; isotiocianatos heterocíclicos; carbonil poliisotiocianatos; poliisotiocianatos alifáticos que contienen uniones sulfuro; y mezclas de los mismos.

Otros ejemplos no limitantes de isotiocianatos adecuados incluyen poliisotiocianatos aromáticos en los que los grupos isotiocianato están enlazados directamente al anillo aromático, tales como fenileno diisotiocianato; poliisotiocianatos heterocíclicos, tales como 2,4,6-triisotiocianato-1,3,5-triazina y tiofeno-2,5-diisotiocianato; carbonil poliisotiocianatos; poliisotiocianatos alifáticos que contienen uniones sulfuro, tales como tiobis(3-isotiocianatopropano); poliisotiocianatos aromáticos que contienen átomos de azufre además de aquellos de los grupos isotiocianato; derivados de estos poliisotiocianatos halogenados, alquilados, alcoxlado, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret; y productos dimerizados y trimerizados de estos isotiocianatos.

Los ejemplos no limitantes de poliisotiocianatos alifáticos adecuados incluyen 1,2-diisotiocianatoetano, 1,3-diisotiocianatopropano, 1,4-diisotiocianatobutano y 1,6-diisotiocianatohexano. Los ejemplos no limitantes de poliisotiocianatos aromáticos que tienen grupos isotiocianato enlazados directamente al anillo aromático incluyen

1,2-diisotiocianatobenceno, 1,3-diisotiocianatobenceno, 1,4-diisotiocianatobenceno, 2,4-diisotiocianatotolueno, 2,5-diisotiocianato-m-xileno, 4,4'-diisotiocianato-1,1'-bifenilo, 1,1'-metilenbis(4-isotiocianatobenceno), 1,1'-metilenbis(4-isotiocianato-2-metilbenceno), 1,1'-metilenbis(4-isotiocianato-3-metilbenceno), 1,1'-(1,2-etano-diil)bis(4-isotiocianatobenceno), 4,4'-diisotiocianatobenzofenona, 4,4'-diisotiocianato-3,3'-dimetilbenzofenona, benzanilida-3,4'-diisotiocianato, difeniléter-4,4'-diisotiocianato y difenilamina-4,4'-diisotiocianato.

Los ejemplos no limitantes de carbonil isotiocianatos adecuados incluyen hexano-dioil diisotiocianato, nonanodioil diisotiocianato, diisotiocianato carbónico, 1,3-benzenodicarbonil diisotiocianato, 1,4-benzenodicarbonil diisotiocianato y (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarbonil diisotiocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisotiocianatos aromáticos adecuados que contienen átomos de azufre además de aquellos de los grupos isotiocianato, incluyen 1-isotiocianato-4-[(2-isotiocianato)sulfonil]benceno, tiobis(4-isotiocianatobenceno), sulfonilbis (4-isotiocianatobenceno), sulfonilbis (4-isotiocianatobenceno), ditiobis(4-isotiocianatobenceno), 4-isotiocianato-1-[(4-isotiocianatofenil)-sulfonil]-2-metoxibenceno, 4-metil-3-isotiocianatobenceno-sulfonil-4'-isotiocianato fenil éster y 4-metil-3-isotiocianatobenceno-sulfonil-anilida-3'-metil-4'-isotiocianato.

Otros ejemplos no limitantes de isocianatos que tienen grupos isocianato e isotiocianato incluyen materiales que tienen grupos alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos, y que opcionalmente pueden contener átomos de azufre además de aquellos de los grupos isotiocianato. Los ejemplos no limitantes de dichos materiales incluyen 1-isocianato-3-isotiocianatopropano, 1-isocianato-5-isotiocianatopentano, 1-isocianato-6-isotiocianatohexano, isocianatocarbonil isotiocianato, 1-isocianato-4-isotiocianatociclohexano, 1-isocianato-4-isotiocianatobenceno, 4-metil-3-isocianato-1-isotiocianatobenceno, 2-isocianato-4,6-diisotiocianato-1,3,5-triazina, 4-isocianato-4'-isotiocianato-difenilo sulfuro y 2-isocianato-2'-isotiocianatodietil disulfuro.

En algunas realizaciones no limitantes, el isocianato comprende al menos un triisocianato o al menos un trímero de poliisocianato. Los ejemplos no limitantes de tales isocianatos incluyen triisocianatos aromático tales como tris(4-isocianatofenil)metano (DESMODUR R), 1,3,5-tris(3-isocianato-4-metilfenil)-2,3,6-trioxohexahidro-1,3,5 triazina (DESMODUR IL); aductos de diisocianatos aromáticos tales como el aducto de 2,4-tolilén diisocianato (TDI, 2,4-diisocianatotolueno) y trimetilolpropano (DESMODUR I); y de triisocianatos alifáticos tales como *N*-isocianatohexilaminocarbonil-*N,N'*-bis(isocianatohexil)urea (DESMODUR N), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(6-isocianatohexil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR N3390), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexilmetil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR Z4370), y 4-(isocianatometil)-1,8-octano diisocianato. Los productos DESMODUR anteriores están disponibles en el mercado en Bayer Corp. Son también útiles el biuret de hexanodiisocianato, metano diisocianato polimérico, y diisocianato de isoforona polimérico. Los trímeros de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxileno.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliisocianato usado para preparar un prepolímero de poliuretano poliol como un precursor es un compuesto cicloalifático, tal como un compuesto dinuclear enlazado por un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono.

Los componentes de reacción para preparar el poliuretano también comprenden al menos un poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo. Como se ha analizado anteriormente, el poliol ramificado puede aumentar el volumen libre dentro de la matriz polimérica para proporcionar espacio para que las moléculas se muevan o giren cuando impactan.

Como se usa en el presente documento, el término "poliol" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos dos grupos hidroxilo (tal como dioles) o al menos tres grupos hidroxilo (tal como trioles), polioles de mayor funcionalidad y mezclas de los mismos. Los polioles adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo funcional isocianato.

Los ejemplos no limitantes de polioles adecuados incluyen polioles alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos, oligoméricos, y polimérico y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, tal como para elementos transparentes o ventanas expuestas a la luz del sol, pueden usarse polioles alifáticos o cicloalifáticos.

El número de átomos de carbono en el poliol descrito anteriormente para el Grupo A puede variar de 4 a 18, o de 4 a 12, o de 4 a 10, o de 4 a 8, o de 4 a 6 átomos de carbono. En algunas realizaciones no limitantes, uno o más átomos de carbono en el poliol pueden reemplazarse con uno o más heteroátomos, tales como N, S, o O.

Como se ha analizado anteriormente, el poliol ramificado útil como un producto de reacción para preparar el poliuretano tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo. Los ejemplos no limitantes de polioles trifuncionales, tetrafuncionales o superiores, adecuados para su uso como el poliol ramificado, incluyen alcanos polioles de cadena ramificada tales como glicerol o glicerina, tetrametilolmetano, trimetiloletano (por ejemplo 1,1,1-trimetiloletano), trimetilolpropano (TMP) (por ejemplo 1,1,1-trimetilolpropano), eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitano, derivados alcoxilados de los mismos (como se analiza más adelante) y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un cicloalcano poliol, tal como trimetilen bis(1,3,5-ciclohexanotriol).

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un aromático poliol, tal como trimetilen bis(1,3,5-bencenotriol).

- 5 Ejemplos no limitantes adicionales de polioles adecuado incluyen los polioles mencionados anteriormente que pueden ser derivados alcoxilados, tales como etoxilado, propoxilado y butoxilado. En realizaciones alternativas no limitantes, los siguientes polioles pueden estar alcoxilado con de 1 a 10 grupos alcoxi, glicerol, trimetiloletano, trimetilopropano, bencenotriol, ciclohexanotriol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, manitol, sorbitano, dipentaeritritol y tripentaeritritol. En realizaciones alternativas no limitantes, pueden usarse polioles alcoxilados, etoxilados y propoxilados y mezclas de los mismos solos o junto con polioles no alcoxilados, no etoxilados y no propoxilados que tienen al menos tres grupos hidroxilo y mezclas de los mismos. El número de grupos alcoxi puede ser de 1 a 10, o de 2 a 8 o cualquier número racional entre 1 y 10. En una realización no limitante, el grupo alcoxi puede ser etoxi y el número de grupos etoxi puede ser de 1 a 5 unidades. En otra realización no limitante, el poliol puede ser trimetilopropano que tiene hasta 2 grupos etoxi. Los ejemplos no limitantes de polioles alcoxilados adecuados incluyen trimetilopropano etoxilado, trimetilopropano propoxilado, trimetiloletano etoxilado, y mezclas de los mismos.
- 10
- 15 Pueden usarse mezclas de cualquiera de los polioles anteriores.

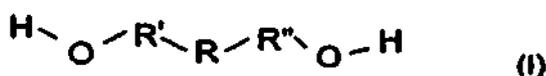
En algunas realizaciones, los poliuretanos de la presente invención pueden ser termoplásticos, por ejemplo aquellos poliuretanos que tienen un peso molecular por reticulación de al menos aproximadamente 6000 g/mol.

- 20 En algunas realizaciones no limitantes, el poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono puede tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 gramos/mol. En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede tener un peso molecular promedio en número de menos de 450 gramos/mol. En otras realizaciones no limitantes, el poliol puede tener un peso molecular promedio en número de menos de 200 gramos/mol.

- 25 Los componentes de reacción para preparar el poliuretano también comprenden de 0,1 a 0,9 equivalentes de al menos un diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, o de 2 a 14 átomos de carbono, o de 2 a 10 átomos de carbono, o de 2 a 6 átomos de carbono. En algunas realizaciones no limitantes, uno o más átomos de carbono en el diol pueden estar reemplazados con uno o más heteroátomos, tales como N, S, o O.

- 30 Los ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen alcano dioles de cadena lineal tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-etanodiol, propano dioles tales como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, butano dioles tales como 1,2- butanodiol, 1,3- butanodiol, y 1,4-butanodiol, pentano dioles tales como 1,5-pentanodiol, 1,3-pentanodiol y 2,4-pentanodiol, hexano dioles tales como 1,6-hexanodiol y 2,5-hexanodiol, heptano dioles tales como 2,4-heptanodiol, octano dioles tales como 1,8-octanodiol, nonano dioles tales como 1,9-nonanodiol, decano dioles tales como 1,10-decanodiol, dodecano dioles tales como 1,12-dodecanodiol, octadecanodiol tales como 1,18-octadecanodiol, sorbitol, manitol, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, el diol es un propano diol tal como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, o un butano diol tal como 1,2- butanodiol, 1,3-butanodiol, y 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones no limitantes, uno o más átomos de carbono en el poliol pueden estar reemplazados con uno o más heteroátomos, tales como N, S, o O, por ejemplo polioles sulfonados, tales como ditio-octano bis diol, tiidietanol tal como 2,2-tiidietanol, o 3,6-ditia-1,2-octanodiol.
- 35

Otros ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen aquellos representados por la siguiente fórmula:



- 40 en la que R representa un radical alquileo  $\text{C}_0$  a  $\text{C}_{18}$  divalente saturado, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, u oligomérico o mezclas de los mismos; un radical orgánico divalente  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{18}$  que contiene al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en azufre, oxígeno y silicio además de carbono y átomos de hidrógeno; un radical cicloalquileo  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{18}$  divalente saturado; o un radical heterocicloalquileo  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{18}$  divalente saturado; y  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  pueden estar presentes o ausentes y, si están presentes, cada uno representa independientemente un radical alquileo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$  divalente saturado, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, polimérico, u oligomérico o mezclas de los mismos.
- 45

- Otros ejemplos no limitantes de dioles adecuados incluyen alcano dioles de cadena ramificada, tales como propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentil glicol, 2-metil-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dibutil 1,3-propanodiol, polialquileo glicoles tales como polietilenglicoles, y mezclas de los mismos.
- 50

- En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un cicloalcano diol, tal como ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanoles (CHDM), tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclododecanodiol, 4,4'-isopropilideno-bisciclohexanol, hidroxipropilciclohexanol, ciclohexanodietanol, 1,2-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-bis (hidroxietil)-ciclohexano, 4,4'-isopropilideno-bisciclohexanol, bis (4-hidroxiciclohexanol)metano y mezclas de los mismos.
- 55

- 5 En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol aromático, tal como dihidroxibenceno, 1,4-bencenodimetanol, xileno glicol, alcohol hidroxibencílico y dihidroxitolueno; bisfenoles, tales como, 4,4'-isopropilidenedifenol, 4,4'-oxibisfenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-tiobisfenol, fenoltaleína, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-(1,2-etenodil)bisfenol y 4,4'-sulfonilbisfenol; bisfenoles halogenados, tales como 4,4'-isopropiliden bis (2,6-dibromofenol), 4,4'-isopropiliden bis(2,6-diclorofenol) y 4,4'-isopropiliden bis(2,3,5,6-tetraclorofenol); bisfenoles alcoxilados, que pueden tener, por ejemplo, grupos etoxi, propoxi,  $\alpha$ -butoxi y  $\beta$ -butoxi; y bisciclohexanoles, que pueden prepararse hidrogenando los bisfenoles correspondiente, tales como 4,4'-isopropiliden-bisciclohexanol, 4,4'-oxibisciclohexanol, 4,4'-tiobisciclohexanol y bis(4-hidroxiciclohexanol)metano, el producto de alcoxilación de 1 mol de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (es decir, bisfenol-A) y 2 moles de óxido de propileno, tereftalatos hidroxialquilos tales como meta o para bis(2-hidroxietyl) tereftalato, bis(hidroxietyl) hidroquinona y mezclas de los mismos.
- 10 En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol heterocíclico, por ejemplo una dihidroxi piperidina tal como 1,4-bis(hidroxietyl)piperazina.
- 15 En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol de una amida o alcanol amida (tal como etanodiamida (oxamida)), por ejemplo N,N',bis(2-hidroxietyl)oxamida.
- En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol de un propionato, tal como 2,2-dimetil-3-hidroxi-propil-2,2-dimetil-3-hidroxi-propionato.
- En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol de una hidantoína, tal como bishidroxi-propil hidantoína.
- 20 En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol de un ftalato, tal como meta o para bis(2-hidroxietyl) tereftalato.
- En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol de una hidroquinona, tal como una dihidroxietylhidroquinona.
- 25 En algunas realizaciones no limitantes, el diol puede ser un diol de un isocianurato, tal como dihidroxietyl isocianurato.
- En algunas realizaciones no limitantes, el diol para su uso en la presente invención puede ser un material que contiene SH, tal como politioles que tienen al menos tres grupos tiol y de 4 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de politioles adecuados pueden incluir, aunque sin limitación, politioles alifáticos, politioles cicloalifáticos, politioles aromáticos, politioles heterocíclicos, politioles poliméricos, politioles oligoméricos y mezclas de los mismos.
- 30 El material que contiene hidrógeno activo que contiene azufre puede tener uniones incluyendo, aunque sin limitación, uniones éter (-O-), uniones sulfuro (-S-), uniones polisulfuro (-S<sub>x</sub>-, en la que x es al menos 2, o de 2 a 4) y combinaciones de tales uniones. Como se usa en el presente documento, los términos "tiol," "grupo tiol", "mercapto" o "grupo mercapto" se refieren a un grupo -SH que es capaz de formar una unión tiouretano, (es decir, -NH-C(O)-S-) con un grupo isocianato o una unión ditiouretano (es decir, -NH-C(S)-S-) con un grupo isotiocianato.
- 35 En algunas realizaciones no limitantes, los componentes del poliuretano están esencialmente libres de materiales que contienen SH, es decir, comprenden menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso de materiales que contienen SH, en otras realizaciones no limitantes comprenden menos de aproximadamente el 2 por ciento en peso de materiales que contienen SH, y en otras realizaciones no limitantes están libres de materiales que contienen SH.
- 40 En algunas realizaciones no limitantes, el diol que tiene de 4 a 18 átomos de carbono puede tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 200 a aproximadamente 10.000 gramos/mol, o menos de aproximadamente 500 gramos/mol, o menos de aproximadamente 200 gramos/mol.
- Pueden usarse mezclas de cualquiera de los dioles anteriores.
- 45 En algunas realizaciones no limitantes, los componentes de reacción para preparar el poliuretano del Grupo A pueden comprender adicionalmente uno o más trioles no ramificados y/o uno o más polioles no ramificados de mayor funcionalidad.
- Los ejemplos no limitantes de trioles no ramificados y polioles no ramificados de mayor funcionalidad adecuados incluyen polioles alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos, oligoméricos, y poliméricos y mezclas de los mismos.
- 50 En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un cicloalcanol poliol, tal como ciclohexanotriol (por ejemplo 1,3,5-ciclohexanotriol).
- En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un poliol aromático, tal como bencenotriol (por ejemplo 1,2,3-bencenotriol, 1,2,4-bencenotriol, y 1,3,5-bencenotriol) y fenoltaleína.
- En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede ser un poliol de un isocianurato, tal como tris hidroxietyl

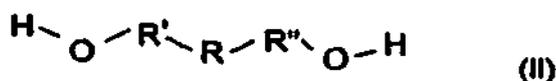
isocianurato.

En algunas realizaciones no limitantes, los componentes de reacción para preparar el poliuretano del Grupo A pueden comprender adicionalmente uno o más polioles ramificados o no ramificados (dioles, trioles, y/o polioles de mayor funcionalidad) que tienen más de 18 átomos de carbono.

- 5 Los ejemplos no limitantes de polioles que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen polioles alifáticos de cadena lineal o ramificada, ciclopolioles alifáticos; ciclopolioles alifáticos, polioles aromáticos, polioles heterocíclicos, polioles oligoméricos, polioles poliméricos y mezclas de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de polioles alifáticos de cadena lineal o ramificada que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen 1,18-icosanodiol y 1,24-tetracosanodiol.

- 10 Otros ejemplos no limitantes de polioles que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen aquellos representados por la siguiente fórmula:



- 15 en la que R representa un radical alquileo  $\text{C}_0$  a  $\text{C}_{30}$  divalente saturado, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, u oligomérico o mezclas de los mismos; un radical orgánico divalente  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{30}$  que contiene al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en azufre, oxígeno y silicio además de carbono y átomos de hidrógeno; un radical cicloalquileo  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{30}$  divalente saturado; o un radical heterocicloalquileo  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{30}$  divalente saturado; y  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  pueden estar presentes o ausentes y, si están presentes, cada uno representa independientemente un radical alquileo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$  divalente saturado, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, polimérico, u oligomérico o mezclas de los mismos.

- 20 Los ejemplos no limitantes de ciclopolioles alifáticos que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen bisciclohexanoles que tienen más de 18 átomos de carbono, que puede prepararse hidrogenando los bisfenoles correspondientes.

- 25 Los ejemplos no limitantes de polioles aromáticos que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen bisfenoles, bisfenoles alcoxilados, tales como 4,4'-isopropilidenedifenol alcoxilado que puede tener de 3 a 70 grupos alcoxi, y

Otros ejemplos no limitantes de polioles oligoméricos o poliméricos que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen polialquilen glicoles superiores tales como polietilenglicoles que tienen pesos moleculares promedio en número que varían de aproximadamente 200 gramos/mol a aproximadamente 2.000 gramos/mol, y mezclas de los mismos.

- 30 En algunas realizaciones no limitantes, el poliol para su uso en la presente invención puede ser un material que contiene SH, tal como politioles que tienen al menos dos grupos tiol o al menos tres grupos tiol y al menos 18 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de politioles adecuados pueden incluir, aunque sin limitación, politioles alifáticos, politioles cicloalifáticos, politioles aromáticos, politioles heterocíclicos, politioles poliméricos, politioles oligoméricos y mezclas de los mismos. El material que contiene hidrógeno activo que contiene azufre puede tener uniones incluyendo, aunque sin limitación, uniones éter (-O-), uniones sulfuro (-S-), uniones polisulfuro (-S<sub>x</sub>-), en la que x es al menos 2, o de 2 a 4) y combinaciones de tales uniones. Como se usa en el presente documento, los términos "tiol," "grupo tiol", "mercapto" o "grupo mercapto" se refieren a un grupo -SH que es capaz de formar una unión tiuretano, (es decir, -NH-C(O)-S-) con un grupo isocianato o una unión ditioruetano (es decir, -NH-C(S)-S-) con un grupo isotiocianato.

- 40 En algunas realizaciones no limitantes, los componentes del poliuretano están esencialmente libres de materiales que contienen SH, por ejemplo, contienen menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso de materiales que contienen SH, en otras realizaciones no limitantes contienen menos de aproximadamente el 2 por ciento en peso de materiales que contienen SH, y en otras realizaciones no limitantes están libres de materiales que contienen SH.

- 45 En algunas realizaciones no limitantes, el poliol que tiene al menos 18 átomos de carbono puede tener un peso molecular promedio en número de 200 a 5.000 gramos/mol, o de 200 a 4.000 gramos/mol, o al menos 200 gramos/mol, o al menos 400 gramos/mol, o al menos 1000 gramos/mol, o al menos 2000 gramos/mol. En algunas realizaciones no limitantes, el poliol puede tener un peso molecular promedio en número de menos de 5.000 gramos/mol, o menor de 4.000 gramos/mol, o menor de 3.000 gramos/mol, o menor de 2.000 gramos/mol, o menor de 1.000 gramos/mol, o menor de 500 gramos/mol.

- 50 Pueden usarse mezclas de cualquiera de los polioles anteriores. Por ejemplo, el poliol puede comprender trimetilolpropano y el diol puede comprender butanodiol y/o pentanodiol.

Como se ha analizado anteriormente, la cantidad de diol usada para formar el poliuretano es de 0,1 a 0,9 equivalentes. En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de diol usada para formar el poliuretano es de 0,3 a

0,9 equivalentes. En otras realizaciones no limitantes, la cantidad de diol usada para formar el poliuretano es de aproximadamente 0,3 equivalentes.

Los ejemplos no limitantes de policarbonato polioles incluyen policarbonato dioles alifáticos, por ejemplo aquellos basados en alquilenos glicoles, éter glicoles, glicoles alicíclicos o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los grupos alquilenos para preparar el policarbonato polioliol pueden comprender de 5 a 10 átomos de carbono y puede ser de cadena lineal, cicloalquilenos o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de tales grupos alquilenos incluyen hexileno, octileno, decileno, ciclohexileno y ciclohexildimetileno. Los policarbonato polioles adecuados pueden prepararse, en ejemplos no limitantes, haciendo reaccionar un alquilen glicol terminado en hidroxilo con un dialquilo carbonato, tal como metil, etil, n-propil o n-butil carbonato, o un diaril carbonato, tal como difenil o dinaftil carbonato, o haciendo reaccionar un alquilen diol terminado en hidroxilo con fosgeno o bisclooroformiato, de una manera bien conocida por los especialistas en la técnica. Los ejemplos no limitantes de tales policarbonato polioles incluyen aquellos disponibles en el mercado como Ravecarb™ 107 de Enichem S.p.A. (Polimeri Europa) de Italia y polihexileno carbonato dioles, con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1000, tales como el policarbonato diol KM10-1733 preparado a partir de hexanodiol, disponible en Stahl. Ejemplos de otros policarbonato polioles adecuados que están disponibles en el mercado incluyen KM10-1122, KM10-1667 (preparados a partir una mezcla al 50/50 por ciento en peso de ciclohexano dimetanol y hexanodiol) (disponible en el mercado en Stahl U.S.A. Inc. de Peabody, Massachusetts) y DESMOPHEN 2020E (disponible en el mercado en Bayer Corp).

El policarbonato polioliol puede producirse haciendo reaccionar un diol, tal como se ha descrito en el presente documento, y un dialquilo carbonato, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.160.853. El policarbonato polioliol puede incluir polihexametileno carbonato tal como HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-[O-C(O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>-OH, en la que n es un número entero de 4 a 24, o de 4 a 10, o de 5 a 7.

Como se ha analizado anteriormente, los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliéter polioliol. Como se usa en el presente documento, "esencialmente libre de poliéter polioliol" significa que los componentes del producto de reacción comprenden menos del 10 por ciento en peso de poliéter polioliol, o menos del 5 por ciento en peso de poliéter polioliol, o menos del 2 por ciento en peso de poliéter polioliol o está libre de poliéter polioliol.

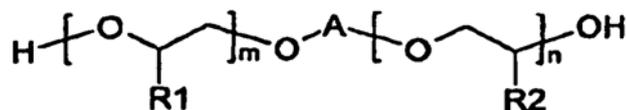
Los ejemplos no limitantes de poliéter polioles incluyen poli(oxialquilenos) polioles o polioles polialcoxilados. Los poli(oxialquilenos) polioles pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos. En una realización no limitante, un poli(oxialquilenos) polioliol puede prepararse condensando un óxido de alquilenos, o una mezcla de óxidos de alquilenos, usando adición catalizada por ácidos o bases con un iniciador polihídrico o una mezcla de iniciadores polihídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, y sorbitol. Pueden usarse también mezclas compatibles de poliéter polioles. Como se usa en el presente documento, "compatible" significa que dos o más materiales son mutuamente solubles en el otro, de manera que forman esencialmente una sola fase. Los ejemplos no limitantes de óxidos de alquilenos pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxido de aralquilenos, tal como óxido de estireno, mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. En algunas realizaciones no limitantes, los polioxi(oxialquilenos) polioles pueden prepararse con mezclas de óxido de alquilenos usando oxialquilación aleatoria o por etapas. Los ejemplos no limitantes de tales poli(oxialquilenos) polioles incluyen polioxi(oxialquilenos) polioles, tales como polietilenglicol, y polioxi(oxialquilenos) polioles, tales como polipropilenglicol.

Otros poliéter polioles incluyen polímeros de bloques tales como aquellos que tienen bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y/o de óxido de etileno-óxido de butileno. En algunas realizaciones no limitantes, el poliéter polioliol comprende un copolímero de bloques de la siguiente fórmula:



en la que R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> pueden representar, cada uno independientemente, hidrógeno o metilo; y a, b, y c pueden seleccionarse, cada uno independientemente, entre un número entero de 0 a 300, seleccionándose a, b y c de manera que el peso molecular promedio en número del polioliol es menor de aproximadamente 32.000 gramos/mol, o menor de aproximadamente 10.000 gramos/mol, según se determina por CPG. En otras realizaciones no limitantes cada uno de a, b, y c puede ser independientemente un número entero de 1 a 300. En otras realizaciones no limitantes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, y R<sub>6</sub> pueden ser hidrógeno, y cada R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> puede seleccionarse independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> sean diferentes entre sí. En otras realizaciones no limitantes, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser hidrógeno, y cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> puede seleccionarse independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> sean diferentes entre sí, y cada R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> puede seleccionarse independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> sean diferentes entre sí.

En algunas realizaciones no limitantes, los polioles polialcoxilados pueden estar representados por la siguiente fórmula general:



Fórmula (I')

en la que cada  $m$  y  $n$  puede ser un número entero positivo, siendo la suma de  $m$  y  $n$  de 5 a 70; cada  $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno, metilo o etilo; y  $A$  es un grupo de unión divalente tal como un alquileo de cadena lineal o ramificada que puede contener de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno, y fenileno sustituido con alquilo  $C_1$  a  $C_8$ . Los valores de  $m$  y  $n$ , junto con el grupo de unión divalente seleccionado, pueden determinar el peso molecular del poliol. Los polioles polialcoxilados pueden prepararse por procedimientos que son conocidos en la técnica. En una realización no limitante, un poliol tal como 4,4'-isopropilidenedifenol puede hacerse reaccionar con un material que contiene oxirano tal como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, para formar lo que comúnmente se denomina poliol etoxilado, propoxilado o butoxilado que tiene funcionalidad hidroxilo. Los ejemplos no limitantes de polioles adecuados para su uso en preparación de polioles polialcoxilados pueden incluir aquellos polioles descritos en la Patente de Estados Unidos N° 6.187.444 B1 en la columna 10, líneas 1-20, incorporada en el presente documento por referencia.

En algunas realizaciones no limitantes, le poliéter poliol puede ser un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tipo PLURONIC, tal como PLURONIC R y PLURONIC L62D, y/o copolímeros de bloques tetrafuncionales basados en óxido de etileno y óxido de propileno tipo TETRONIC, tales como TETRONIC R, que están disponibles en el mercado en BASE Corp. de Parsippany, New Jersey.

Como se usa en el presente documento, la expresión "poliéter polioles" puede incluir también poli(oxitetrametilen) dioles preparados mediante la polimerización de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores de ácido de Lewis tales como, aunque sin limitación, trifluoruro de boro, cloruro de estaño (IV) y cloruro de sulfonilo.

En algunas realizaciones no limitantes de los poliuretanos los productos de reacción pueden comprender adicionalmente uno o más de los siguientes: poliuretano polioles, (met)acrilamidas, hidroximet)acrilamidas, alcoholes polivinílicos, polímeros que contienen (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo, polímeros que contienen alcoholes alílicos, poliésteramidas y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la polimerización con acrilamidas pueden formar unas redes interpenetrantes que tienen alta transparencia, buena resistencia al impacto, y alto módulo de Young.

Los ejemplos no limitantes de poliuretano polioles adecuados incluyen el producto de reacción de un exceso de poliisocianato y un poliol ramificado o de cadena lineal. La relación de equivalentes de poliisocianato a poliol puede variar de 1,0:0,05 a 1,0,3, o 1,0:0,7. La cantidad de poliuretano polioles usada puede variar del 1 al 90 por ciento en peso, del 5 al 70 por ciento en peso, o del 20 al 50 por ciento en peso en una base de peso total de los componentes.

Los ejemplos no limitantes de acrilamidas adecuadas incluyen acrilamida, metacrilamida y dimetilacrilamida. La acrilamida puede añadirse con todos los demás componentes de la reacción, o puede disolverse en el diol y después mezclarse con los otros componentes de reacción. La cantidad de acrilamida usada puede variar del 5 al 70 por ciento en peso, del 10 al 50 por ciento en peso, o del 10 al 30 por ciento en peso en una base de peso total de los componentes.

Los ejemplos no limitantes de alcoholes polivinílicos adecuados incluyen alcohol polivinílico. La cantidad de alcohol polivinílico usada puede variar de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 90 por ciento en peso, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70 por ciento en peso, o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 40 por ciento en peso en una base de peso total de los componentes.

Los ejemplos no limitantes de polímeros que contienen (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen hidroxipropilacrilato; hidroxietilacrilato; hidroxipropilmetacrilato; hidroxietilmetacrilato; y copolímeros de (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo con acrilamidas, cianoetil(met)acrilatos, metilmetacrilatos, metacrilatos, etacrilatos; propilacrilatos y vinilpirrolidiona. La cantidad de (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo usada puede variar del 10 al 90 por ciento en peso, del 10 al 70 por ciento en peso, o del 10 al 30 por ciento en peso en una base de peso total de los componentes.

Los ejemplos no limitantes de polímeros que contienen alcoholes alílicos adecuados incluyen bis(alilcarbonato) de dietilenglicol, aliloxitrimetilsilano, y dialilcarbonato. La cantidad de alcoholes alílicos usada puede variar del 5 al 70 por ciento en peso, del 10 al 50 por ciento en peso, o del 10 al 30 por ciento en peso.

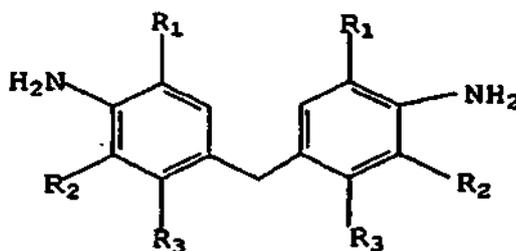
Los ejemplos no limitantes de poliésteramidas adecuadas incluyen polímeros de esteramida obtenidos por la reacción de bis-oxamidodiolos tales como  $N,N'$ -bis(omega-hidroxi)alquileo)oxamida con un ácido dicarboxílico o diéster, tal como dietil oxalato, dietil succinatos, dietil suberato, o dimetil tereftalato. La cantidad de poliésteramidas usada puede variar del 10 al 80 por ciento en peso; del 20 al 60 por ciento en peso, o del 30 al 50 por ciento en peso.

en una base de peso total de los componentes.

En algunas realizaciones no limitantes de los poliuretanos, los productos de reacción pueden comprender adicionalmente uno o más agentes de curado de amina. El agente de curado de amina, si está presente, puede actuar como un catalizador en la reacción de polimerización, incorporarse en el polimerizado resultante y puede formar poli(ureauretanos). La cantidad de agente de curado de amina usada puede variar de 0,05 a 0,9 equivalentes, de 0,1 a 0,7 equivalentes, o de 0,3 a 0,5 equivalentes.

Los ejemplos no limitantes de tales agentes de curado de amina incluyen poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y mezclas de las mismas. En algunas realizaciones no limitantes, el agente de curado de amina puede tener al menos dos grupos funcionales seleccionados entre amina primaria (-NH<sub>2</sub>), amina secundaria (-NH-) y combinaciones de las mismas. En algunas realizaciones no limitantes, el agente de curado de amina puede tener al menos dos grupos amina primaria. En algunas realizaciones no limitantes, los grupos amino son todos grupos primarios.

Los ejemplos de tales agentes de curado de amina incluyen compuestos que tienen la siguiente fórmula:

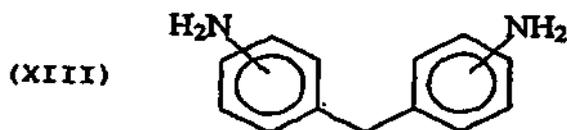


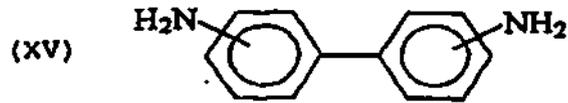
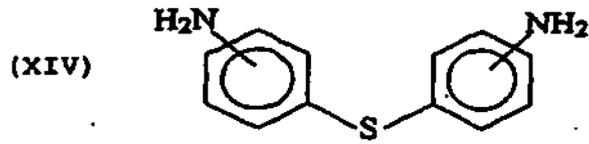
en la que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona independientemente entre grupos metilo, etilo, propilo, y isopropilo, y R<sub>3</sub> se selecciona entre hidrógeno y cloro, tal como los siguientes compuestos fabricados por Lonza Ltd. (Basel, Suiza): LONZA-CURE® M-DIPA, en el que R<sub>1</sub>=C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>; R<sub>2</sub>=C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>; R<sub>3</sub>=H; LONZACURE® M-AMD, en el que R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub>=H; LONZACURE® M-MEA, en el que R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub>=H; LONZACURE® M-DEA, en el que R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>; R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub>=H; LONZACURE® M-MIPA, en el que R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>; R<sub>3</sub>=H; y LONZACURE® M-CDEA, en el que R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>; R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub>=Cl, cada uno de los cuales está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA.

Tales agentes de curado de amina pueden incluir un agente de curado de diamina tal como 4,4'-metileno-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina), (LONZACURE® M-CDEA); 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno y mezclas de los mismos (colectivamente "dietiltoluenodiamina" o "DETDA"), que está disponible en el mercado en Albermarle Corporation con el nombre comercial ETHACURE 100; dimetil-toluenodiamina (DMTDA) (disponibles en el mercado como ETHACURE 300): la versión de color estabilizado de ETHACURE 100 (es decir, una formulación que contiene un aditivo para reducir el color amarillo), que está disponible con el nombre ETHACURE 100S; 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina) (disponible en el mercado en Kingyorker Chemicals con el nombre comercial MOCA). DETDA puede ser un líquido a temperatura ambiente con una viscosidad de 156 centipoise (cp) a 25 °C. DETDA puede ser isomérico, siendo la cantidad del isómero 2,4 del 75 al 81 por ciento, mientras que la cantidad del isómero 2,6 puede ser del 18 al 24 por ciento.

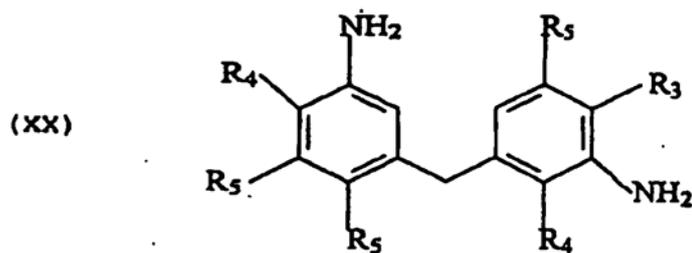
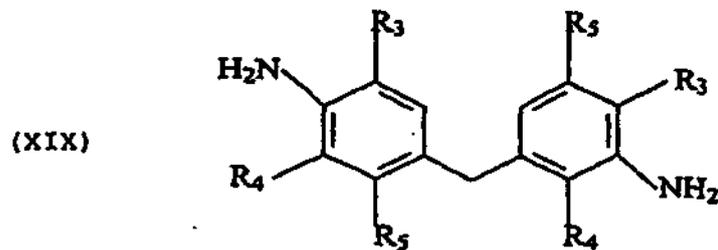
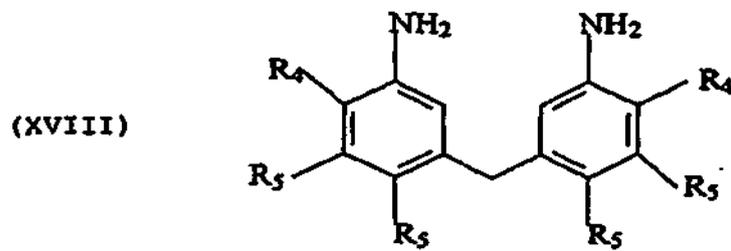
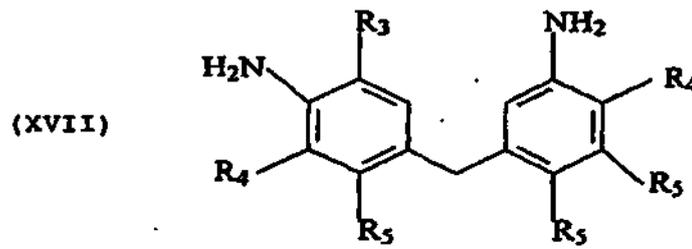
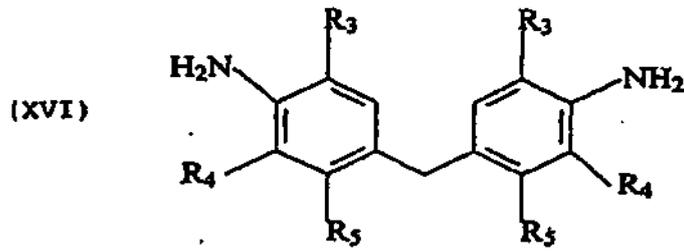
Otros ejemplos no limitantes de agentes de curado de amina incluyen etilendiaminas, tales como etilendiamina (EDA), dietilentriammina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina sustituida, piperidina, piperidina sustituida, dietilendiamina (DEDA), y 2-amino-1-etilpiperazina. En algunas realizaciones no limitantes, el agente de curado de amina puede seleccionarse entre uno o más isómeros de dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> toluenodiamina, tal como 3,5-dimetil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, 3,6-diisopropil-2,4-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluenodiamina, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, el agente de curado de amina puede ser metileno dianilina o trimetilenglicol di(para-aminobenzoato).

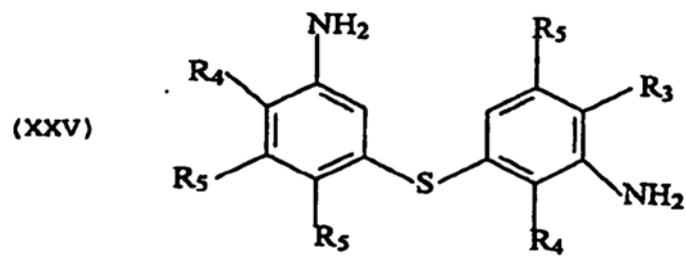
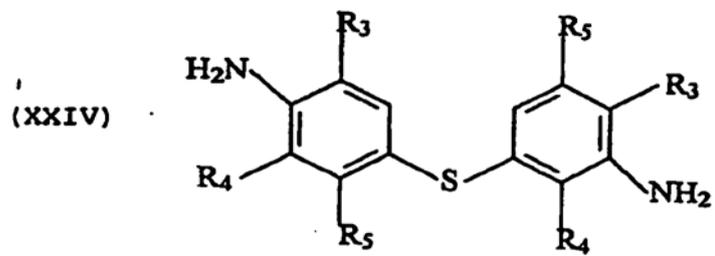
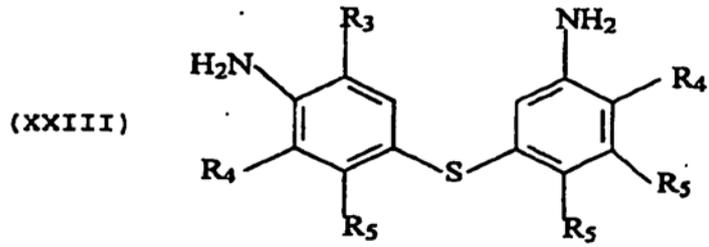
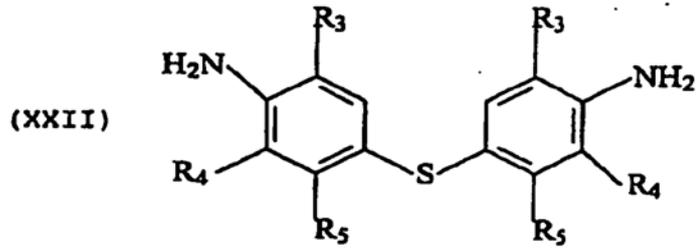
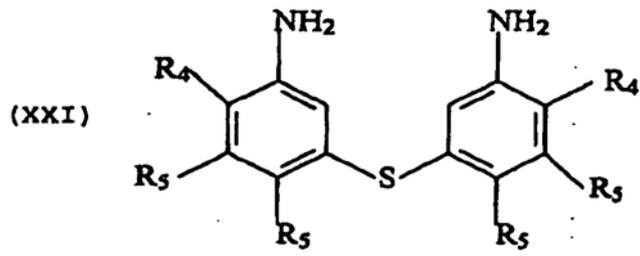
Otros ejemplos no limitantes de agentes de curado de amina incluyen compuestos de las siguientes estructuras generales (XIII-XV):

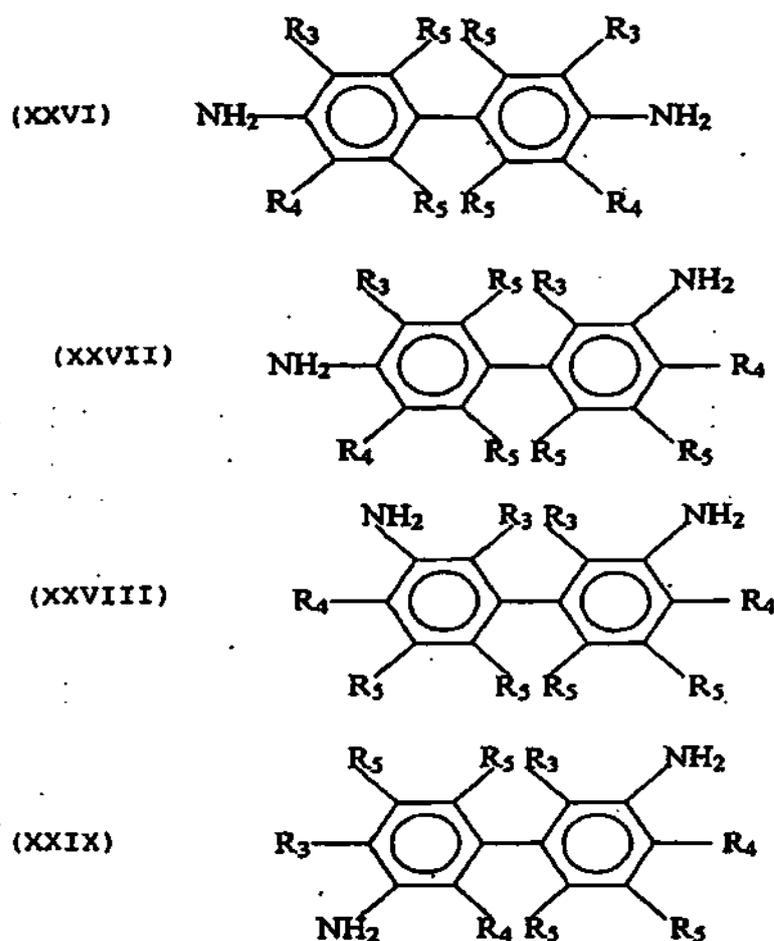




5 Otros ejemplos no limitantes de agentes de curado de amina incluyen uno o más metilen bis anilinas representadas por las fórmulas generales XVI-XX; una o más sulfuros de anilina representados por las fórmulas generales XXI-XXV, y/o una o más bianilinas representadas por las fórmulas generales XXVI-XXIX,

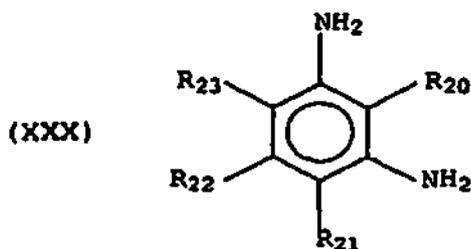






en las que cada  $R_3$  y  $R_4$  es independientemente alquilo  $C_1$ - $C_3$ , y  $R_5$  se selecciona entre hidrógeno y halógeno, tal como cloro o bromo. La diamina representada por la fórmula general XV puede describirse, en general, como una 4,4'-metilen-bis(dialquilanilina). Los ejemplos no limitantes adecuados de diaminas que pueden estar representadas por la fórmula general XV incluyen, aunque sin limitación, 4,4'-metilen-bis(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metilen-bis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilen-bis(2-etil-6-metilanilina), 4,4'-metilen-bis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metilen-bis(2-isopropil-6-metilanilina) y 4,4'-metilen-bis(2,6-dietil-3-cloroanilina).

El agente de curado de amina incluye compuestos representados por la siguiente estructura general (XXX):



en la que cada uno de  $R_{20}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ , y  $R_{23}$  se selecciona independientemente entre H, alquilo  $C_1$ - $C_3$ ,  $CH_3$ -S- y halógeno, tal como cloro o bromo. El agente de curado de amina representado por la fórmula general XXX puede incluir dietil tolueno diamina (DETDA) en la que  $R_{23}$  es metilo, cada uno de  $R_{20}$  y  $R_{21}$  es etilo y  $R_{22}$  es hidrógeno. También, el agente de curado de amina puede incluir 4,4'-metilendianilina.

En una realización en la que es deseable producir un poli(ureauretano) que tenga poco color, el agente de curado de amina puede seleccionarse de manera que tenga relativamente poco color y/o pueda fabricarse y/o almacenarse de una manera que evite que la amina desarrolle en color (por ejemplo, amarillo).

En algunas realizaciones no limitantes de los poliuretanos, los productos de reacción pueden estar esencialmente libres de agente de curado de amina. Como se usa en el presente documento, "esencialmente libre de agente de curado de amina" significa que los componentes del producto de reacción comprenden menos del 10 por ciento en

peso de agente de curado de amina, o menos del 5 por ciento en peso de agente de curado de amina, o menos del 2 por ciento en peso de agente de curado de amina o, en otras realizaciones no limitantes, están libres de agente de curado de amina.

5 En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona poliuretanos F que comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden: (a) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato; (b) de 0,3 a 1 equivalentes de al menos un poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo; (c) de 0,01 a 0,3 equivalentes de al menos un policarbonato diol; y (d) de 0,1 a 0,9 equivalentes de al menos un diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, en el que los componentes del producto de  
10 reacción están esencialmente libres de poliéter poliol y en el que los componentes de reacción se mantienen a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos 10 minutos. El diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono es químicamente diferente del policarbonato diol, por ejemplo, el diol tiene al menos un átomo diferente o una disposición de átomos diferente en comparación con el policarbonato diol.

Ejemplos no limitantes adecuados de poliisocianatos, polioles ramificados que tienen de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo, policarbonato dioles y diol que tienen de 2 a 18 átomos de carbono para su uso como  
15 productos de reacción para preparar los poliuretanos se han analizado con detalle anteriormente.

En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de poliol ramificado usada para formar el poliuretano puede variar de 0,3 a 0,98 equivalentes, o de 0,5 a 0,98 equivalentes, o de 0,9 a 0,98 equivalentes.

En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de policarbonato diol usada para formar el poliuretano puede variar de 0,01 a 0,1 equivalentes, o de 0,05 a 0,1 equivalentes, o aproximadamente 0,1 equivalentes.

20 En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de diol usada para formar el poliuretano puede variar de 0,01 a 0,1 equivalentes, o de aproximadamente a 0,1 equivalentes, o aproximadamente 0,1 equivalentes.

Los poliuretanos están esencialmente libres de poliéter poliol, habiéndose descrito anteriormente los tipos y cantidades de poliéter poliol.

25 En algunas realizaciones no limitantes de los poliuretanos los productos de reacción pueden comprender adicionalmente uno o más de los siguientes: poliuretano polioles, acrilamidas, alcoholes polivinílicos, polímeros que contienen (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo, polímeros que contienen alcoholes alílicos, poliésteramidas y mezclas de los mismos, como se ha descrito y en las cantidades anteriores.

30 En algunas realizaciones no limitantes de los poliuretanos los productos de reacción pueden comprender adicionalmente uno o más agentes de curado de amina como se ha analizado anteriormente. En otras realizaciones no limitantes, los productos de reacción para preparar los poliuretanos pueden estar esencialmente libres de o libres de agente de curado de amina como se ha analizado anteriormente.

35 Los poliuretanos de la presente invención pueden polimerizarse usando una diversidad de técnicas. En algunas realizaciones no limitantes descritas con mayor detalle más adelante, el poliisocianato y el poliol pueden hacerse reaccionar juntos en un procedimiento de una sola etapa para formar el poliuretano. Los poliuretanos que contienen azufre de la presente invención pueden producirse combinando isocianato y/o isotiocianato y poliol y/o politiol.

En otras realizaciones no limitantes, el poliuretano puede prepararse haciendo reaccionar poliisocianato(s) y poliol(es) para formar un prepolímero de poliuretano y después introducir diol(es), y opcionalmente catalizador y otros componentes de reacción opcionales.

40 En otras realizaciones no limitantes tales como el Grupo B, el poliuretano puede prepararse haciendo reaccionar poliisocianato(s) y diol(es) para formar un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato y después introducir diol(es), polioles y opcionalmente catalizador y otros componentes de reacción opcionales. En algunas realizaciones, el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato, poliol y una segunda porción componentes de reacción de diol se mantienen a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos 10 minutos, o al menos 110 °C durante al menos 10 minutos o 20 minutos.

45 Ya sean preparados en un procedimiento de una sola etapa o en un procedimiento multi-etapa usando un prepolímero, en algunas realizaciones no limitantes, cada uno de los ingredientes mencionados anteriormente puede desgasificarse antes de la reacción. En algunas realizaciones no limitantes, el prepolímero puede desgasificarse, el material difuncional puede desgasificarse, y después estos dos materiales pueden combinarse.

50 En el procedimiento de polimerización "de inyección" o en masa, todos los ingredientes, es decir, isocianato, poliol y diol se mezclan simultáneamente. Este procedimiento es generalmente satisfactorio cuando todos los hidrógenos activos reaccionan a aproximadamente la misma velocidad, tal como cuando todos contienen grupos hidroxilo como los únicos sitios reactivos. La reacción de uretano puede realizarse en condiciones anhidras con reactantes secos, tales como en una atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica y a una temperatura que varía de 75 °C a 140 °C. Si se usan policarbonato polioles o cualquier compuesto con funcionalidad hidroxilo, éstos típicamente se secan antes  
55 de la reacción, normalmente hasta un contenido de humedad que varía del 0,01 al 0,05 por ciento.

Para obtener la aleatoriedad deseada y un polímero generalmente transparente, el diol, por ejemplo, 1,4-butanodiol anhidro (que contiene un máximo del 0,04 por ciento de agua) puede añadirse al polioliol en una atmósfera de nitrógeno para expulsar la humedad y la temperatura se mantiene suficientemente alta de manera que no hay separación de fases y se obtiene una mezcla homogénea. El poliisocianato, por ejemplo, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato), puede añadirse rápidamente y la mezcla puede mantenerse a una temperatura de al menos 75 °C, o al menos 85 °C, o al menos 90 °C, o al menos 95 °C durante al menos 10 minutos o al menos 20 minutos. En algunas realizaciones, la mezcla se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C, o al menos 105 °C, o al menos 110 °C durante al menos 10 minutos o al menos 20 minutos, de manera que no hay separación de fases y la mezcla permanece homogénea. La mezcla puede mantenerse a una presión que varía de 2 a 6 mm de Hg (266,6 a 800 Pascal (Pa)), o a 266,6 Pa durante un periodo de tiempo de 10 minutos a 24 horas, o de 10 minutos a 4 horas.

En algunas realizaciones no limitantes, la mezcla puede agitarse vigorosamente a una temperatura de al menos 75 °C, o al menos 85 °C, o al menos 90 °C, o al menos 95 °C, o al menos 100 °C, o al menos 105 °C, o al menos 110 °C, y desgasificarse durante un periodo de al menos 3 minutos, tiempo durante el cual la presión se reduce de atmosférica a aproximadamente 400 Pa (3 milímetros de mercurio). La reducción de presión facilita la retirada de los gases disueltos tales como nitrógeno y dióxido de carbono, y después los ingredientes pueden hacerse reaccionar a una temperatura que varía de 100 °C a 140 °C, o de 110 °C a 140 °C, en presencia de un catalizador y la reacción continúa hasta que no hay sustancialmente grupos isocianato presentes, en algunas realizaciones durante al menos 6 horas. En ausencia de un catalizador, la reacción puede realizarse durante al menos 24 horas, tal como en una atmósfera de nitrógeno.

En algunas realizaciones no limitantes, en las que puede formarse una ventana, la mezcla polimerizable, que opcionalmente puede estar desgasificada, puede introducirse en un molde y el molde puede calentarse (es decir; ciclo de curado térmico) usando una diversidad de técnicas convencionales conocidas en la técnica. El ciclo de curado térmico puede variar dependiendo de la reactividad y la relación molar de los reactantes. En una realización no limitante, el ciclo de curado térmico puede incluir calentar la mezcla de prepolímero y diol, y opcionalmente diol y ditiol; o calentar la mezcla de poliisocianato, polioliol y/o polioliol y diol o diol/ditiol, de temperatura ambiente a una temperatura de aproximadamente 200 °C durante un periodo de 0,5 horas a 72 horas; o de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 150 °C durante un periodo de 5 horas a 48 horas.

En otras realizaciones no limitantes descritas con mayor detalle más adelante, el isocianato y el polioliol pueden hacerse reaccionar juntos para formar un prepolímero de poliuretano y el prepolímero puede hacerse reaccionar con más del mismo polioliol o polioles y/o diol o dioles, o uno diferente, para formar un poliuretano o poliuretano que contiene azufre. Cuando se emplea el procedimiento del prepolímero, el prepolímero y el diol o dioles pueden calentarse de manera que se reduce la viscosidad del prepolímero a aproximadamente 0,2Pa·s (200 cp) o, como máximo, unos pocos miles de centipoises, para ayudar en el mezclado. Como en la polimerización a granel, la reacción debería realizarse en condiciones anhidras con reactantes secos.

El prepolímero de poliuretano puede tener un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 50.000 gramos/mol, o menor de 20.000 gramos/mol, o menor de 10.000 gramos/mol, o menor de 5.000 gramos/mol, o al menos 1.000 gramos/mol o al menos 2.000 gramos/mol, inclusive cualquier intervalo dentro de los mencionados.

Cuando los componentes formadores de poliuretano, tales como polioles e isocianatos, se combinan para producir poliuretanos, las cantidades relativas de los ingredientes se expresan típicamente como una relación de el número de reactivo grupos isocianato disponibles respecto al número de grupos reactivos hidroxilo disponibles, es decir, una relación de equivalentes de NCO:OH. Por ejemplo, una relación de NCO:OH de 1,0:1,0 se obtiene cuando el peso de un equivalente de NCO de la forma suministrada del componente de isocianato se hace reaccionar con el peso de un equivalente de OH de la forma suministrada del componente orgánico de polioliol. Los poliuretanos de la presente invención pueden tener una relación de equivalentes de NCO:OH que varía de 0,9:1,0 a 1,1:1,0, o de aproximadamente 1,0:1,0,

En algunas realizaciones no limitantes, cuando el isocianato y el polioliol se hacen reaccionar para formar un prepolímero, el isocianato está presente en exceso, por ejemplo la cantidad de isocianato y la cantidad de polioliol en el prepolímero de isocianato pueden seleccionarse de manera que la relación de equivalentes de (NCO):(OH) puede variar de 1,0: 0,05 a 1,0:0,7.

En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de isocianato y la cantidad de polioliol usada para preparar el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato o el prepolímero de poliuretano que contiene azufre terminado en isocianato puede seleccionarse de manera que la relación de equivalentes de (NCO):(SH + OH) pueda ser al menos 1,0:1,0, o al menos 2,0:1,0, o al menos 2,5: 1,0, o menor de 4,5:1,0, o menor de 5,5:1,0; o la cantidad de isotiocianato y la cantidad de polioliol usadas para preparar el prepolímero de poliuretano que contiene azufre terminado en isotiocianato puede seleccionarse de manera que la relación de equivalentes de (NCS):(SH + OH) pueda ser al menos 1,0:1,0, o al menos 2,0:1,0, o al menos 2,5:1,0, o menor de 4,5:1,0, o menor de 5,5:1,0; o la cantidad de una combinación de isotiocianato e isocianato y la cantidad de polioliol usadas para preparar el prepolímero de poliuretano que contiene azufre terminado en isotiocianato/isocianato puede seleccionarse de manera que la relación de equivalentes de (NCS + NCO):(SH + OH) pueda ser al menos 1,0:1,0, o al menos 2,0:1,0, o al menos 2,5:1,0, o menor de 4,5:1,0, o menor de 5,5:1,0.

La relación y proporciones del diol y el polioli pueden afectar a la viscosidad del prepolímero. La viscosidad de tales prepolímeros puede ser importante, por ejemplo cuando están destinados para su uso con composiciones de revestimiento, tales como aquellos para procedimientos de revestimiento fluidos. El contenido de sólidos de tales prepolímeros, sin embargo, también puede ser importante, puesto que un contenido de sólidos mayor puede conseguir propiedades deseadas del revestimiento, tales como resistencia a las condiciones atmosféricas, resistencia al arañado, etc. En los revestimientos convencionales, las composiciones de revestimiento con mayor contenido de sólidos típicamente requieren mayores cantidades de material disolvente para diluir el revestimiento para reducir la viscosidad para los procedimientos de revestimiento fluidos apropiados. El uso de tales disolventes, sin embargo, puede afectar negativamente a la superficie del sustrato, particularmente cuando la superficie del sustrato es un material polimérico. En la presente invención, la viscosidad del prepolímero puede ajustarse apropiadamente para proporcionar un material con menores niveles de viscosidad a un mayor contenido de sólidos, proporcionando de esta manera un revestimiento eficaz sin necesidad de cantidades excesivas de disolventes que podrían afectar perjudicialmente a la superficie del sustrato.

En algunas realizaciones no limitantes en las que se usa un agente de curado de amina opcional, la cantidad de prepolímero de poliuretano terminado en isocianato o prepolímero de poliuretano que contiene azufre terminado en isocianato y la cantidad de agente de curado de amina usada para preparar el poliuretano que contiene azufre puede seleccionarse de manera que la relación de equivalentes de  $(\text{NH} + \text{SH} + \text{OH}) : (\text{NCO})$  puede variar de 0,80:1,0 a 1,1:1,0, o de 0,85:1,0 a 1,0:1,0, o de 0,90:1,0 a 1,0:1,0, o de 0,90:1,0 a 0,95:1,0, o de 0,95:1,0 a 1,0:1,0.

En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de prepolímero de poliuretano que contiene azufre terminado en isotiocianato o isotiocianato/isocianato y la cantidad de agente de curado de amina usada para preparar poliureauretano que contiene azufre puede seleccionarse de manera que la relación de equivalentes de  $(\text{NH} + \text{SH} + \text{OH}) : (\text{NCO} + \text{NCS})$  puede variar de 0,80: 1,0 a 1,1:1,0, o de 0,85:1,0 a 1,0:1,0, o de 0,90:1,0 a 1,0:1,0, o de 0,90:1,0 a 0,95:1,0, o de 0,95:1,0 a 1,0:1,0.

Se cree que las propiedades de absorción de energía inusuales y la transparencia de los poliuretanos de la presente invención pueden depender no solo de los ingredientes y proporciones del uretano, sino que también puede depender del procedimiento de preparación. Más particularmente, se cree que la presencia de segmentos de bloque regular de poliuretano puede afectar negativamente a la transparencia y propiedades de absorción de energía del poliuretano y, en consecuencia, se cree que segmentos aleatorios dentro del polímero pueden proporcionar resultados óptimos. En consecuencia, que el uretano contenga o no segmentos de bloque regulares o aleatorios depende de los reactivos particulares y de su reactividad relativa, así como de las condiciones de reacción. En general, el poliisocianato será más reactivo con un diol o polioli de bajo peso molecular, por ejemplo, 1,4-butanodiol, que con un polioli polimérico y, por lo tanto, en algunas realizaciones no limitantes es deseable que se inhiba la reacción preferente entre el diol o polioli de bajo peso molecular y el poliisocianato, tal como añadiendo rápidamente el poliisocianato a una mezcla íntima del diol o polioli de bajo peso molecular y el polioli polimérico con agitación vigorosa, tal como a una temperatura de al menos 75 °C cuando no se emplea catalizador, y después se mantiene a una temperatura de reacción de al menos 100 °C o 110 °C después de que la exotermia se haya reducido. Cuando se emplea un catalizador, la temperatura de mezclado inicial puede ser menor, tal como aproximadamente 60 °C, de manera que la exotermia no lleva la temperatura de la mezcla sustancialmente por encima de la temperatura de reacción deseada. En tanto que los poliuretanos sean térmicamente estables, sin embargo, la temperatura de la reacción puede alcanzar cifras tan altas como 200 °C y tan bajas como 60 °C y, en algunas realizaciones no limitantes, variar de 75 °C a 130 °C cuando se emplea un catalizador, o variar de 80 °C a 100 °C cuando no se emplea catalizador. En algunas realizaciones no limitantes la temperatura de reacción puede variar de 130 °C a 150 °C.

También es deseable alcanzar rápidamente la temperatura de la reacción después de obtener una mezcla homogénea cuando no se emplea un catalizador, de manera que el polímero no se haga turbio debido a la separación de fases. Por ejemplo, algunas mezclas pueden hacerse turbias en menos de media hora a menos de 80 °C sin catalizador. Por lo tanto, puede ser deseable usar catalizador o introducir los reactantes para alcanzar rápidamente una temperatura de la reacción por encima de 100 °C, o 110 °C o 130 °C, por ejemplo usando un cabezal de mezcla de alta velocidad de cizalla, de manera que el polímero no se haga turbio. Los catalizadores adecuados pueden seleccionarse entre aquellos conocidos en la técnica. En algunas realizaciones no limitantes, la desgasificación puede tener lugar antes de o después de la adición del catalizador.

En algunas realizaciones no limitantes, un catalizador formador de uretano puede usarse en la presente invención para potenciar la reacción de los materiales formadores de poliuretano. Los catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen aquellos catalizadores que son útiles para la formación de uretano por reacción de los materiales que contienen NCO y OH, y que tienen poca tendencia a acelerar las reacciones secundarias que conducen a la formación de alofonato e isocianato. Los ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados se seleccionan entre el grupo de bases de Lewis, ácidos de Lewis y catalizadores de inserción como se describe en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, Volumen A21, pág. 673 a 674.

En algunas realizaciones no limitantes, el catalizador puede ser una sal estannosa de un ácido orgánico, tal como octoato estannoso o ácido butil estannoico. Otros ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de amina terciaria; sales de amonio terciario, catalizadores de estaño, fosfinas o mezclas de los

5 mismos. En alguna realización no limitante, los catalizadores pueden ser dimetil ciclohexilamina, dilaurato de dibutilestano, diacetato de dibutilestano, mercapturo de dibutilestano, diacetato de dibutilestano, dimaleato de dibutilestano, diacetato de dimetilestano, dilaurato de dimetilestano, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, carboxilatos de bismuto, carboxilatos de zirconio, octoato de cinc, acetilacetato férrico y mezclas de los mismos. La cantidad de catalizador usada puede variar dependiendo de la cantidad de componentes, por ejemplo de 10 ppm a 600 ppm.

10 En realizaciones alternativas no limitantes, pueden incluirse diversos aditivos en las composiciones que comprenden los poliuretanos de la presente invención. Tales aditivos incluyen estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, antioxidantes, colorantes, retardantes de llama, absorbedores de luz ultravioleta, estabilizadores de luz tales como estabilizadores de luz de amina con impedimentos estéricos, agentes de liberación del molde, tintes estáticos (no fotocromáticos), agentes fluorescentes, pigmentos, tensioactivos, aditivos flexibilizantes tales como, aunque sin limitación, benzoatos de fenol alcoxilados y dibenzoatos de poli(alquilen glicol), y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de aditivos anti-amarilleamiento incluyen 3-metil-2-butenol, órgano-pirocarbonatos y trifenil fosfito (Nº Registro CAS 101-02-0). Ejemplos de antioxidantes útiles incluyen IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, e IRGANOX MD 1024, cada uno de ellos disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals de Tarrytown, Nueva York. Ejemplos de absorbedores de UV útiles incluyen CYASORB UV 5411, TINUVIN 130 y TINUVIN 328 disponibles en el mercado en Ciba Specialty Chemicals, y SANDOVAR 3206 disponible en el mercado en Clariant Corp. de Charlotte, North Carolina. Ejemplos de estabilizadores de luz de amina con impedimentos estéricos útiles incluyen SANDOVAR 3056 disponible en el mercado en Clariant Corp. de Charlotte, North Carolina. Ejemplos de tensioactivos útiles incluyen BYK 306 disponible en el mercado en BYK Chemie de Wesel, Alemania.

20 Tales aditivos pueden estar presentes en una cantidad tal que el aditivo constituye menos de aproximadamente el 30 por ciento en peso, o menos de aproximadamente el 15 por ciento en peso, o menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso, o menos de aproximadamente el 3 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero. En algunas realizaciones no limitantes, los aditivos opcionales mencionados anteriormente pueden pre-mezclarse con el prepolímero con funcionalidad poliisocianato o isocianato. En otras realizaciones no limitantes, los aditivos opcionales pueden pre-mezclarse con los polioles o el prepolímero de uretano.

30 En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona procedimientos de preparación de poliuretanos que comprenden la etapa de hacer reaccionar en un procedimiento en una sola etapa componentes que comprenden: (a) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato; (b) de 0,3 a 1 equivalentes de al menos un poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo; (c) de 0,01 a 0,3 equivalentes de al menos un policarbonato diol; y (d) de 0,1 a 0,9 equivalentes de al menos un diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliéter poliol.

35 En otras realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona procedimientos de preparación poliuretanos que comprenden las etapas de: (a) hacer reaccionar al menos un poliisocianato y al menos un poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo para formar un prepolímero de poliuretano, y (b) hacer reaccionar el prepolímero de poliuretano con al menos un policarbonato diol y al menos un diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono para formar el poliuretano, en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliéter poliol.

#### Poli(ureauretanos)

40 Los poli(ureauretanos) pueden prepararse a partir de cualquiera de los poliuretanos anteriores, incluyendo uno o más agentes de curado de amina en los componentes de reacción. La funcionalidad amina del agente de curado de amina puede reaccionar con los grupos isocianato para formar uniones urea o unidades dentro de la matriz de poliuretano. Las cantidades de agentes de curado de amina y condiciones de reacción adecuadas se han analizado con detalle anteriormente.

45 La presente invención proporciona materiales de poliuretano que comprenden una primera porción de partículas cristalinas que tienen auto-orientación y que están unidas juntas para fijar su orientación a lo largo de una primera dirección cristalográfica y una segunda porción de partículas cristalinas que tienen auto-orientación y que están unidas juntas para fijar su orientación a lo largo de una segunda dirección cristalográfica, siendo la primera dirección cristalográfica diferente de la segunda dirección cristalográfica, comprendiendo dichas partículas cristalinas al menos un 30% del volumen total del material de poliuretano.

55 Las partículas interactúan entre sí o con una superficie del sustrato para alinear sus ejes cristalográficos en una, dos o tres dimensiones. Como se usa en el presente documento, "alineado" o "alineado" con respecto a las partículas cristalinas significa que las partículas de esa porción cristalina están dispuestas en una matriz de posición y orientación generalmente fijadas. El grado de alineación preferido dependerá de la aplicación pretendida para el material. Para fines de alineación, es deseable que las partículas tengan formas uniformes, con superficies planas dominantes en una orientación adecuada, tal como perpendicular a o paralela a, con respecto a la dirección de alineación deseada.

En algunas realizaciones no limitantes, la primera porción de las partículas cristalinas está alineada en dos

dimensiones. En algunas realizaciones no limitantes, la primera porción de las partículas cristalinas está alineada en tres dimensiones. En algunas realizaciones, las partículas cristalinas están alineadas a lo largo de una distancia que varía de 1 nm a 50 nm a lo largo de cualquier dirección.

5 En algunas realizaciones no limitantes, la segunda porción de las partículas cristalinas está alineada en dos dimensiones. En algunas realizaciones no limitantes, la segunda porción de las partículas cristalinas está alineada en tres dimensiones.

10 Las partículas cristalinas de la presente invención tienen al menos morfologías de "auto-alineación". Como se usa en el presente documento, las morfologías de "auto-alineación" incluyen cualquier partícula que sea capaz de auto-organizarse para formar una estructura policristalina en la que las partículas individuales están alineadas a lo largo de al menos una dirección cristalográfica en las áreas de mayor densidad y se ordenan, por ejemplo, en forma de lamelas. Ejemplos de morfologías de partícula cristalina con morfologías de auto-alineación incluyen partículas cúbicas, plaquetas hexagonales, fibras hexagonales, plaquetas rectangulares, partículas rectangulares, plaquetas triangulares, plaquetas cuadradas, tetraedro, cubo, octaedro y mezclas de los mismos.

15 Las morfologías de auto-alineación pueden establecer una orientación que podría estar hasta aproximadamente 10 grados de la dirección de alineación deseada, aunque aún capturarían suficientemente las propiedades deseadas. Por lo tanto, las partículas que tienen tales morfologías incluyen partículas que tienen esencialmente la morfología deseada. Por ejemplo, para partículas que son cubos, no sería necesario que las partículas fueran cubos perfectos. No es necesario que los ejes estén a ángulos de 90 grados perfectos, ni que sean exactamente de la misma longitud. Las esquinas también pueden estar recortadas de las partículas. Adicionalmente, "cubo" o "cúbico"  
20 pretende hacer referencia a la morfología, y no pretende limitar las partículas a sistemas cristalinos cúbicos. No obstante, las partículas cristalinas individuales que tienen una estructura cristalina ortorrómbica, tetragonal o romboédrica pueden emplearse también como cubos si poseen la morfología cúbica definida. En otras palabras, cualquier partícula cristalina individual esencialmente ortogonal cuyas caras sean esencialmente cuadradas, esencialmente rectangulares, o ambas, que posea una morfología esencialmente cúbica se consideran cubos para  
25 los fines de la presente invención.

Las partículas cristalinas pueden estar alineadas en estructuras monolíticas que consisten en una sola capa de cristales o múltiples capas de cristales. La capa o capas son generalmente planas, aunque las capas pueden adaptarse a superficies curvas o geometrías complejas dependiendo de la forma del material de sustrato de soporte durante la formación y curado del poliuretano.

30 Los materiales policristalinos de la presente invención se preparan empaquetando y alineando una pluralidad de partículas cristalinas individuales en una matriz alineada para conseguir alineación uni-, bi- y tri-dimensional. En algunas realizaciones no limitantes, las partículas pueden auto-ensamblarse en matrices después del envejecimiento o tratamiento térmico. En algunas realizaciones no limitantes, para obtener un nivel de difusión en estado sólido suficiente para unir juntas partículas adyacente, se requiere una temperatura por encima de aproximadamente la  
35 mitad de la temperatura de fusión, que lo más generalmente está en el intervalo de 35 °C a 100 °C. El intervalo de temperatura seleccionado dependerá del material a enlazar, aunque puede ser determinado fácilmente por los especialistas en la técnica sin excesiva experimentación dentro del intervalo definido. Las etapas de preparación pueden repetirse para formar un material policristalino que tiene múltiple capas de partículas alineadas. El material resultante es esencialmente un objeto tri-dimensional con alineación uni-, bi-, o tri-dimensional de las partículas  
40 cristalinas individuales en su interior.

En algunas realizaciones no limitantes, el material de poliuretano comprende un aglomerado monolítico de la primera porción de las partículas cristalinas con límites de grano de bajo ángulo entre ellos que les enlazan juntos mediante una fase polimérica.

45 En algunas realizaciones no limitantes, el material de poliuretano comprende un aglomerado monolítico de la segunda porción de las partículas cristalinas con límites de grano de bajo ángulo entre ellos que les enlazan juntos mediante una fase polimérica.

En algunas realizaciones no limitantes, el material de poliuretano comprende un aglomerado monolítico de la primera porción de las partículas cristalinas con límites de grano de bajo ángulo y una fase generalmente amorfa entre ellos.

50 En algunas realizaciones no limitantes, el material de poliuretano comprende un aglomerado monolítico de la segunda porción de las partículas cristalinas con límites de grano de bajo ángulo y una fase generalmente amorfa entre ellos.

55 En algunas realizaciones no limitantes, el espesor de la primera porción de partículas cristalinas es menor de 50 nanómetros. En algunas realizaciones no limitantes, el espesor de la segunda porción de partículas cristalinas es menor de 50 nanómetros. La longitud y anchura, respectivamente, de la primera porción puede variar, por ejemplo de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 8 nm.

En algunas realizaciones no limitantes, el espesor de la primera porción de partículas cristalinas puede variar de 10

nanómetros a 100 nanómetros. En algunas realizaciones no limitantes, el espesor de la segunda porción de partículas cristalinas puede variar de 4 nanómetros a 50 nanómetros. La longitud y anchura, respectivamente, de la segunda porción puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 8 nm.

5 En algunas realizaciones no limitantes, las partículas cristalinas comprenden al menos un 30% del volumen total del material. En otras realizaciones no limitantes, las partículas cristalinas comprenden al menos un 40%, o al menos un 50%, o al menos un 60%, o al menos un 70%, o al menos un 80%, o al menos un 90% del volumen total del material. El porcentaje de partículas cristalinas puede determinarse usando DSC. Por ejemplo, un artículo preparado a partir de la Formulación 2 como se describe a continuación, envejecido en condiciones ambiente (aproximadamente 25 °C) durante aproximadamente 7 meses, tenía una cristalinidad de aproximadamente el 43% en volumen.

10 En algunas realizaciones no limitantes, la resistencia al impacto de poliuretanos y poli(ureauretanos) de acuerdo con la presente invención puede mejorarse por envejecimiento o tratamiento térmico.

15 En algunas realizaciones no limitantes, el material de poliuretano puede envejecerse durante al menos 2 semanas después de su formación. En algunas realizaciones no limitantes, el material de poliuretano puede envejecerse durante al menos 2 meses después de su formación. En algunas realizaciones no limitantes, el material de poliuretano se ha envejecido durante al menos 7 meses después de su formación.

20 En algunas realizaciones no limitantes, el material de poliuretano se ha calentado a una temperatura de 90 °C a 150 °C o de 200 °F (93 °C) a 290 °F (143 °C) durante de 1 a 24 horas después de su formación. En algunas realizaciones no limitantes, el poliuretano se calienta a una temperatura suficiente para inducir la movilidad del límite de grano, de manera que las partículas crecen hasta que el choque con los límites de grano del cristal adyacente evita que sigan creciendo. El resultado neto es una microestructura policristalina, cuyos granos para todos los fines prácticos están alineados en dos o tres dimensiones, de manera que se comporta como un solo cristal con respecto a alguna de las propiedades deseadas.

25 La resistencia al impacto o flexibilidad puede medirse usando una diversidad de procedimientos convencionales conocidos por los especialistas en la técnica. La flexibilidad de los materiales puede medirse por el Ensayo de Impacto Gardner usando un Aparato de Ensayo de Impacto Variable Gardner de acuerdo con ASTM-D 5420-04, que consiste en un tubo de aluminio de 40 pulgadas (101,6 cm) en el que se deja caer un peso de 8 o 16 lb (3,6 o 7,3 kg) desde diversas alturas sobre un dardo metálico apoyado sobre el sustrato que se va a ensayar; tamaño de la muestra de ensayo (2 pulgadas por 2 pulgadas por 1/8 pulgadas (5,1 cm por 5,1 cm por 0,3 cm). En una realización no limitante, los resultados de la resistencia al impacto del Ensayo de Impacto Gardner son de al menos aproximadamente 65 pulg-lb (7,3 julios) o de aproximadamente 65 pulg-lb (7,3 julios) a aproximadamente 640 pulg-lb (72 julios).

30 En otra realización, la resistencia al impacto puede medirse usando el Ensayo Dynatup. Puede realizarse de acuerdo con ASTM-D 3763-02, que consiste en un ensayo a alta velocidad con una celda de carga que mide la absorción de energía total en los primeros microsegundos del impacto. La resistencia al impacto puede medirse en julios. En una realización no limitante, el sustrato puede tener una resistencia al impacto de al menos aproximadamente 35 julios o de aproximadamente 35 a aproximadamente 105 julios.

35 En algunas realizaciones no limitantes, las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente uno o más tipos de materiales de refuerzo. Estos materiales de refuerzo pueden estar presentes en cualquier forma física deseado, por ejemplo como partículas, incluyendo, aunque sin limitación, nanopartículas, aglomerados, fibras, fibras troceadas, mallas, etc.

40 Los materiales de refuerzo pueden formarse a partir de materiales seleccionados entre el grupo que consiste en materiales inorgánicos poliméricos, materiales inorgánicos no poliméricos, materiales orgánicos poliméricos, materiales orgánicos no poliméricos, materiales compuestos de los mismos y mezclas de los mismos que son químicamente diferentes del poliuretano o poli(ureauretano). Como se usa en el presente documento, "químicamente diferente" del poliuretano o poli(ureauretano) significa que el material de refuerzo tiene al menos un átomo diferente o que tiene una disposición de átomos diferente en comparación con el poliuretano o poli(ureauretano).

45 Como se usa en el presente documento, la expresión "material polimérico inorgánico" significa un material polimérico que tiene un unidad repetida del esqueleto estructural basada en un elemento o elementos distintos de carbono. Véase James Mark et al., Inorganic Polymers, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992) en la página 5, incorporado por referencia en el presente documento. Además, como se usa en el presente documento, la expresión "materiales orgánicos poliméricos" significa materiales poliméricos sintéticos, materiales poliméricos semisintéticos y materiales poliméricos naturales, todos los cuales tienen una unidad repetida del esqueleto estructural basada en carbono.

50 Un "material orgánico", como se usa en el presente documento, significa compuestos que contienen carbono en los que el carbono está enlazado típicamente a sí mismo y a hidrógeno, y a menudo también a otros elementos, y excluye compuestos binarios tales como óxidos de carbono, los carburos, disulfuro de carbono, etc.; tales

compuestos ternarios como los cianuros metálicos, carbonilos metálicos, fosgeno, carbonil sulfuro, etc.; y compuestos iónicos que contienen carbono tales como carbonatos metálicos, por ejemplo carbonato de calcio y carbonato sódico. Véase R. Lewis, Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, (12ª Ed. 1993) en las páginas 761-762, y M. Silberberg, *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change* (1996) en la página 586, que se incorporan por referencia en el presente documento.

Como se usa en el presente documento, el término "material inorgánico" significa cualquier material que no sea un material orgánico.

Como se usa en el presente documento, el término "material compuesto" significa una combinación de dos o más materiales diferentes. Por ejemplo, una partícula de material compuesto puede formarse a partir de un material primario que está revestido, recubierto o encapsulado con uno o más materiales secundarios para formar una partícula de material compuesto que tiene una superficie más suave. En algunas realizaciones no limitantes, las partículas formadas a partir de materiales compuestos pueden formarse a partir de un material primario que está revestido, recubierto o encapsulado con una forma diferente del material primario. Para más información sobre partículas útiles en la presente invención, véase G. Wypych, *Handbook of Fillers*, 2ª Ed. (1999) en las páginas 15-202, incorporado por referencia en el presente documento.

Los materiales de refuerzo adecuados para su uso en las composiciones de la invención pueden comprender elementos o compuestos inorgánicos conocidos en la técnica. Los materiales de refuerzo inorgánicos no poliméricos adecuados pueden formarse a partir de materiales cerámicos, materiales metálicos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los materiales inorgánicos no poliméricos útiles en la formación de materiales de refuerzo de la presente invención comprenden materiales inorgánicos seleccionados entre el grupo que consiste en grafito, metales, óxidos, carburos, nitruros, boruros, sulfuros, silicatos, carbonatos, sulfatos, e hidróxidos. Los materiales cerámicos adecuados comprenden óxidos metálicos, nitruros metálicos, carburos metálicos, sulfuros metálicos, silicatos metálicos, boruros metálicos, carbonatos metálicos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de metales adecuados incluyen molibdeno, platino, paladio, níquel, aluminio, cobre, oro, hierro, plata, aleaciones, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de nitruros metálicos son, por ejemplo, nitruro de boro; ejemplos no limitantes de óxidos metálicos son, por ejemplo, óxido de cinc; ejemplos no limitantes de sulfuros metálicos adecuados son, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, disulfuro de tantalio, disulfuro de tungsteno, y sulfuro de cinc; ejemplos no limitantes de silicatos metálicos son, por ejemplo, silicatos de aluminio y silicatos de magnesio tales como vermiculita. En algunas realizaciones no limitantes, el material de refuerzo está esencialmente libre de (menos del 5 por ciento en peso o menos del 1 por ciento en peso) o libre de cargas tales como carbonato sódico, carbonato de calcio, silicatos, alginatos, negro de humo, y óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, sílice, y óxido de cinc.

En algunas realizaciones no limitantes, los materiales de refuerzo pueden comprender un núcleo de esencialmente un solo óxido inorgánico tal como sílice en forma coloidal, pirógena, o amorfa, alúmina o alúmina coloidal, dióxido de titanio, óxido de cesio, óxido de itrio, itria coloidal, zirconia, por ejemplo, zirconia coloidal o amorfa, y mezclas de cualquiera de los anteriores; o un óxido inorgánico de un tipo sobre el que se deposita un óxido orgánico de otro tipo. En algunas realizaciones no limitantes, los materiales de refuerzo no deberían interferir gravemente con las propiedades ópticas de la composición curada. Como se usa en el presente documento, "transparente" significa que el revestimiento curado tiene un índice de turbidez BYK de menos de 50 medido usando un instrumento de Brillo y Turbidez BYK.

La composición puede comprender precursores adecuados para formar partículas de sílice *in situ* mediante un procedimiento sol-gel. La composición de acuerdo con la presente invención puede comprender alcoxi silanos que pueden hidrolizarse para formar partículas de sílice *in situ*. Por ejemplo, el tetraetilorto silicato puede hidrolizarse con un ácido tal como ácido clorhídrico y condensarse para formar partículas de sílice. Otras partículas útiles incluyen sílices modificadas superficialmente, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.853.809 en la columna 6, línea 51 a columna 8, línea 43, incorporada en el presente documento por referencia.

Los soles, tales como un organosol, de partículas de refuerzo pueden usarse en la presente invención. Estos soles pueden ser de una gran diversidad de sílices coloidales de partícula pequeña, que tienen un tamaño de partícula medio en intervalos como los descritos más adelante. Las sílices coloidales pueden modificarse superficialmente durante o después de que las partículas se formen inicialmente. Estas sílices modificadas superficialmente pueden contener sobre su superficie restos que contienen carbono enlazados químicamente, así como tales grupos como grupos SiO<sub>2</sub> anhidros y grupos SiOH, diversos grupos iónicos asociados físicamente o enlazados químicamente dentro de la superficie de la sílice, grupos orgánicos adsorbidos, o combinaciones de cualquiera de los anteriores, dependiendo de las características de la sílice particular deseada. Tales sílices modificadas superficialmente se describen en detalle en la Patente de Estados Unidos N° 4.680.204, incorporado por referencia en el presente documento. Tales partículas de sílice coloidal pequeñas están fácilmente disponibles, son esencialmente incoloras y tienen índices de refracción que permiten su inclusión en composiciones que, sin pigmentos adicionales o componentes que se sabe en la técnica que dan color y/o disminuyen la transparencia de tales composiciones, dan como resultado composiciones o revestimientos transparentes, incoloros.

Otros ejemplos no limitantes adecuados de materiales de refuerzo incluyen sílices coloidales, tales como aquellas

disponible en el mercado en Nissan Chemical Company con la marca comercial ORGANOSILICASOLS™ tales como ORGANOSILICA-SOL™ MT-ST, y de Clariant Corporation como HIGHLINK™; alúminas coloidales, tales como aquellas disponible en el mercado en Nalco Chemical con la marca comercial NALCO 8676®; y zirconias coloidales, tales como aquellas disponibles en el mercado en Nissan Chemical Company con la marca comercial HIT-32M®.

En algunas realizaciones no limitantes de la presente invención, el material de refuerzo es una nanoestructura. Como se usa en el presente documento, el término “nanoestructura” se refiere a un objeto tridimensional en el que la longitud de la dimensión más larga varía de 1 nm a 1000 nm, por ejemplo, de 1 nm a 500 nm, o de 1 nm a 100 nm, o de 1 a 40 nm.

Los materiales de refuerzo nanoestructurales pueden incorporarse en la matriz de un polímero dispersando nanoestructuras pre-fabricadas, tales como por ejemplo nanoarcillas, en la solución de polímero. Como alternativa o adicionalmente, los materiales de refuerzo nanoestructurales pueden incorporarse en la matriz polimérica formando las nanoestructuras *in situ*. Por ejemplo, los materiales de refuerzo nanoestructurales pueden formarse *in situ* mezclando un solución precursora para el poliuretano o poli(ureauretano) con un precursor para que las nanoestructuras formen una mezcla, formando nanoestructuras en la matriz del polímero a partir del precursor de las nanoestructuras, y formando un polímero a partir de la solución precursora del polímero.

Como se usa en el presente documento, la expresión “solución precursora para el poliuretano o poli(ureauretano)” se refiere a cualquier material que pueda usarse como material de partida para formar el poliuretano o poli(ureauretano), como se ha analizado anteriormente. Por ejemplo, si el producto final deseado es un poliuretano alifático, los precursores adecuados para el polímero incluyen, aunque sin limitación, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, y bis(4-isocianatociclohexil) metano y tiodietanol.

Como se usa en el presente documento, la expresión “precursor para las nanoestructuras” se refiere a cualquier material que puede usarse como un material de partida para formar las nanoestructuras.

En algunas realizaciones no limitantes de la invención, un disolvente tal como agua, etanol, iso-propanol, butanol, etc. se añade a la mezcla.

Las nanoestructuras se forman mientras la viscosidad del polímero es baja, de manera que las nanoestructuras pueden auto-incorporarse en la matriz del polímero. La formación de las nanoestructuras puede iniciarse usando diversas técnicas. En una realización no limitante de la invención, las nanoestructuras se forman ajustando el pH de la mezcla. Puede usarse un ácido o una base, tal como amoniaco, para ajustar el pH de la solución. Dependiendo de la solución precursora exacta del polímero y el precursor exacto para las nanoestructuras, hay un intervalo de pH óptimo en el que se formarán las nanoestructuras. Un especialista en la técnica sabría cuál es el intervalo de pH óptimo en base a ambos precursores.

En otra realización no limitante, la mezcla puede calentarse para iniciar la formación de las nanopartículas. La mezcla puede calentarse a cualquier temperatura con tal que la mezcla no se caliente a una temperatura por encima de aquella a la que se degradaría la solución precursora. Por ejemplo, una solución precursora que comprende poliuretano o poli(ureauretano) no puede calentarse por encima de 200 °C porque esa es la temperatura a la que el poliuretano o poli(ureauretano) empieza a decomponerse. Análogamente al intervalo de pH, el intervalo de temperatura óptimo al que se formarán las partículas depende de la solución precursora exacta del poliuretano o poli(ureauretano) y el precursor exacto para las nanoestructuras. Un especialista en la técnica sabría cual es el intervalo de temperatura óptimo en base a ambos precursores. Generalmente, cuanto mayor sea la temperatura a la que se calienta la mezcla y/o cuanto más tiempo se calienta la mezcla, mayor será el tamaño de las nanoestructuras que se formarán.

En otra realización no limitante más de la invención, la formación de las nanoestructuras se consigue calentando la mezcla después de ajustar el pH de la mezcla. En una realización no limitante adicional de la invención, la formación de las nanoestructuras se consigue calentando la mezcla y ajustando después el pH de la mezcla.

En otras diversas realizaciones no limitantes de la invención, las nanoestructuras pueden formarse usando uno o más de los siguientes: aumentar la presión en la mezcla; cambiar la concentración de la solución precursora para el poliuretano; usar un iniciador para la formación de la nanoestructura; y sembrar (añadir no más del 5% del material de nanoestructura deseado en base al peso proyectado de las nanoestructuras formadas, como se sabe bien en la técnica).

Las nanoestructuras formadas son especies cargadas. Si el pH de la solución se ajusta para provocar la formación de las nanoestructuras, la carga es un resultado del ajuste del pH. Se no se realiza ajuste del pH durante la etapa de formación de la nanoestructura, un estabilizador polimérico tal como, aunque sin limitación, polimetacrilato sódico en agua y polimetacrilato de amonio en agua, que están ambos disponibles en el mercado como Darvan® 7 y como Darvan® C, respectivamente, de R.T. Vanderbilt Company, Inc. en Norwalk, CT, puede añadirse a la solución para crear la carga.

La tercera etapa implica formar el poliuretano a partir de una mezcla que incluye la solución precursora del

poliuretano. La formación del poliuretano puede iniciarse usando diversas técnicas (como se ha analizado en detalle anteriormente) basadas en la solución precursora del poliuretano o poli(ureauretano) y el precursor para las nanoestructuras.

En otra realización de la presente invención, la segunda y tercera etapas descritas anteriormente se intercambian.

5 El procedimiento de fabricación de polímeros que tienen nanoestructuras incorporadas en la matriz del polímero de acuerdo con la presente invención se denomina procedimiento "*in situ*". Esto significa que las nanoestructuras se forman durante el mismo procedimiento que produce el polímero en oposición a las nanoestructuras pre-formadas que están dispersadas en una solución de polímero. Durante algunos procedimientos de la presente invención, pueden formarse iones (cationes y/o aniones) en la mezcla. Los iones formados y otras variables del procedimiento, tales como la presión del sistema en el que se mantiene la mezcla, pueden afectar al polímero final. Por ejemplo, la cantidad de formación de nanoestructura y la morfología de las nanoestructuras variará dependiendo de los tipos y cantidad de iones presentes en la solución.

15 En la matriz polimérica, las nanoestructuras típicamente se aproximan entre sí continuamente y colisionan debido a que poseen energía cinética. En circunstancias normales, algunas de las nanoestructuras se unirían juntas y aglomerarían debido a diversas fuerzas, tales como fuerzas de Van der Waals. Como se ha analizado anteriormente, la aglomeración no es deseable porque las nanoestructuras pueden convertirse eficazmente en partículas de tamaño regular y el efecto deseado de incorporar las nanoestructuras se reduce.

20 Sin embargo, los procedimientos descritos anteriormente pueden producir polímeros que tienen nanoestructuras en la matriz del polímero que no se aglomeran hasta el grado de que el rendimiento del polímero se vea comprometido, por ejemplo para mejorar la estabilidad térmica del polímero y/o disminuir la actividad química del polímero. Las nanoestructuras no se aglomeran porque están estabilizadas. La estabilización puede ocurrir por vía estabilización electrostática y/o estabilización estérica.

25 Debido a que las nanoestructuras en la matriz polimérica son especies cargadas análogamente, se repelen entre sí. Esto evita que las nanoestructuras se acerquen tanto que puedan aglomerarse. Este fenómeno se denomina estabilización electrostática.

30 Debido a que las nanoestructuras están rodeadas por la solución precursora del polímero cuando se forman, las nanoestructuras pierden un grado de libertad que de lo contrario poseerían cuando las nanoestructuras se aproximan entre sí. Esta pérdida de libertad se expresa, en términos termodinámicos, como una reducción en la entropía, que proporciona la barrera necesaria para impedir la aglomeración. Este fenómeno se denomina estabilización estérica. El mismo principio se aplica cuando el procedimiento implica formar el polímero antes de formar las nanoestructuras.

35 La concentración de las nanoestructuras en la matriz polimérica puede variar del 0,1% al 90%, por ejemplo del 3% al 85% o del 15% al 80% basado en el volumen total. Las nanoestructuras en la matriz polimérica pueden tener las siguientes formas: esférica, cúbica tipo poliedro, triangular, pentagonal, forma de diamante, forma de aguja, forma de barra, forma de disco etc. Las nanoestructuras en la matriz polimérica pueden tener una relación de aspecto de 1:1 a 1:1,000, por ejemplo de 1:1 a 1:100.

40 Los ejemplos no limitantes de materiales con nanoestructura adecuados incluyen titanio, alúmina, óxido de indio y estaño (ITO), óxido de antimonio y estaño (ATO), tri-cloruro de monobutil estaño, acetato de indio, y se forman nanoestructuras de tri-cloruro de antimonio incorporadas en la matriz polimérica. Los precursores adecuados para nanoestructuras de titanio incluyen, aunque sin limitación, iso-propóxido de titanio, cloruro de titanio (IV) y titanil oxalato de potasio. Los precursores adecuados para nanoestructuras de alúmina incluyen, aunque sin limitación, iso-propóxido de aluminio, tri-terc-butóxido de aluminio, tri-sec-butóxido de aluminio, trietóxido de aluminio, y pentanodionato de aluminio. Los precursores adecuados para nanoestructuras de zirconia incluyen, aunque sin limitación, iso-propóxido de zirconio, terc-butóxido de zirconio, butóxido de zirconio, etóxido de zirconio, 2,4-pentanodionato de zirconio, y trifluoropentanodionato de zirconio.

45 En la primera etapa, una solución precursora para poliuretano o poli(ureauretano) se mezcla con un precursor para las nanoestructuras.

50 En la segunda etapa, las nanoestructuras se forman a partir del precursor de las nanoestructuras en la matriz polimérica. La formación de la nanoestructura puede provocarse ajustando el pH de la mezcla seguido de calentamiento. El pH puede ajustarse introduciendo un agente, tal como amoníaco, en la mezcla. Para nanoestructuras de ITO en una solución acuosa de uretano o ureauretano, las nanoestructuras empiezan a formarse a un pH > 8. Después de que el pH se ajuste, la mezcla se calienta a una temperatura de hasta 100 °C. El calentamiento de la solución a una temperatura mayor de 100 °C puede provocar que la matriz polimérica se descomponga. Como se ha analizado anteriormente, calentar la mezcla durante un periodo de tiempo más largo puede aumentar el tamaño de las nanoestructuras.

55 En la tercera etapa, la solución precursora para el polímero se convierte en el polímero, como se ha analizado anteriormente para formar el poliuretano.

En una realización no limitante de la invención, el polímero reforzado final se usa como una capa intermedia en un elemento transparente de vidrio laminado para aplicaciones en automoción y arquitectónicas. Como se sabe bien en la técnica, un elemento transparente de vidrio laminado puede fabricarse interponiendo una capa intermedia entre al menos dos láminas de vidrio transparentes.

- 5 En esta realización particular de la invención, un elemento transparente de vidrio laminado para una realización en aplicaciones en automoción y arquitectónicas, es importante que las nanoestructuras no se aglomeren. Si las nanoestructuras tuvieran que aglomerarse y conseguir eficazmente un diámetro mayor de 200 nm, las nanoestructuras dispersarían los rayos de luz visible en una extensión tal que la transmitancia a través de la capa intermedia sería insuficiente para la aplicación. Un polímero con nanoestructuras que tiene un tamaño aceptable  
10 para la aplicación, puede determinarse usando un “valor de turbidez”. El valor de turbidez está asociado con el grado al que se evita la transparencia. Cuanto más grandes sean las nanoestructuras presentes en la matriz polimérica, mayor será el valor de turbidez. De acuerdo con la presente invención, el vidrio laminado para aplicaciones en automoción y arquitectónicas tiene un valor de turbidez de menos de o igual a aproximadamente el 1%, por ejemplo, menor de o igual a aproximadamente el 0,3%, o menor de o igual a aproximadamente el 0,2%, según se mide  
15 usando un sistema Hazeguard de BYK-Gardner en Columbia, MD.

- En la realización en la que se está formando un poliuretano que tiene nanoestructuras de titanio incorporadas en la matriz polimérica, la primera etapa puede comprender mezclar iso-propóxido de titanio con una solución al 1-10 % p. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y precursores de poliuretano adecuados como se ha analizado anteriormente. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> actúa como un iniciador para nanoestructuras de titanio; particularmente, nanoestructuras de titanio en la forma anatasa.  
20 Opcionalmente, polímeros tales como monooleato de polioxietileno (20) sorbitano, disponibles en el mercado como Tween® 80 de ICI Ltd. (Bridgeagua, NJ), puede añadirse a la solución para ayudar a estabilizar las nanoestructuras de titanio.

En la segunda etapa, las nanoestructuras de titanio se forman a partir del precursor calentando la mezcla a una temperatura de hasta 100 °C.

- 25 En la tercera etapa, la solución precursora para el polímero se convierte en poliuretano como se ha analizado en detalle anteriormente.

- En una realización no limitante de la invención, el poliuretano que tiene nanoestructuras de titanio, alúmina, o zirconia incorporadas en la matriz del polímero puede usarse como una lente óptica. Un polímero con nanoestructuras que tienen un tamaño aceptable para aplicaciones de lente óptica puede determinarse usando un  
30 “valor de turbidez”. De acuerdo con la presente invención, una lente óptica tiene un valor de turbidez de menos de o igual al 0,5%, por ejemplo menos de o igual al 0,2%, según se mide usando un sistema Hazeguard de BYK Gardner.

- En una realización no limitante de la invención, se forma un poliuretano que tiene nanoestructuras de ITO o ATO incorporadas en la matriz polimérica. Tal polímero puede formarse de la siguiente manera. En la primera etapa, una solución precursora para el trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato) y tioldietanol se mezcla con un  
35 precursor para las nanoestructuras de ITO o ATO.

Una solución precursora adecuada para el poliuretano es trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato), tioldietanol incluyendo, aunque sin limitación, 1,4-butanodiol. Los precursores adecuados para nanoestructuras de ITO incluyen tri-cloruro de monobutil estaño y acetato de indio. Un precursor adecuado para las nanoestructuras de ATO es tri-cloruro de antimonio.

- 40 En la segunda etapa, las nanoestructuras de ITO o ATO se forman a partir del precursor. La formación de la nanoestructura puede provocarse ajustando el pH de la solución introduciendo un agente, tal como amoníaco, en la mezcla seguido de calentamiento de la mezcla. Para nanoestructuras de ITO, las nanoestructuras de ITO empiezan a formarse a un pH > 8. Después de ajustar el pH, la mezcla se calienta a una temperatura de hasta 100 °C. Como se ha analizado anteriormente, calentar la mezcla durante un periodo de tiempo más largo puede aumentar el  
45 tamaño de las nanoestructuras.

- En la tercera etapa, el 1,4-butanodiol se mezcla en trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato), tioldietanol como se sabe bien en la técnica. Por ejemplo, 1,4 butanodiol, tioldietanol, trimetilol propano (TMP), y DESMODUR® W pueden mezclarse todos en un recipiente y calentarse a 82 °C(180 °F). La mezcla se mezcla al vacío durante aproximadamente 15 minutos, y después un catalizador de estaño, tal como dilaurato de dibutilestaño o carboxilato de bismuto, se añade a la mezcla a una concentración de 25 ppm. La mezcla se cura después en un molde de vidrio y se cura durante al menos 20 horas a 250 °F (121 °C) para formar el poliuretano.  
50

- En una realización no limitante, trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato), tioldietanol que tienen nanoestructuras de ITO o ATO incorporadas en la matriz polimérica se usa para formar un revestimiento anti-estático para ventanillas de avión. El polímero con las nanoestructuras tiene un módulo elástico que es mayor que el del trimetilol propano, metileno bis(4-ciclohexilisocianato) tioldietanol convencional sin nanopartículas de ITO/ATO.  
55

En otras realizaciones no limitantes, el material de refuerzo es un material de refuerzo nanoestructural formado *in situ* hinchando el poliuretano en un disolvente que comprende un precursor para las nanoestructuras, y formando

nanoestructuras en la matriz del poliuretano a partir del precursor de las nanoestructuras. Los ejemplos no limitantes de disolventes adecuados para el hinchamiento moderado del polímero incluyen metanol, éter metílico de propilenglicol tal como DOWANOL PM (disponible en el mercado en Dow Chemical Co. de Midland, Michigan), diacetona alcohol, 2-propanol, 1-propanol y acetilpropanol.

- 5 Un polímero con nanoestructuras que tienen un tamaño aceptable para aplicación en ventanillas de avión puede determinarse usando un "valor de turbidez". De acuerdo con la presente invención, una ventanilla de avión laminada tiene un valor de turbidez de menos de o igual al 1%, por ejemplo menor de o igual al 0,5%, según se mide usando un sistema Hazeguard de BYK Gardner.

- 10 En algunas realizaciones no limitantes de la presente invención, los materiales de refuerzo tienen un valor de dureza mayor que el valor de dureza de materiales que pueden erosionar un revestimiento polimérico o un sustrato polimérico. Ejemplos de materiales que pueden erosionar el revestimiento polimérico o el sustrato polimérico incluyen, aunque sin limitación, tierra, arena, rocas, vidrio, rodillos de un lavado automático, y similares. Los valores de dureza de las partículas y los materiales que pueden erosionar el revestimiento polimérico o el sustrato polimérico pueden determinarse por cualquier procedimiento de medición de la dureza convencional, tal como dureza Vickers o Brinell, o puede determinarse de acuerdo con la escala de dureza Mohs original que indica la resistencia al arañado relativa de la superficie de un material en una escala de uno a diez. Los valores de dureza de Mohs de varios ejemplos no limitantes de partículas formadas a partir de materiales inorgánicos adecuadas para su uso en la presente invención se dan en la Tabla 1 a continuación.

**TABLA A**

<b>Material de partícula</b>	<b>Dureza de Mohs (escala original)</b>
Nitruro de boro	2 <sup>1</sup>
Grafito	0,5-1 <sup>2</sup>
Disulfuro de molibdeno	1 <sup>3</sup>
Talco	1-1,5 <sup>4</sup>
Mica	2,8-3,2 <sup>5</sup>
Caolinita	2,0-2,5 <sup>6</sup>
Yeso	1,6-2 <sup>7</sup>
Calcita (carbonato de calcio)	3 <sup>8</sup>
Fluoruro de calcio	4 <sup>9</sup>
Óxido de cinc	4,5 <sup>10</sup>
Aluminio	2,5 <sup>11</sup>
Cobre	2,5-3 <sup>12</sup>
Hierro	4-5 <sup>13</sup>
Oro	2,5-3 <sup>14</sup>
Níquel	515
Paladio	4,8 <sup>16</sup>
Platino	4,3 <sup>17</sup>
Plata	2,5-4 <sup>18</sup>
Sulfuro de cinc	3,5-4 <sup>19</sup>

<sup>1</sup> K. Ludema, Friction, Wear, Lubrication, (1996) en la página 27, incorporado por referencia en el presente documento.

<sup>2</sup> R. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1975) en la página F-22.

<sup>3</sup> R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12<sup>a</sup> Ed. 1993) en la página 793, incorporado por referencia en el presente documento.

<sup>4</sup> Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12<sup>a</sup> Ed. 1993) en la página 1113,

incorporado por referencia en el presente documento.

<sup>5</sup> Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12<sup>a</sup> Ed. 1993) en la página 784, incorporado por referencia en el presente documento.

<sup>6</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>7</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>8</sup> Friction, Wear, Lubrication en la página 27,

<sup>9</sup> Friction, Wear, Lubrication en la página 27,

<sup>10</sup> Friction, Wear, Lubrication en la página 27,

<sup>11</sup> Friction, Wear, Lubrication en la página 27,

<sup>12</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>13</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>14</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>15</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>16</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>17</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>18</sup> Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22,

<sup>19</sup> R. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry Physics, CRC Press (71,sup.st Ed. 1990) en la página 4-158

---

5 En algunas realizaciones no limitantes, el material de refuerzo puede formarse a partir de un material primario que está revestido, recubierto o encapsulado con uno o más materiales secundarios para formar un material compuesto que tiene una superficie más dura. En otras realizaciones no limitantes, las partículas de refuerzo pueden formarse a partir de materiales primarios que están revestidos, recubiertos o encapsulados con una forma diferente del material primario para formar un material compuesto que tiene una superficie más dura.

10 En algunos ejemplos no limitantes, las partículas inorgánicas formadas a partir de un material inorgánico tal como carburo de silicio o nitruro de aluminio pueden estar provistas de un revestimiento de sílice, carbonato o nanoarcilla para formar partículas compuestas útiles. En otros ejemplos no limitantes, un agente de acoplamiento de silano con cadenas laterales de alquilo puede interactuar con la superficie de una partícula inorgánica formada a partir de un óxido inorgánico para proporcionar una partícula compuesta útil que tiene una superficie más "suave". Otros ejemplos incluyen recubrir, encapsular o revestir partículas formadas a partir de materiales no poliméricos o poliméricos con diferentes materiales no poliméricos o poliméricos. Un ejemplo no limitante de tales partículas compuestas es DUALITE™, que es una partícula polimérica sintética revestido con carbonato de calcio que está disponible en el mercado en Pierce and Stevens Corporation de Buffalo, N.Y.

20 En algunas realizaciones no limitantes, las partículas se forman a partir de materiales lubricantes sólidos. Como se usa en el presente documento, la expresión "lubricante sólido" significa cualquier sólido usado entre dos superficies para proporcionar protección del daño durante el movimiento relativo y/o para reducir la fricción y el desgaste. En algunas realizaciones no limitantes, los lubricantes sólidos son lubricantes sólidos inorgánicos. Como se usa en el presente documento, "lubricante sólido inorgánico" significa que los lubricantes sólidos tienen un hábito cristalino característico que provoca que se rompan en placas planas y finas que fácilmente se deslizan unas sobre otras y, de esta manera, producen un efecto lubricante antifricción. Véase R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12<sup>a</sup> Ed. 1993) en la página 712, incorporado por referencia en el presente documento. La fricción es la resistencia al deslizamiento de un sólido sobre otro. F. Clauss, Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids (1972) en la página 1, incorporado por referencia en el presente documento.

30 En algunas realizaciones no limitantes, las partículas tienen una estructura lamelar. Las partículas que tienen una estructura lamelar están compuestas de láminas o placas de átomos en serie hexagonal, con un fuerte enlace dentro de una lámina y enlaces de van der Waals débiles entre las láminas, proporcionando una baja resistencia a la cizalla entre láminas. Un ejemplo no limitante de una estructura lamelar es una estructura cristalina hexagonal. Las partículas sólidas inorgánicas que tienen una estructura de fullereno lamelar (es decir, una bucky-esfera) pueden ser útiles también en la presente invención.

35 Los ejemplos no limitantes de materiales adecuados que tienen una estructura lamelar que son útiles en la formación de las partículas de la presente invención incluyen nitruro de boro, grafito, dicalcogenuros metálicos, mica, talco, yeso, caolinita, calcita, yoduro de cadmio, sulfuro de plata, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los dicalcogenuros metálicos ademados incluyen disulfuro de molibdeno, diselenuro de molibdeno, disulfuro de tantalio, diselenuro de tantalio, disulfuro de tungsteno, diselenuro de tungsteno, y mezclas de cualquiera de los anteriores.

40 En algunas realizaciones no limitantes, el material de refuerzo pueden ser hebras de fibra de vidrio. Las hebras de fibra de vidrio se forman a partir de filamentos de vidrio, una clase de filamentos generalmente aceptada como basada en composiciones de óxido, tal como silicato modificado selectivamente con otras composiciones de óxido y distintas de óxido. Los filamentos de vidrio útiles pueden formarse a partir de cualquier tipo de composición de vidrio fibrizable conocida para los especialistas en la técnica, e incluyen aquellos preparados a partir de composiciones de vidrio fibrizables tales como "vidrio-E", "vidrio-A", "vidrio-C", "vidrio-D", "vidrio-R", "vidrio-S", y derivados de vidrio-E que están libres de flúor y/o libres de boro. Como se usa en el presente documento, el término "fibrizable" significa

un material que puede formarse en un filamento, fibra, hebra o hilo generalmente continuo. Como se usa en el presente documento, "derivados de vidrio-E" significa composiciones de vidrio que incluyen cantidades minoritarias de flúor y/o boro o que puede estar libres de flúor y/o libres de boro. Adicionalmente, como se usa en el presente documento, "cantidades minoritarias de flúor" significa menos del 0,5 por ciento en peso flúor, o menos del 0,1 por ciento en peso boro, y "cantidades minoritarias de boro" significa menos del 5 por ciento en peso boro, o menos del 2 por ciento en peso boro. El basalto y la lana mineral son ejemplos de otros materiales de vidrio fibrizables útiles en la presente invención. Los ejemplos no limitantes de materiales inorgánicos fibrizables no vítreos adecuados incluyen materiales cerámicos tales como carburo de silicio, carbono, cuarzo, grafito, mullita, óxido de aluminio y materiales cerámicos piezoeléctricos. En algunas realizaciones no limitantes, los filamentos de vidrio se forman a partir de vidrio-E. Tales composiciones y procedimientos de fabricación de filamentos de vidrio a partir de las mismas los conocen bien los especialistas en la técnica, tales composiciones de vidrio y procedimientos de obtención de fibras se desvelan en K. Loewenstein, *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres*, (3ª Ed. 1993) en las páginas 30-44, 47-60, 115-122 y 126-135, incorporado por referencia en el presente documento.

Las fibras de vidrio pueden tener un diámetro de filamento nominal que varía de 5,0 a 30,0 micrómetros (correspondiente a una denominación de filamento D a Y). Típicamente, las hebras de fibra de vidrio tienen una composición de revestimiento de la hebra que es compatible con la composición aplicada a al menos una porción de las superficies de las hebras de fibra de vidrio, tal como un residuo esencialmente seco. Pueden usarse refuerzos de la hebra de fibra de vidrio en forma troceada, hebras generalmente continuas, mallas, etc.

Las partículas también pueden ser partículas huecas formadas a partir de materiales seleccionados entre materiales inorgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales orgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales compuestos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de materiales adecuados a partir de los cuales pueden formarse las partículas huecas se han descrito anteriormente. En algunas realizaciones, las partículas huecas son esferas de vidrio huecas.

En algunas realizaciones no limitantes, los materiales de refuerzo pueden formarse a partir de materiales orgánicos no poliméricos. Los ejemplos no limitantes de materiales orgánicos no poliméricos útiles en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, estearatos (tal como estearato de cinc y estearato de aluminio), diamante, negro de humo, y estearamida.

En algunas realizaciones no limitantes, las partículas pueden formarse a partir de materiales inorgánicos poliméricos. Los ejemplos no limitantes de materiales inorgánicos poliméricos útiles incluyen polifosfazenos, polisilanos, polisiloxano, poligermanos, azufre polimérico, selenio polimérico, siliconas, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Un ejemplo no limitante de una partícula formada a partir de un material polimérico inorgánico adecuado para su uso en la presente invención, es TOSPEARL<sup>1</sup>, que es una partícula formada a partir de siloxanos reticulados y está disponible en el mercado en Toshiba Silicones Company, Ltd. de Japón. <sup>1</sup> Véase R. J. Perry "Applications for Cross-Linked Siloxane Particles" Chemtech. Febrero de 1999 en las págs. 39-44.

Las partículas pueden formarse a partir de materiales poliméricos orgánicos sintéticos que son químicamente diferentes del poliuretano o poli(ureauretano). Los ejemplos no limitantes de materiales poliméricos orgánicos adecuados incluyen, aunque sin limitación, materiales termoestables y materiales termoplásticos. Los ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados incluyen poliésteres termoplásticos tales como polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato, y polietileno naftalato, policarbonatos, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, y poliisobuteno, polímeros acrílicos tales como copolímeros de estireno y un monómero de ácido acrílico, y polímeros que contienen metacrilato, poliamidas, poliuretanos termoplásticos, polímeros de vinilo, y mezclas de cualquiera de los anteriores.

En algunas realizaciones no limitantes, el material orgánico polimérico es un polímero o copolímero (met)acrílico que comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en grupos silano, grupos carboxilo, grupos hidroxilo y grupos amida. En algunas realizaciones no limitantes, estos polímeros o copolímeros (met)acrílicos pueden estar presentes como nanofibras que tienen un diámetro de hasta aproximadamente 5000 nm, tal como de 5 a 5000 nm, o menor que una longitud de onda de luz visible, por ejemplo 700 nanómetros o menor, tal como 50 a 700 nanómetros. Las fibras pueden tener una forma de cinta y, en este caso, el diámetro pretende indicar la dimensión más larga de la fibra. Típicamente la anchura de las fibras con forma de cinta puede ser hasta 5000 nanómetros, tal como de 500 a 5000 nm y el espesor hasta 200 nm, tal como de 5 a 200 nm. Las fibras pueden prepararse por electrohilado de un fundido cerámico, un fundido polimérico o una solución de polímero.

Los polímeros (met)acrílicos adecuados pueden prepararse mediante polimerización por adición de materiales polimerizables insaturados que contienen grupos silano, grupos carboxilo, grupos hidroxilo y grupos amina o amida. Los ejemplos no limitantes de grupos silano útiles incluyen grupos que tienen la estructura Si-X<sub>n</sub> (en la que n es un número entero que tiene un valor que varía de 1 a 3 y X se selecciona entre cloro, alcoxi ésteres, y/o aciloxi ésteres). Tales grupos se hidrolizan en presencia de agua incluyendo humedad en el aire para formar grupos silanol que se condensan para formar grupos -Si-O-Si-. El polímero (met)acrílico puede contener funcionalidad hidroxilo, por ejemplo usando un monómero polimerizable etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo, tal como hidroxialquil ésteres de ácido (met)acrílicos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo. El polímero (met)acrílico opcionalmente contiene una funcionalidad nitrógeno introducida desde los monómeros

etilénicamente insaturados que contienen nitrógeno, tales como aminas, amidas, ureas, imidazoles y pirrolidonas. El análisis adicional de tales polímeros (met)acrílicos y procedimientos de obtención de fibras se desvelan en la Solicitud de Patente de Estados Unidos con N° de Serie \_\_\_/\_\_\_ titulada "Transparent Composite Articles" y la Solicitud de Patente de Estados Unidos con N° de Serie /\_\_\_ titulada "Organic-Inorganic Polymer Composites and Their Preparation by Liquid Infusion", cada una presentada concurrentemente con la presente e incorporada por referencia en el presente documento.

Los ejemplos no limitantes de materiales orgánicos fibrizables adecuados incluyen algodón, celulosa, caucho natural, lino, ramio, cáñamo, sisal y lana. Los ejemplos no limitantes de materiales poliméricos orgánicos fibrizables adecuados incluyen aquellos formados a partir de poliamidas (tales como nylon y aramidás) (tales como las fibras de aramida KEVLAR™), poliésteres termoplásticos (tales como polietilen tereftalato y polibutilen tereftalato), acrílicos (tales como poliacrilonitrilos), poliolefinas, poliuretanos y polímeros de vinilo (tales como alcohol polivinílico). Los materiales de vidrio no fibrizables útiles en la presente invención y procedimientos para preparar y procesar tales fibras se analizan extensamente en la Enciclopedia of Polimer Science and Technology, Vol. 6 (1967) en las páginas 505-712, que se incorpora específicamente por referencia en el presente documento.

Se entiende que las combinaciones de copolímeros de cualquiera de los materiales anteriores y combinaciones de fibras formadas a partir de cualquiera de los materiales anteriores pueden usarse en la presente invención, si se desea. Además, el término hebra puede abarcar al menos dos fibras diferentes fabricadas de materiales fibrizables diferentes. Como se usa en el presente documento, el término "fibrizable" significa un material que puede formarse en un filamento, fibra, hebra o hilo generalmente continuo.

Las fibras termoplásticas adecuadas pueden formarse por una diversidad de procedimientos de extrusión de polímero y formación de fibra, tales como, por ejemplo, estirado, hilado en estado fundido, hilado en seco, hilado en húmedo e hilado hueco. Tales procedimientos los conocen bien los especialistas en la técnica y creemos que un análisis adicional de los mismos no es necesario en vista de la presente divulgación. Si se necesita información adicional, tales procedimientos se desvelan en Enciclopedia of Polimer Science and Technology, Vol. 6 pág. 507-508.

Los ejemplos no limitantes de fibras de poliamida útiles incluyen fibras de nylon, tales como nylon 6 (un polímero de caprolactama), nylon 6,6 (un producto de condensación de ácido adípico y hexametildiamina), nylon 12 (que puede fabricarse a partir de butadieno) y nylon 10, polihexametilen adipamida, poliamida-imidas y aramidás tales como KEVLAR™, que está disponible en el mercado en E. I. duPont de Nemours, Inc. de Wilmington, Del.

Los ejemplos no limitantes de fibras termoplásticas de poliéster útiles incluyen aquellas compuestas por polietilen tereftalato y polibutilen tereftalato.

Los ejemplos no limitantes de fibras útiles formadas a partir de polímeros acrílicos incluyen poliacrilonitrilos que tienen al menos aproximadamente un 35% en peso de unidades acrilonitrilo, o al menos aproximadamente un 85% en peso, que pueden copolimerizarse con otros monómeros de vinilo tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno, vinilpiridina, ésteres acrílicos o acrilamida. Véase Enciclopedia of Polimer Science and Technology, Vol. 6 pág. 559-561.

Los ejemplos no limitantes de fibras de poliolefina útiles generalmente están compuestas de al menos un 85% en peso de etileno, propileno, u otras olefinas. Véase Enciclopedia of Polimer Science and Technology, Vol. 6 pág. 561-564.

Los ejemplos no limitantes de fibras útiles formadas a partir de polímeros de vinilo pueden formarse a partir de policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, politetrafluoroetileno, y alcohol polivinílico.

Ejemplos no limitantes adicionales de materiales termoplásticos fibrizables que se cree que son útiles en la presente invención incluyen poliimidás, poliéter sulfonas, polifenil sulfonas, poliéter cetonas, óxidos de polifenileno, sulfuros de polifenileno y poliacetales fibrizables.

Se entiende que mezclas o copolímeros de cualquiera de los materiales anteriores y combinaciones de fibras formadas a partir de cualquiera de los materiales anteriores pueden usarse en la presente invención, si se desea. También, las fibras termoplásticas pueden tener un agente anti-estático revestido sobre las mismas.

Los materiales de refuerzo adecuados pueden incluir mallas o tejidos compuestos por cualquiera de las fibras analizadas anteriormente. Un procedimiento cada vez más popular para formar materiales compuestos es por moldeo por compresión o estampado de una lámina moldeable de una resina termoplástica reforzada con fibras tales como una malla de fibra de vidrio, a menudo denominadas mallas de vidrio termoplásticas o "GMT". Estas láminas compuestas pueden usarse para formar artículos tales como componentes del automóvil y carcasas de ordenador. Un ejemplo de una lámina de GMT con éxito en el mercado es la AZDEL® lámina compuesta moldeable que se forma extruyendo capas de una lámina de resina de polipropileno con mallas cosidas de hebras continuas de fibra de vidrio. La lámina compuesta AZDEL® está disponible en el mercado en Azdel, Inc. de Shelby, N.C.

Para reforzar un material de la matriz de resina, las Patentes de Estados Unidos N° 3.664.909, 3.713.962 y

3.850.723 desvelan mallas fibrosas de filamentos no trenzados que pueden estratificarse con mallas de refuerzo de hebras de fibras.

5 La Patente de Estados Unidos N° 4.847.140 desvela un medio aislante formado cosiendo una capa suelta de fibras inorgánicas, tales como de vidrio, enlazadas juntas mediante una banda de soporte que es una combinación de fibras inorgánicas y orgánicas, comprendiendo la banda de soporte hasta aproximadamente un 10% en peso de fibras orgánicas.

10 Las Patentes de Estados Unidos N° 4.948.661, 5.011.737, 5.071.608 y 5.098.624 desvelan productos termoplásticos moldeados reforzados con fibras producidos combinando de forma íntima fibras de vidrio de refuerzo y fibras termoplásticas en una banda y calentando la banda hasta el punto de fusión de las fibras termoplásticas mientras se aplica presión a la banda para presionar la banda en una estructura consolidada.

Un ejemplo no limitante de una malla de fibra hilada de polipropileno útil está disponible en el mercado en Fiberweb N.A., Inc. de Simpsonville, S.C.

15 Los ejemplos no limitantes de materiales termoestables de refuerzo adecuados incluyen poliésteres termoestables, vinil ésteres, materiales epoxi, fenólicos, aminoplastos, poliuretanos termoestables, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Un ejemplo no limitante específico de una partícula polimérica sintética formada a partir de un material epoxi es una partícula de microgel epoxi.

20 La concentración de partículas de refuerzo presentes en el artículo o revestimiento curado puede determinarse, si se desea, por una diversidad de técnicas de análisis bien conocidas en la técnica, tales como Microscopía Electrónica de Transmisión ("TEM"), Microscopía Electrónica de Exploración Superficial ("X-SEM"), Microscopía de Fuerza Atómica ("AFM"), y Espectroscopía Foelectrónica de rayos X.

25 En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención se refiere a composiciones curadas como se ha descrito previamente en las que las partículas de refuerzo tienen un tamaño de partícula medio de menos de 100 micrómetros antes de la incorporación en la composición, o menor de 50 micrómetros antes de la incorporación en la composición. En otras realizaciones no limitantes, la presente invención se refiere a composiciones curadas como se ha descrito previamente en las que las partículas de refuerzo tienen un tamaño de partícula medio que varía de 1 a menos de 1000 nanómetros antes de la incorporación en la composición, o de 1 a 100 nanómetros antes de la incorporación en la composición.

30 En otras realizaciones no limitantes, la presente invención se refiere a composiciones curadas como se ha descrito previamente en las que las partículas tienen un tamaño de partícula medio que varía de 5 a 50 nanómetros antes de la incorporación en la composición, o de 5 a 25 nanómetros antes de la incorporación en la composición.

35 En una realización donde el tamaño de partícula medio de las partículas es al menos aproximadamente un micrómetro, el tamaño de partícula medio puede medirse de acuerdo con técnicas de dispersión láser conocidas. Por ejemplo, el tamaño de partícula medio de tales partículas se mide usando un instrumento para medir el tamaño de partícula por difracción láser Horiba, modelo LA 900, que usa un láser de helio-neón con una longitud de onda de 633 nm para medir el tamaño de las partículas y supone que las partículas tienen una forma esférica, es decir, el "tamaño de partícula" se refiere a la esfera más pequeña que encerrará completamente la partícula.

40 En una realización de la presente invención en la que el tamaño de las partículas es menor de o igual a un micrómetro, el tamaño de partícula medio puede determinarse examinando visualmente una microfotografía electrónica de una imagen de microscopía electrónica de transmisión ("TEM"), midiendo el diámetro de las partículas en la imagen, y calculando el tamaño de partícula medio basado en el aumento de la imagen TEM. Un especialista en la técnica entenderá cómo preparar tal imagen TEM, y una descripción de dicho procedimiento se desvela en los ejemplos expuestos más adelante. En una realización no limitante de la presente invención, se produce una imagen TEM con un aumento de 105.000 X, y un factor de conversión se obtiene dividiendo el aumento por 1000. Tras la inspección visual, el diámetro de las partículas se mide en milímetros, y la medición se convierte en nanómetros usando el factor de conversión. El diámetro de la partícula se refiere a la esfera de menor diámetro que encerraría completamente la partícula.

50 La forma (o morfología) del material de refuerzo puede variar dependiendo de la realización específica de la presente invención y su aplicación pretendida. Por ejemplo, pueden usarse morfologías generalmente esféricas (tales como perlas sólidas, microperlas, o esferas huecas), así como partículas que son cúbicas, laminares, o aciculares (alargadas o fibrosas). Además, las partículas pueden tener una estructura interna que es hueca, porosa o libre de huecos, o una combinación de cualquiera de los anteriores, por ejemplo, un centro hueco con paredes porosas o sólidas. Para más información sobre características adecuadas de las partículas véase H. Katz et al. (Ed.), Handbook of Fillers and Plastics (1987) en las páginas 9-10, incorporado por referencia en el presente documento.

55 Un especialista en la técnica reconocerá que mezclas de una o más partículas que tienen diferentes tamaños de partícula medios pueden incorporarse en las composiciones de acuerdo con la presente invención para conferir las propiedades y características deseadas a las composiciones. Por ejemplo, pueden usarse partículas de varios

tamaños de partícula en las composiciones de acuerdo con la presente invención.

En algunas realizaciones no limitantes, el material o materiales de refuerzo están presentes en la composición en una cantidad que varía del 0,01 al 75 por ciento en peso, o del 25 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes que forman la composición.

5 Las partículas de refuerzo pueden estar presentes en una dispersión, suspensión o emulsión en un vehículo. Los ejemplos no limitantes de vehículos adecuados incluyen, aunque sin limitación, agua, disolventes, tensioactivos, o una mezcla de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen, aunque sin limitación, aceite mineral, alcoholes tales como metanol o butanol, cetonas tales como metil amil cetona, hidrocarburos aromáticos tales como xileno, glicol éteres tales como monobutil éter de etilenglicol, ésteres, alifáticos, 10 y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Pueden usarse técnicas de dispersión tales como trituración, molienda, microfluidización, ultrasonidos, o cualquier otra técnica de dispersión bien conocida en la técnica de revestimientos o formulación de artículos moldeados. Como alternativa, las partículas pueden dispersarse por cualquier otra técnica de dispersión conocida en la técnica. Si se desea, las partículas en una forma distinta de la coloidal pueden añadirse posteriormente a una mezcla de 15 otros componentes de la composición y dispersarse en su interior usando cualquier técnica de dispersión conocida en la técnica.

Otra realización de la presente invención se refiere a un sustrato para automóvil revestido que comprende un sustrato para automóvil y una composición curada revestida sobre al menos una porción del sustrato para automóvil, seleccionándose la composición curada entre cualquiera de las composiciones anteriores. En otra realización más, 20 la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un sustrato para automóvil revestido que comprende proporcionar un sustrato para automóvil y aplicar sobre al menos una porción del sustrato para automóvil una composición de revestimiento seleccionada entre cualquiera de las composiciones anteriores. De nuevo, los componentes usados para formar las composiciones curadas en estas realizaciones pueden seleccionarse entre los componentes analizados anteriormente, y los componentes adicionales también pueden seleccionarse entre aquellos citados anteriormente.

Los sustratos elastoméricos flexibles adecuados pueden incluir cualquiera de los materiales sintéticos termoplásticos o termoestables bien conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de materiales de sustrato elastomérico flexibles adecuados incluyen polietileno, polipropileno, poliolefina termoplástica ("TPO"), poliuretano moldeado por 25 inyección-reacción ("RIM"), y poliuretano termoplástico ("TPU").

Los ejemplos no limitantes de materiales termoestables útiles como sustratos para revestimiento con composiciones de la presente invención incluyen poliésteres, epóxidos, fenólicos, poliuretanos tales como materiales termoestables "RIM", y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados incluyen poliolefinas termoplásticas tales como polietileno, polipropileno, poliamidas tales como nylon, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, policarbonatos, 35 copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), caucho de terpolímero de etileno propileno dieno ("EPDM"), copolímeros, y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos no limitantes de sustratos metálicos adecuados útiles como sustratos para revestimiento con composiciones de la presente invención incluyen metales ferrosos (por ejemplo, hierro, acero, y aleaciones de los mismos), metales no ferrosos (por ejemplo, aluminio, cinc, magnesio, y aleaciones de los mismos), y mezclas de 40 cualquiera de los anteriores. En el uso particular de componentes del automóvil, el sustrato puede formarse a partir de acero laminado en frío, acero electrolgalvanizado tal como acero electrolgalvanizado por inmersión en caliente, acero de hierro-cinc electrolgalvanizado, aluminio, y magnesio.

Cuando los sustratos se usan como componentes para fabricar vehículos de automoción (incluyendo, aunque sin limitación, automóviles, camiones y tractores), pueden tener cualquier forma, y pueden seleccionarse entre los 45 sustratos metálicos y flexibles descritos anteriormente. Las formas típicas de los componentes de una carrocería de automóvil pueden incluir bastidores, capós, puertas, carcasas para retrovisores, parachoques, y embellecedores para vehículos de automoción.

En realizaciones de la presente invención dirigidas a aplicaciones en automoción, las composiciones curadas pueden ser, por ejemplo, el revestimiento de electrodeposición, el primer revestimiento, el revestimiento base y/o el 50 revestimiento superior. Los revestimientos superiores adecuados incluyen mono-revestimientos y materiales combinados de revestimiento base/revestimiento transparente. Los mono-revestimientos se forman a partir de una o más capas de una composición de revestimiento coloreada.

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) puede estar reforzados con fibra de vidrio para formar un artículo compuesto, tal como, por ejemplo, una pala de molino eólico, paneles resistentes a 55 explosión, paneles resistentes a balas y cúpulas protectoras.

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) pueden ser útiles como una o más capas en un artículo multicapa. Si se desea, el artículo multicapa puede estar laminado.

En algunas realizaciones no limitantes, el polímero se corta mientras está caliente, se granula, extruye y/o muele y se somete a calandrado hasta obtener láminas y se ensambla en laminados y se envejece durante varios días, una semana, o más tiempo, a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

5 En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona artículos que tienen múltiples capas de poliuretanos y/o poli(ureauretanos) de la presente invención. El The espesor de cada capa y el espesor global del artículo puede variar según se desee. Los ejemplos no limitantes de espesores adecuados de las capas y artículos se analizan a continuación. Las capas pueden laminarse juntas, si se desea.

10 En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona artículos multicapa o laminados que comprenden: (a) al menos una capa de los poliuretanos o poli(ureauretanos) de la presente invención como se ha analizado anteriormente: y (b) al menos una capa de un sustrato seleccionado entre el grupo que consiste en papel, vidrio, cerámico, madera, mampostería, tejido, metal o material polimérico orgánico y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, la capa (a) de poliuretanos o poli(ureauretanos) de la presente invención es químicamente o físicamente diferente del material polimérico orgánico de la capa (b), es decir, tiene al menos un átomo, disposición de átomos o configuración diferente. En otras realizaciones, pueden usarse dos o más capas del mismo o similar poliuretanos o poli(ureauretanos) de la presente invención.

15 En algunas realizaciones no limitantes, el sustrato es un material orgánico polimerizado ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástica, tales como la resina unida a carbonato deriva de bisfenol A y fosgeno, que se vende con la marca comercial LEXAN® de GE Plastics de Pittsfield, Massachusetts; un poliéster, tal como el material vendido con la marca comercial MYLAR de E.I. duPont de Nemours Co. de Wilmington, Delaware; un poli(metil metacrilato), tal como el material vendido con la marca comercial PLEXIGLAS de Altuglas Internacional de Philadelphia, Pensilvania; poliuretanos basados en polihexileno-policarbonato; polimerizados de un monómero de poliol(alil carbonato), especialmente bis(alil carbonato) de di-etilenglicol, monómero se vende con la marca comercial CR-39 por PPG Industries, Inc., y polimerizados de copolímeros de un poliol (alil carbonato), por ejemplo, dietilenglicol bis(alil carbonato), con otros materiales monoméricos copolimerizables, tales como copolímeros con acetato de vinil, y copolímeros con un poliuretano que tiene funcionalidad diacrilato terminal, como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 4.360.653 y 4.994.208; y copolímeros con uretanos alifáticos, cuya porción terminal contiene grupos funcionales alilo o acrililo, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.200.483; poli(vinil acetato), polivinilbutiral, poliuretano, polímeros de miembros del grupo que consiste en monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenil benceno, y monómeros de trimetilol propano triacrilato etoxilado; acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poliestireno y copolímeros de estireno con metacrilato de metil, acetato de vinilo y acrilonitrilo.

20 Un ejemplo no limitante de un poliuretano basado en polihexileno-policarbonato adecuado puede prepararse como sigue: un prepolímero terminado en hidroxilo se fabrica a partir de 0,2 equivalentes de un carbonato diol basado en hexanodiol con peso molecular 1000 (PC-1733, disponible en el mercado en Stahl), 0,8 equivalentes de 1,5-pentanodiol, y 1,0 equivalentes de trimetilhexanodiisocianato. Los componentes se calientan a 180 °F (82 °C) y se usan 100 ppm de dilaurato de dibutilestaño como catalizador. El prepolímero tiene un peso equivalente de 218 gramos/equivalente. El prepolímero terminado en hidroxilo se disuelve en un disolvente de ciclohexanona y 1 equivalente de Desmodur 3390 (trilsocianurato trímero de hexanodiisocianato) se añade como un reticulante y se mezcla. La solución de revestimiento tiene un 95% de sólidos con una viscosidad de 3000 centipoise. La solución puede revestirse en estado fluido sobre cualquier policarbonato de bisfenol A tal como Lexan y curarse en un horno a 250 °F (121 °C) durante 4 horas. El espesor del revestimiento puede variar de 50 a 125 µm de espesor y es elastomérico.

25 El número y espesor de las capas puede variar según sea deseado. Por ejemplo, el espesor de una sola capa puede variar de 0,1 mm a 60 cm, o de 2 mm a 60 cm, o de 0,3 cm a 2,5 cm. El número de capas puede variar de 2 a 10, o de 2 a 4, según se desee. El espesor global del artículo o laminado multicapa puede variar de 2 mm a 15 cm o mayor, o de 2 mm a 5 cm. Para aplicaciones balísticas, el espesor global del poliuretano o poli(ureauretano) de la presente invención puede variar de 2 mm a 15 cm o mayor, o de 2 mm a 5 cm. También, para aplicaciones balísticas los sustratos adecuado para laminado con los poliuretanos y/o poli(ureauretanos) de la presente invención incluyen poliésteres, policarbonatos, o elastómeros de poliéter termoplástico, por ejemplo. La capa o capas de poliuretano o poli(ureauretano) de la presente invención puede colocarse sobre el exterior del laminado (orientada hacia el impacto balístico potencial), en el interior del laminado, o en cualquier otro sitio entre medias.

30 En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden tener un contenido de segmento duro del 10 al 100 por cien en peso, o del 20 al 80 por ciento en peso, o del 30 al 75 por ciento en peso. El cálculo del segmento se ha analizado en detalle anteriormente.

35 En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención generalmente tienen un contenido de uretano (Wu) del 20 al 40 por ciento en peso, o del 21 al 36 por ciento en peso, o del 30 al 40 por ciento en peso. El contenido de uretano es el porcentaje en peso de las uniones uretano presentes en el polímero y puede calcularse determinando el número total de equivalentes, y a partir de ahí el peso total de todos los reactantes, y dividiendo el peso total de las uniones uretano que pueden obtenerse a partir de estos reactantes por

5 el peso total de los propios reactantes. El siguiente ejemplo explicará adicionalmente el cálculo. En un Ejemplo un artículo de poliuretano se preparó haciendo reaccionar 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano y un equivalente de 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W). El peso equivalente del 1,4-butanodiol es 45, el peso equivalente del trimetilolpropano es 44,7 (corregido para impurezas) y el peso equivalente del DESMODUR W es 131,2. Por lo tanto, el peso real de los ingredientes usados es 31,54 partes en peso de 1,4-butanodiol; 13,2 partes en peso de trimetilolpropano y 131,2 partes en peso de DESMODUR W o un peso de reactante total de 175,9 partes en peso. Un equivalente de DESMODUR W producirá un equivalente de unión uretano. El peso equivalente de una unión uretano es 59, de manera que el peso total de las uniones uretano determinado multiplicando el peso equivalente por el número de equivalentes sería también de 59. Por lo tanto, el peso total de la unión uretano, 59, dividido por el peso total de los reactantes, 175,9, multiplicado por 100 para convertirlo en porcentaje, daría un porcentaje en peso de unión uretano del 33,49 por ciento en peso.

15 De una manera análoga, el porcentaje en peso de las estructuras cíclicas ( $W_c$ ) (tal como por ejemplo ciclohexilo) puede calcularse. En el Ejemplo el único material que contribuye a los restos ciclohexilo es DESMODUR W. Un equivalente de DESMODUR W produciría un equivalente de resto ciclohexilo que tiene un peso equivalente de 81. Por lo tanto, el peso total de resto ciclohexilo sería igual a 81 y esto dividido por el peso total de reactantes o 175,9 produciría un  $W_c$  del 46 por ciento. En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden tener un contenido cíclico del 10 al 80 por ciento en peso, del 20 al 70 por ciento en peso, del 30 al 70 por ciento en peso, o del 30 al 60 por ciento en peso

20 En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos o poli(ureauretanos) de la presente invención resultantes cuando se curan pueden ser sólidos, y esencialmente transparente en algunas realizaciones no limitantes, el poliuretano puede estar parcialmente curado o totalmente curado, de manera que no ocurre esencialmente reacción adicional.

25 En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención generalmente tienen un peso molecular promedio en número, según se estima a partir de las mediciones de viscosidad inherente, de al menos 20.000 gramos/mol, o que varía de 20.000 a 1.000.000 gramos/mol, o que varía de 20.000 a 800.000 gramos/mol. Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención generalmente tienen un peso molecular promedio por reticulación de al menos 500 gramos por mol, en algunas realizaciones que varía de 500 a 15.000 gramos/mol, o que varía de 1800 a 15.000 gramos/mol. Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención generalmente tienen una densidad de reticulación de al menos 11.000 gramos por mol.

30 En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención cuando están curados pueden tener una baja densidad. En algunas realizaciones no limitantes, la densidad puede ser de al menos 0,9 a menos de 1,25 gramos/cm<sup>3</sup>, o de al menos 1,0 a menos de 1,45 gramos/cm<sup>3</sup>, o de 1,08 a 1,37 gramos/cm<sup>3</sup>, o de 1,08 a 1,13. En algunas realizaciones no limitantes, la densidad de poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención puede ser menor que la de LEXAN (densidad de aproximadamente 1,21 g/cm<sup>3</sup>) y el acrílico estirado convencional (densidad de aproximadamente 1,18 g/cm<sup>3</sup>). La densidad puede medirse usando un instrumento DensiTECH fabricado por Tech Pro, incorporated. En algunas realizaciones no limitantes, la densidad se mide de acuerdo con ASTM D 792-00.

35 También, algunos poliuretanos y poli(ureauretanos) ópticamente transparentes después de calentarlos muestran una exotermia a baja temperatura a aproximadamente -70 °C (el análisis térmico diferencial puede determinarse usando un analizador térmico duPont 900), a aproximadamente 11 °C, que indica que los polímeros son generalmente amorfos.

En algunas realizaciones no limitantes, puntos de reblandecimiento de 65 °C a 200 °C, punto de fusión de 80 °C a 220 °C, y temperaturas de descomposición de 280 °C a 330 °C en una atmósfera de nitrógeno son típicos.

45 Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden usarse para formar artículos que tienen buena resistencia al impacto o flexibilidad, alta resistencia al impacto, alta resistencia a tracción, resistencia a la deformación térmica, buena dureza, alto módulo de Young, alto factor K, buena resistencia a los disolventes, buena claridad o transparencia, alta transmitancia de luz, baja turbidez, buena resistencia a las condiciones atmosféricas, buena absorción de energía, buena estabilidad a la humedad, buena estabilidad a la luz ultravioleta, y/o buena resistencia balística.

50 Los ejemplos no limitantes de procedimientos y equipos adecuados para medir la resistencia al impacto y firmeza al impacto se han analizado con detalle anteriormente.

En algunas realizaciones, la temperatura de deformación térmica de artículos curados de la invención puede ser de al menos aproximadamente 190 °F (88 °C) o estar por encima de aproximadamente 200 °F (93 °C), según se determina de acuerdo con ASTM-D-648.

55 La dureza de los poliuretanos y poli(ureauretanos) puede determinarse mediante la dureza Shore y, por consiguiente, en algunas realizaciones los artículos de la invención tienen una dureza Shore D a temperatura ambiente (25 °C) usando un durómetro Shore D de al menos 75 o al menos 80.

La resistencia a tracción en el límite elástico o a rotura puede medirse de acuerdo con ASTM-D 638-03. En algunas realizaciones no limitantes, la resistencia a tracción en el límite elástico es al menos aproximadamente 6.800 lb/pulg<sup>2</sup> (47 MPa) de acuerdo con ASTM-D 638-03; o aproximadamente 6.800 a aproximadamente 20.000 lb/pulg<sup>2</sup> (de aproximadamente 47 a aproximadamente 138 MPa), o de aproximadamente 12.000 a aproximadamente 20.000 lb/pulg<sup>2</sup> (de aproximadamente 83 a aproximadamente 138 MPa).

El módulo de Young puede medirse de acuerdo con ASTM-D 638-03. En algunas realizaciones no limitantes, el módulo de Young es al menos 215.000 lb/pulg<sup>2</sup> (1482 MPa), o de 215.000 (1482 MPa) a 600.000 lb/pulg<sup>2</sup> (4137 MPa), o de 350.000 (2413 MPa) a 600.000 lb/pulg<sup>2</sup> (4137 MPa). Para aplicaciones comerciales de ventana para la cabina de un avión, cuando la presión en la cabina es 10 psi (0,07 MPa) o mayor que la presión externa, las ventanas de la cabina pueden desviarse en la corriente de aire, aumentando de esta manera el ruido y disminuyendo la eficacia del combustible. Los valores del módulo de Young mayores indican un aumento de la tenacidad y una menor tendencia a que la ventana se desvíe en la corriente de aire. En algunas realizaciones no limitantes para aplicaciones en ventanillas de avión, los valores del módulo de Young pueden ser de al menos aproximadamente 350.000 (aproximadamente 2413 MPa). En aplicaciones balísticas típicas, las capas externas son de vidrio, que es suficientemente duro para deformar una bala dispersando la tensión del impacto sobre una gran área antes de que penetre en las capas subyacentes.

El factor K es una medida de la propagación de grietas. La propagación de grietas puede medirse de acuerdo con la norma del departamento de defensa de Estados Unidos MIL-PRF-25690B (29 de enero de 1993). En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención tienen un Factor K, o resistencia a la propagación de grietas, de al menos aproximadamente 1000 lb/pulg<sup>3/2</sup> (1.098.800 N/m<sup>3/2</sup>), o de aproximadamente 1000 lb/pulg<sup>3/2</sup> (1.098.800 N/m<sup>3/2</sup>) a aproximadamente 4000 lb/pulg<sup>3/2</sup> (4.395.200 N/m<sup>3/2</sup>), o de aproximadamente 2000 lb/pulg<sup>3/2</sup> (2.197.600 N/m<sup>3/2</sup>) a aproximadamente 4000 lb/pulg<sup>3/2</sup> (4.395.200 N/m<sup>3/2</sup>).

Las composiciones adecuadas para su uso en parabrisas de automóvil satisfacen el requisito convencional de transmisión de luz mínima del 70 por ciento o 86,5 por ciento o mayor (Iluminante A, lámpara de tungsteno 2.840 °K.) y menor del 2 por ciento de turbidez (ANSI CODE Z-26,1, 1966, Ensayo N° 18). El porcentaje de transmisión de luz y el porcentaje de turbidez pueden medirse mediante un Medidor de Turbidez de Esfera Giratoria Hunter de acuerdo con ASTM E903-82.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden tener características de resistencia a las condiciones atmosféricas destacadas según se mide por estabilidad a luz UV y estabilidad hidrolítica. La exposición a Fade-O-Mete® puede realizarse de acuerdo con ASTM G-25-70, Procedimiento A usando un medidor Fade-O-Meter, Tipo FDA-R, con N° de Serie F02951, fabricado por Atlas Electric Devices Co., Chicago, Illinois. La fuente de luz puede ser una lámpara de arco de carbono encerrada en un globo de sílice fundida. La temperatura operativa del medidor Fade-O-Meter (panel negro) puede ser de 140 °F (60 °C) y el instrumento funciona sin agua en la unidad de atomización. Los tamaños de muestra son 2 1/2 pulgadas por 1/8 pulgadas por 15,24 cm por 0,32 cm). La exposición al Weather-O-Meter® puede realizarse de acuerdo con ASTM D-1499-64 usando un medidor Weather-O-Meter, Tipo DMC, N° de Serie WO-1305. El tipo de fuente de luz puede ser una lámpara de arco de carbono doble encerrada en un globo de sílice condensada. La temperatura operativa del panel negro puede ser de 140 °F (60 °C). El rociado de agua es agua desionizada a una temperatura de aproximadamente 70 °F (21 °C). El número y tipo de boquillas rociadoras de agua que se usan son cuatro boquillas del N° 50. Como alternativa, la resistencia a UV puede determinarse usando QUV a 1000 horas de acuerdo con ASTM G-53.

La resistencia a abrasión puede medirse usando un abrasímetro Taber que tiene una muela de abrasión CS-10F con 500 gramos de peso, para un tamaño de muestra 3 pulgadas por 3 pulgadas por 1/8 pulgadas (7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm) de acuerdo con ASTM D 1044-99. En algunas realizaciones no limitantes, 100 ciclos de Taber pueden dar como resultado una turbidez del 30% para acrílico estirado y del 5% al 40%, o del 10% al 15% o menos de aproximadamente el 5% para los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden tener una buena resistencia a microfisuras por disolventes y ácidos. La resistencia a microfisuras puede medirse de acuerdo con la norma del departamento de defensa de Estados Unidos MIL-PRF-25690B (29 de enero de 1993). Los ejemplos no limitantes de disolventes y ácidos para el Ensayo de Microfisuras por Tensión incluyen metanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, acetato de etilo, acetona, tolueno, acetato de isobutilo, Skydrol (fluido hidráulico), combustible para reactores tales como JP-4, y una solución acuosa al 75% de ácido sulfúrico. En algunas realizaciones no limitantes, los artículos no revestidos preparados a partir de los poli-uretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención tienen una resistencia a microfisuras por tensión en disolvente orgánico y una solución acuosa al 75% en peso de ácido sulfúrico con una tensión de tracción de al menos 1000 psi (6,9 MPa), o de 1000 psi (6,9 MPa) a 4000 psi (27,6 MPa), o de 2000 psi (13,8 MPa) a 4000 psi (27,6 MPa). En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención, cuando no están revestidos, pueden soportar ácido sulfúrico al 75% durante hasta treinta días o cualquier disolvente orgánico entre 1000 psi (6,9 MPa) y 4000 psi (27,6 MPa) de tensión de membrana.

En algunas realizaciones no limitantes; los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención, cuando están polimerizados, pueden producir un polimerizado que tiene un índice de refracción de al menos 1,55, o al menos

1,56, o al menos 1,57, o al menos 1,58, o al menos 1,59, o al menos 1,60, o al menos 1,62, o al menos 1,65. En otras realizaciones no limitantes, los poli(ureauretanos) de la presente invención, cuando están polimerizados, pueden producir un polimerizado que tiene un número de Abbe de al menos 32, o al menos 35, o al menos 38, o al menos 39, o al menos 40, o al menos 44. El índice de refracción y el número de Abbe pueden determinarse por procedimientos conocidos en la técnica tales como el Procedimiento de Ensayo de la Norma Americana (ASTM) Número D 542-00. Además, el índice de refracción y el número de Abbe pueden determinarse usando diversos instrumentos conocidos. En una realización no limitante de la presente invención, el índice de refracción y el número de Abbe pueden medirse de acuerdo con ASTM D 542-00 con las siguientes excepciones: (i) ensayo de una a dos muestras/muestras de ensayo en lugar del mínimo de tres muestras de ensayo especificado en la Sección 7.3; y (ii) ensayar muestras no acondicionadas en lugar de acondicionar las muestras/muestras de ensayo antes de ensayarlas como se especifica en la Sección 8.1. Además, en una realización no limitante, puede usarse un refractómetro de Abbe digital de múltiple longitud de onda Atago, modelo DR-M2, para medir el índice de refracción y el número de Abbe de las muestras/muestras de ensayo.

Los artículos sólidos que pueden prepararse usando los poliuretanos o poli(ureauretanos) de la presente invención incluyen, aunque sin limitación, artículos o lentes ópticas, artículos o lentes fotocromáticos, ventanas, elementos transparentes, tales como ventanas generalmente transparente, parabrisas, luces laterales y luces traseras, elementos transparentes para avión, artículos con resistencia balística, componentes de molino eólico tales como paletas, y vidriados.

En algunas realizaciones no limitantes, el material de sustrato polimérico incluyendo la composición de revestimiento aplicada al mismo puede estar en forma de un elemento óptico tal como ventanas, lentes oftálmicas para corrección de la visión, superficies de visualización exteriores de pantallas de cristal líquido, tubos de rayos catódicos por ejemplo, tubos de visualización de video para televisiones y ordenadores, películas poliméricas transparentes, elementos transparentes, por ejemplo, parabrisas, elementos transparentes para aviones, laminados plásticos, etc.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención son deseables para una gran diversidad de usos. Son particularmente útiles como materiales de vidrio para ventanas de vidrio de seguridad para aviones. Aparte del vidrio para aviones, los poli-uretanos y poli(ureauretanos) de la invención en forma de lámina pueden usarse en aplicaciones arquitectónicas y pueden estar tintados o hechos opacos por pigmentación, si se desea. En tales aplicaciones, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la invención pueden estar en forma de lámina y pueden usarse solos o laminados a otros materiales como se ha analizado anteriormente. Las capas en el material compuesto pueden tener valores de módulo iguales o diferentes, según se desee. También, en algunas realizaciones los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la invención pueden usarse para lentes ópticas puesto que pueden ser ópticamente transparentes, no verse afectados por la exposición a luz ultravioleta y humedad y resistentes a la abrasión.

En otras realizaciones no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden usarse como sustratos de baja expansión térmica para deposición de películas conductoras para aplicaciones electrocromáticas, películas de absorción de microondas o películas de baja resistencia. En otras realizaciones no limitantes, un sustrato acrílico estirado puede estar revestido con un copolímero de acrilato de cianoetilo/acrílico y estar revestido adicionalmente con los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la invención pueden usarse en forma de lámina y pueden variar en espesor de 0,05 a 12,7 mm (de 2 a 500 mils), aunque pueden usarse láminas algo más finas o más gruesas, dependiendo de la aplicación. Para uso en aviones, en algunas realizaciones el espesor puede variar entre 1/8 pulgadas y 1/2 pulgadas (0,32 cm a 1,27 cm).

En alguna realización, una ventana de automóvil puede prepararse a partir de una resina de policarbonato termoplástica, tal como la vendida con la marca comercial LEXAN, con la composición de revestimiento de la presente invención aplicada como una capa resistente a las condiciones atmosféricas en el lado exterior de la ventana para aumentar la resistencia a las condiciones atmosféricas de la ventana. Como alternativa, una ventana de automóvil puede prepararse como un laminado de vidrio/LEXAN, con el vidrio como la capa exterior y la composición de revestimiento de la presente invención aplicada como una capa el lado interior del laminado.

La composición de revestimiento de la presente invención puede aplicarse a la superficie del sustrato usando cualquier procedimiento de revestimiento conocido. Deseablemente, las composiciones de revestimiento se revisten de forma fluida sobre la superficie del sustrato mediante un sistema de revestimiento fluido automático en el que la tensión superficial del líquido arroja una lámina de líquido coherente a través de la superficie del sustrato a medida que el dispositivo mecánico de revestimiento fluido atraviesa la lámina de sustrato. Un dispositivo de revestimiento fluido automático típicamente consiste en un brazo articulado que sostiene una boquilla conectada a un recipiente a presión donde la solución de resina está contenida. El brazo se mueve por un carril por encima de la lámina a revestir. La velocidad de flujo del líquido se ajusta usando el recipiente a presión. La velocidad transversal del brazo articulado se ajusta usando un potenciómetro. La distancia de la boquilla de la lámina se optimiza y mantiene constante, mediante el brazo articulado. Esto es particularmente importante para láminas curvas. El espesor del revestimiento se determina por la viscosidad inicial de la solución de resina y la velocidad de evaporación del disolvente. La velocidad de evaporación está controlada principalmente por la elección del disolvente y el flujo de

aire en metros cúbicos/minuto en la cabina de revestimiento ventilada. Como alternativa, las composiciones de revestimiento pueden prepararse y colarse en un molde apropiado molde para formar una estructura deseada, que puede aplicarse después como una capa a un sustrato adecuado, tal como a través de un procedimiento de laminación, o pueden usarse como una estructura monolítica.

- 5 La composición de revestimiento generalmente puede aplicarse a un sustrato por sí misma como un mono-revestimiento transparente o pigmentado, o como el revestimiento base pigmentado y/o el revestimiento superior transparente en un revestimiento compuesto de capa de color-más-capa transparente como saben los especialistas en la técnica. En algunas realizaciones, el revestimiento puede aplicarse antes que los grupos isocianato e hidroxilo reaccionen totalmente, por ejemplo rociando los componentes isocianato e hidroxilo por separado a través de una  
10 boquilla de mezcla para aplicar el revestimiento al sustrato. Como alternativa, el revestimiento puede curarse parcialmente en un horno y después someterse a un entorno de gran humedad, tal como alta humedad o rociado con agua, para hacer reaccionar adicionalmente y curar el revestimiento. Si se desea, la composición de revestimiento puede contener materiales adicionales bien conocidos en la técnica de revestimientos de superficie formulados, tales como tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, cargas, agentes anti-gasificantes, co-disolventes orgánicos, catalizadores, y otros adyuvantes habituales. Estos materiales pueden  
15 constituir hasta el 40 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.

Como se ha mencionado anteriormente, aunque las composiciones curadas pueden formarse a partir de composiciones de revestimiento líquidas, pueden formarse también a partir de composiciones de revestimiento formuladas como composiciones de revestimiento en polvo.

- 20 En otra realización no limitante, las composiciones curadas de la presente invención pueden ser útiles también como revestimientos decorativos o protectores para sustratos de plástico (elastomérico) pigmentados o sustratos de plástico coloreados en el molde ("MIC"). En estas aplicaciones, las composiciones pueden aplicarse directamente al sustrato de plástico o incluirse en la matriz de moldeo. Opcionalmente, un promotor de adhesión puede aplicarse en primer lugar directamente al sustrato plástico o elastomérico y la composición aplicarse como un revestimiento superior sobre el mismo.  
25

En otra realización no limitante, las composiciones de la presente invención pueden ser útiles también como capa protectora del desconchado, capa de revestimiento anti-lacerativa o capa de revestimiento resistente a rotura para vidrio u otros sustratos.

- 30 En una realización no limitante, el poliuretano polimerizado de la presente invención puede usarse para preparar artículos fotocromicos. En una realización más, el polimerizado puede ser transparente a esa porción del espectro electromagnético que activa la sustancia o sustancias fotocromicas, es decir, aquella longitud de onda de luz ultravioleta (UV) que produce la forma coloreada o abierta de la sustancia fotocromica y aquella porción del espectro visible que incluye la longitud de onda máxima de absorción de la sustancia fotocromica en su forma activada por UV, es decir, la forma abierta.

- 35 Los compuestos fotocromicos muestran un cambio de color reversible cuando se exponen radiación luminosa que implica rayos ultravioletas, tal como la radiación ultravioleta en la luz del sol o la luz de una lámpara de mercurio. Diversas clases de compuestos fotocromicos se han sintetizado y sugerido para su uso en aplicaciones en las que se desea un cambio de color reversible u oscurecimiento inducido por la luz del sol. Las clases de compuestos fotocromicos descritas más ampliamente son oxazinas, piranos y fulgidas.

- 40 El mecanismo general responsable del cambio de color reversible, es decir, un cambio en el espectro de absorción en el intervalo de visible de luz (400-700 nm), presentado por los diferente tipos de compuestos fotocromicos se ha descrito y categorizado. Véase John C. Crano, "Chromogenic Materials (Photochromic)", Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta Edición, 1993, pág. 321-332. El mecanismo general para las clases más comunes de compuestos fotocromicos, por ejemplo, indolino espiropiranos e indolino espiraoxazinas, implica un mecanismo electrocíclico. Cuando se exponen a radiación activante, estos compuestos se transforman de un compuesto de  
45 anillo cerrado incoloro en una especie de anillo abierto coloreada. En contraste, la forma coloreada de los compuestos fotocromicos de fulgida se produce por un mecanismo electrocíclico que implica la transformación de una forma de anillo abierto incoloro en una forma de anillo cerrado coloreada.

- Puede usarse una amplia diversidad de sustancias fotocromicas en la presente invención. En una realización no limitante, pueden usarse compuestos o sustancias orgánicas fotocromicas. En realizaciones alternativas no limitantes, la sustancia fotocromica puede incorporarse, por ejemplo, disuelta, dispersada o difundida en el polimerizado, o aplicada como un revestimiento sobre el mismo.  
50

- En una realización no limitante, la sustancia orgánica fotocromica puede tener un máximo de absorción activada dentro del intervalo visible de mayor de 590 nanómetros. En una realización no limitante adicional, el máximo de absorción activada dentro del intervalo visible puede variar de al menos 590 a 700 nanómetros. Estos materiales pueden presentar un color azul, verde azulado o morado azulado cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o matriz apropiados. Los ejemplos no limitantes de tales sustancias que son útiles en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, espiro(indolin) naftoxazinas y espiro(indolin) benzoxazinas. Estas y otras  
55

sustancias fotocromicas adecuadas se describen en las Patentes de Estados Unidos: 3.562.172; 3.578.602; 4.215.010; 4.342.668; 5.405.958; 4.637.698; 4.931.219; 4.816.584; 4.880.667; 4.818.096.

5 En otra realización no limitante, las sustancias orgánicas fotocromicas pueden tener al menos un máximo de absorción dentro del intervalo visible que varía de 400 y menos de 500 nanómetros. En una realización no limitante adicional, la sustancia puede tener dos máximos de absorción dentro de este intervalo visible. Estos materiales pueden presentar un color amarillo-naranja cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o matriz apropiados. Los ejemplos no limitantes de dichos materiales pueden incluir ciertos cromenos, tales como, aunque sin limitación, benzopiranos y naftopiranos. Muchos de tales cromenos se describen en las Patentes de Estados Unidos 3.587.605; 4.826.977; 5.066.818; 4.826.977; 5.066.818; 5.466.398; 5.384.077; 5.238.931; y 5.274.132.

10 En otra realización no limitante, la sustancia fotocromica puede tener un máximo de absorción dentro del intervalo visible que varía de 400 a 500 nanómetros y un máximo de absorción dentro del intervalo visible que varía de 500 a 700 nanómetros. Estos materiales pueden presentar colores que varían de amarillo/marrón a morado/gris cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o matriz apropiados. Los ejemplos no limitantes de estas sustancias pueden incluir ciertos compuestos de benzopirano que tienen sustituyentes en la posición 2 del anillo de pirano y un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, tal como un anillo de benzotieno o benzofurano condensado a la porción benceno del benzopirano. Ejemplos no limitantes adicionales de dichos materiales se desvelan en la Patente de Estados Unidos N° 5.429.774.

20 En algunas realizaciones no limitantes, la sustancia fotocromica para su uso en la presente invención puede incluir ditizonatos organo-metálicos fotocromicos, tales como, aunque sin limitación, arilhidrazidatos(arilazo)-tiofórmicos, tales como, aunque sin limitación, ditizonatos de mercurio que se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos 3.361.706. Las fulgidas y fulgimidas, tales como, aunque sin limitación, 3-furil y 3-tienil fulgidas y fulgimidas que se describen en la Patente de Estados Unidos 4.931.220 en la columna 20, línea 5 a columna 21, línea 38, pueden usarse en la presente invención. Las porciones pertinentes de las patentes descritas anteriormente se incorporan en el presente documento por preferencia.

25 En otras realizaciones no limitantes, los artículos fotocromicos de la presente invención pueden incluir una sustancia fotocromica o una mezcla de más de una sustancia fotocromica. En otras realizaciones no limitantes, pueden usarse diversas mezclas de sustancias fotocromicas para conseguir colores activados tales como un gris o marrón casi neutro.

30 La cantidad de sustancia fotocromica empleada puede variar. En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de sustancia fotocromica y la relación de sustancias (por ejemplo, cuando se usan mezclas) pueden ser tales que el polimerizado al que se aplica la sustancia o en le que se incorpora presenta un color resultante deseado, por ejemplo, un color sustancialmente neutro tal como tonalidades de gris o marrón cuando se activa con luz del sol sin filtrar, es decir, tan cerca de un color neutro como sea posible dados los colores de las sustancias fotocromicas activadas. En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de sustancia fotocromica usada puede depender de la intensidad del color de las especies activadas y el color final deseado.

35 En algunas realizaciones no limitantes, la sustancia fotocromica puede aplicarse a o incorporarse en el polimerizado por diversos procedimientos conocidos en la técnica. En una realización no limitante, la sustancia fotocromica puede disolverse o dispersarse dentro del polimerizado. En otras realizaciones no limitantes, la sustancia fotocromica puede embeberse en el polimerizado por procedimientos conocidos en la técnica. El término "embebido" o "embeber" incluye permeación de la sustancia fotocromica sola en el polimerizado, absorción por transferencia asistida por disolvente de la sustancia fotocromica en un polímero poroso, transferencia en fase vapor, y otros mecanismos de transferencia similares. En una realización no limitante, el procedimiento de embebido puede incluir revestir el artículo fotocromico con la sustancia fotocromica; calentar la superficie del artículo fotocromico; y retirar el revestimiento residual de la superficie del artículo fotocromico. En realizaciones alternativas no limitantes, el procedimiento de embebido puede incluir sumergir el polimerizado en una solución caliente de la sustancia fotocromica o por transferencia térmica.

40 En algunas realizaciones no limitantes, la sustancia fotocromica puede ser una capa separada entre capas adyacentes del polimerizado, por ejemplo, como una parte de una película polimérica; o la sustancia fotocromica puede aplicarse como un revestimiento o como parte de un revestimiento colocado sobre la superficie del polimerizado.

45 La cantidad de sustancia o composición fotocromica que contiene aplicada o incorporada la misma en el polimerizado puede variar. En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad puede ser tal que se produce un efecto fotocromico discernible a simple vista tras la activación. Dicha cantidad puede describirse, en general, como una cantidad fotocromica. En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad usada puede depender de la intensidad de color deseada tras la irradiación del mismo y el procedimiento usado para incorporar o aplicar la sustancia fotocromica. En general, cuanto más sustancia fotocromica se aplique o incorpore, mayor será la intensidad del color. En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de sustancia fotocromica incorporada en o aplicada sobre un polimerizado óptico fotocromico puede ser de 0,15 a 0,35 miligramos por centímetro cuadrado de superficie a la que la sustancia fotocromica se incorpora o aplica.

En otra realización, la sustancia fotocromica puede añadirse al poliuretano antes de curar por polimerización y/o colada el material. En esta realización, la sustancia fotocromica usada puede elegirse de manera que sea resistente a las interacciones potencialmente adversas, por ejemplo, con el isocianato presente. Tales interacciones adversas puede dar como resultado la desactivación de la sustancia fotocromica, por ejemplo, atrapándolas en forma abierta o cerrada.

Ejemplos no limitantes adicionales de sustancias fotocromicas adecuadas para su uso en la presente invención pueden incluir pigmentos fotocromicos y sustancias orgánicas fotocromicas encapsuladas en óxidos metálicos tales como aquellos desvelados en las Patentes de Estados Unidos 4.166.043 y 4.367.170; sustancias orgánicas fotocromicas encapsuladas en un polimerizado orgánico tales como aquellas desveladas en la Patente de Estados Unidos 4.931.220.

La invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes son en peso.

### **EJEMPLOS**

Las propiedades físicas expuestas a continuación se midieron como sigue:

- 15 La transmitancia de Luz (%) se midió de acuerdo con ASTM E903-82;  
El índice de amarilleamiento se midió de acuerdo con ASTM D 1925-70;  
El índice de refracción se midió en un refractómetro Abbe de múltiple longitud de onda, modelo DR-M2, fabricado por ATAGO Co., Ltd.; el índice de refracción de líquidos se midió de acuerdo con ASTM-D 1218; y el índice de refracción de sólidos se midió de acuerdo con ASTM-D 542;
- 20 La densidad (gramos/cm<sup>3</sup>) de sólidos se midió de acuerdo con ASTM-D 792-00;  
La abrasión de Taber (% turbidez) se midió para hasta 100 ciclos usando un abrasímetro de Taber que tenía una muela de abrasión CS-10F con 500 gramos de peso, para un tamaño de muestra de 3 pulgadas por 3 pulgadas por 1/8 pulgadas (7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm) de acuerdo con ASTM D 1044-99;  
La abrasión de Bayer (% turbidez) se midió de acuerdo con ASTM F 735-94 (Re-aprobado 2001);
- 25 La resistencia a la propagación de grietas, o factor K, se midió de acuerdo con norma del departamento de defensa de Estados Unidos MIL-PRF-25690B (29 de enero de 1993).  
La resistencia a tracción en el límite elástico, porcentaje de alargamiento en el límite elástico, y el módulo de Young se midieron a aproximadamente 25 °C de acuerdo con ASTM-D 638-03;  
La resistencia al impacto de Gardner se midió de acuerdo con ASTM-D 5420-04;
- 30 La resistencia al impacto multiaxial Dynatup se midió de acuerdo con ASTM-D 3763-02;  
La dureza Shore D se midió de acuerdo con un durómetro Shore D,  
El ensayo QUV-B se realizó durante 1000 horas de acuerdo con ASTM G-53;  
La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) se midió usando Análisis Mecánico Dinámico; y
- 35 El Coeficiente Lineal de Expansión Térmica se midió usando un analizador termomecánico duPont (TMA) de acuerdo con ASTM E 228-95,  
Las siguientes abreviaturas se usaron en el presente documento:  
CHDM: 1,4-ciclohexano dimetanol;  
Des N 3400: 60% dímero de diisocianato de hexametileno y 40% trímero de diisocianato de hexametileno disponible en el mercado en Bayer;
- 40 Des W: 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) disponible en el mercado en Bayer,  
MDI: 4,4'-diisocianato de metilen difenilo;  
Policaprolactona diol: policaprolactona diol Tone 0210 que tiene un peso molecular de 1000 g/mol disponible en el mercado en Solvay;
- 45 Policarbonato diol 1: policarbonato diol KM-10-1733 preparado a partir de hexanodiol que tiene un peso molecular de 1000 g/mol disponible en el mercado en Start:

Policarbonato diol 2: policarbonato diol KM10-1667 preparado a partir de hexanodiol que tiene un peso molecular de 1000 g/mol disponible en el mercado en Stahl;

TMDI: trimetildiisocianato de hexametileno;

TMP: trimetilolpropano; y

5 TMXDI: diisocianato de meta-tetrametilxilileno.

### **Ejemplo A**

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de las Formulaciones 2, 9, 19, 21, 23-25, 58-61, 86-109, y 115 se prepararon a partir de los componentes en las cantidades mostradas en las Tablas 1, 2, y 4-14.

10 Los poliuretanos (formulaciones que no incluyen agua) se prepararon en una cubeta de vidrio bajo una capa de nitrógeno con agitación. El poliisocianato se precalentó a una temperatura de aproximadamente 100 °C antes de la adición de los otros componentes. La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 10 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 30 minutos.

15 Cada una de las mezclas de poliuretano y poli(ureauretano) se desgasificó para retirar el dióxido de carbono y se coló en una celda de colada de 12°x13°x0,125° (30,5 cm x 33 cm x 0,3 cm) que se había precalentado a una temperatura de aproximadamente 121 °C. La celda llena se curó entonces en un horno durante un periodo de aproximadamente 48 horas a aproximadamente 121 °C.

Tabla 1

Formulación Nº	Poliisocianato		Poliol Ramificado		Diol		Contenido de Uretano (% p.)	Contenido Cíclico (% p.)	Peso Molecular por Reticulación (g/mol)	Contenido de Segmento Duro (% p.)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
9*	Des W	1,00	TMP	0,3	1,10-decanodiol	0,7	28,70	39,40	2056	74,00
19	Des W	1,00	TMP	0,3	1,10-decanodiol	0,65	26,82	36,40	2225	63,00
					Policarbonato diol 1	0,05				
* no es un ejemplo de la presente invención										

Tabla 2

Formulación N°	Poliisocianato		Poliol Ramificado		Diol		Contenido de Uretano (% p.)	Contenido Cíclico (% p.)	Peso Molecular por Reticulación (g/mol)	Contenido de Segmento Duro (% p.)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
21	Des W	1,00	TMP	0,3	1,4-butanodiol	0,6	27,54	37,81	2142	49,00
					poli carbonato diol 1	0,1				
23	Des W	1,00	TMP	0,4	1,10-decanodiol	0,5	25,08	34,44	2352	46,00
					Poli carbonato diol 1	0,1				
24	Des W	1,00	TMP	0,3	1,10-decanodiol	0,6	24,64	33,83	2395	46,00
					Poli carbonato diol 1	0,1				
25	Des W	1,00	TMP	0,3	1,4-butanodiol	0,5	23,38	32,10	2523	54,00
					Poli carbonato diol 1	0,2				

Tabla 4

Formulación N°	Poliisocianato		Poliol Ramificado		Diol		Contenido de Uretano (% p.)	Contenido Cíclico (% p.)	Peso Molecular por Reticulación (g/mol)	Contenido de Segmento Duro (% p.)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
58	Des W	1,00	TMP	0,3	1,5-pentanodiol	0,5	22,99	31,56	2568	35,00
					Policarbonato diol 1	0,2				
59	Des W	1,00	TMP	0,3	1,5-pentanodiol	0,6	26,96	37,01	2188	50,00
					Policarbonato diol 1	0,1				
60	DesW	1,00	TMP	0,3	1,6-pentanodiol	0,3	26,25	36,04	2247	64,00
					CHDM	0,3				
					Policarbonato diol 1	0,10				
61	Des W	1,00	TMP	0,4	1,5-pentanodiol	0,1	22,55	30,95	2617	37,00
					CHDM	0,3				
					Policarbonato diol 1	0,20				

Tabla 5

Formulación N°	Poliisocianato		Poliol Ramificado		Diol.		Contenido de Uretano (% p.)	Contenido Cíclico (% p.)	Peso Molecular por Reticulación (g/mol)	Contenido de Segmento Duro (% p.)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
86	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,46	21,71	29,80	2718	31,00
					Policarbonato diol 1	0,24				
87	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,47	22,02	30,22	2680	
					Policarbonato diol 1	0,23				
88	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,48	22,33	30,66	2642	
					Policarbonato diol 1	0,22				

Tabla 6

Formulación Nº	Poliisocianato		Poliol Ramificado		Diol		Contenido de Uretano (% p.)	Contenido Cíclico (% p.)	Peso Molecular por Reticulación (g/mol)	Contenido de Segmento Duro (% p.)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
89	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,49	22,65	31,10	2604	
					Policarbonato diol 1	0,21				
90	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,51	23,33	32,03	2529	
					Policarbonato diol 1	0,19				
91	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,52	23,69	32,52	2491	
					Policarbonato diol 1	0,18				
92	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,53	24,05	33,02	2453	
					Policarbonato diol 1	0,17				
93	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,54	24,43	33,54	2415	
					Policarbonato diol 1	0,16				
94	Des W	1,00	TMP	0,30	1,5-pentanodiol	0,55	24,82	34,07	2377	42,00
					Policarbonato diol 1	0,15				
95	Des W	1,00	TMP	0,3	1,5-pentanodiol	0,5	22,80	31,30	2020	
					Policarbonato diol 2	0,2				

(continuación)

Formulación N°	Poliisocianato		Poliol Ramificado		Diol		Contenido de Uretano (% p.)	Contenido Cíclico (% p.)	Peso Molecular por Reticulación (g/mol)	Contenido de Segmento Duro (% p.)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
96	Des W	1,00	TMP	0,3	1,5-pentanodiol	0,65	29,43	40,41	2005	59,00
					Policarbonato diol 2	0,05				
97	Des W	1,00	TMP	0,3	1,4-butanodiol	0,65	30,11	41,34	1959	
					Policarbonato diol 2	0,05				
98	Des W	1,00	TMP	0,3	1,5-pentanodiol	0,6	26,83	36,84	2199	
					Policarbonato diol 2	0,1				
99	Des W	1,00	TMP	0,3	1,4-butanodiol	0,5	23,31	32,00	2532	
					Policarbonato diol 1	0,2				
100	Des W	1,00	TMP	0,3	1,4-butanodiol	0,6	27,49	37,73	2147	
					Policarbonato diol 1	0,1				
101	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,46	21,97	30,16	2686	
					Policarbonato diol 1	0,24				
102	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,47	22,29	30,60	2647	
					Policarbonato diol 1	0,23				

(continuación)

Formulación N°	Poliisocianato		Poliol Ramificado		Diol		Contenido de Uretano (% p.)	Contenido Cíclico (% p.)	Peso Molecular por Reticulación (g/mol)	Contenido de Segmento Duro (% p.)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
103	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,48	22,62	31,05	2609	
					Policarbonato diol 1	0,22				
104	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,49	22,96	31,52	2570	
					Policarbonato diol 1	0,21				
105	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,51	23,67	32,49	2493	
					Policarbonato diol 1	0,19				

Tabla 7

Formulación N°	Poliisocianato		Poliol Ramificado		Diol		Contenido de Uretano (% p.)	Contenido Cíclico (% p.)	Peso Molecular por Reticulación (g/mol)	Contenido de Segmento Duro (% p.)
	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes	Tipo	Equivalentes				
106	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,52	24,04	33,00	2455	
					Policarbonato diol 1	0,18				
107	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,53	24,42	33,52	2416	
					Policarbonato diol 1	0,17				
108	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,54	24,81	34,07	2378	
					Policarbonato diol 1	0,16				
109	Des W	1,00	TMP	0,30	1,4-butanodiol	0,55	25,22	34,63	2339	
					Policarbonato diol 1	0,15				
115	Des W	1,00	TMP	0,05	CHDM	0,95	26,69	36,64	10965	
					Policarbonato diol 1	0,05				

Tabla 8

Formulación N°	Transmitancia de Luz (%)	Índice de Amarilleamiento	Índice de Refracción	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
19			1,521	1,0886
21			1,517	1,1327
23			1,523	1,1043
24			1,517	1,0971
25			1,521	1,1372

Tabla 9

Formulación N°	Abrasión de Taber		Abrasión de Bayer % Turbidez	Factor K (lb/pulg <sup>3/2</sup> ) / kN/m <sup>3/2</sup>	Módulo de Tracción en Lím. Elástico (lb/pulg <sup>2</sup> ) / MPa	Alargam. en Lím. Elástico (%)	Resistencia al Impacto Gardener (In-lbs)/ N.m	Módulo de Tracción en Lím. Elástico (10 <sup>6</sup> kPa)
	N° de Ciclos	% Turbidez						
19		33,9	45,9	(4309) 4734,71	(260000) 1830	14	(595) 62	1,79
21		28	40,77	(3211) 3528,2	(312000) 2196	14	(536) 61	2,15
23		38	43,08	(4628) 5085,2	(265000) 1865	12	(461) 52	1,83
24		39,1	43,17	(4869) 5350,1	(251000) 1766	15	(497) 56	1,73
25		24,5	37,83	(4528) 4975,4	(246000) 1731	14	(627) 71	1,70

5

Tabla 10

Formulación N°	Abrasión de Taber		Abrasión de Bayer % Turbidez	Factor K (lb/pulg <sup>3/2</sup> ) / kN/m <sup>3/2</sup>	Módulo de Tracción en Lím. Elástico (lb/pulg <sup>2</sup> ) / MPa	Alargam. en Lím. Elástico (%)	Resistencia al Impacto Gardener (In-lbs)/ N.m	Módulo de Tracción (10 <sup>6</sup> kPa)
	N° de Ciclos	% Turbidez						
58					(215000) 1513	20	(365) 41	1,48
59				(4035) 4433,7	(283000) 1991	10	(299) 34	1,95
60				(1598) 1755,9	(284000) 1999	18	(379) 43	1,96
61					(260000) 1830	17	(546) 62	1,79

Tabla 11

Formulación N°	Abrasión de Taber		Abrasión de Bayer % Turbidez	Factor K (lb/pulg <sup>3/2</sup> )/ kN/m <sup>3/2</sup>	Módulo de Tracción en Lím. Elástico (lb/pulg <sup>2</sup> ) / MPa	Alargam. en Lím. Elástico (%)	Resistencia al Impacto Gardener (In-lbs)/ N.m	Módulo de Tracción en Lím. Elástico (10 <sup>6</sup> kPa)
	N° de Ciclos	% Turbidez						
86							(317) 36	
87							(328) 32	
88							451) 51	
89					(227000) 1597	15	(472) 53	1,57
90					(244000) 1717	11	(445) 50	1,68
91					(255000) 1794	21	(411) 46	1,76
92					(263000) 1851	19	(426) 48	1,81
93					(266000) 1872	9	(443) 50	1,83
94					(270000) 1900	12	(403) 46	1,86
95					(259000) 1823	13	(406) 46	1,79
96					(280000) 1970	19	(255) 29	1,93
97					(299000) 2104	5	(290) 33	2,06
98					(272000) 1914	13	(405) 46	1,88
99							(346) 39	
100							(333) 38	
101							(363) 41	
102							(364) 41	

Tabla 12

Formulación N°	Abrasión de Taber		Abrasión de Bayer % Turbidez	Factor K	Módulo de Tracción en Lím. Elástico (lb/pulg <sup>2</sup> ) / MPa	Alargam. en Lím. Elástico (%)	Resistencia al Impacto Gardener (In-lbs)/ N.m
	N° de Ciclos	% Turbidez					
103							(367) 41
104							(367) 41
105							(360) 41

ES 2 385 359 T3

(continuación)

Formulación Nº	Abrasión de Taber		Abrasión de Bayer % Turbidez	Factor K	Módulo de Tracción en Lím. Elástico (lb/pulg <sup>2</sup> ) / MPa	Alargam. en Lím. Elástico (%)	Resistencia al Impacto Gardener (In-lbs)/ N.m
	Nº de Ciclos	% Turbidez					
106							(404) 46
107							(362) 41
108							(371) 42
109							

Tabla 13

Formulación Nº	Resistencia al Impacto Dynatup	Dureza Shore D	Temp. Transición Vítrea	Coefficiente de Expansión Térmica (cm/cm)
19	44,3	81	89,1	
21	39,6	81	97	
23	17,9	79	87	101,1
24	33,4	80	79,2	97,2
25	44,9	78	76,1	95,66

5

Tabla 14

Formulación Nº	Resistencia al Impacto Dynatup	Dureza Shore D	Temp. Transición Vítrea	Coefficiente de Expansión Térmica (cm/cm)
58	62,3		66	
59	36,6			
60	37,4			
61	38,9			
89	42,6			
90	48,4			
91	50,2			
92	48			
93	56,5			
94	45,1			
95	47,5			
98	47,5			
97	34,3			
98	39,2			

Un laminado de 6" x 6" (15,2 cm x 15,2 cm) de 2 pulgadas (5,1 cm) de la Formulación 2 moldeada a continuación orientado hacia fuera, laminado a una capa de 1" (2,5 cm) de la Formulación 9 moldeada a continuación, y 0,5" (1,3 cm) de la Formulación 60 moldea, detuvo o desvió cuatro disparos consecutivos de AK-47, de 7,62 mm x 39 mm, desde 150 pies (45,7 m). Cada capa se moldeó como se ha descrito anteriormente. No se usó una capa de vidrio en el laminado. El laminado se calentó en un autoclave a aproximadamente 300 °F (149 °C) durante aproximadamente 2 horas.

#### Ejemplo AC

Una muestra de 6"x6"x1" (15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm) de espesor de la Formulación 93 del Ejemplo A anterior se curó calentando a 290 °F (143 °C) durante 48 horas. Tres balas de 9 mm disparadas desde 20 pies (6,1 m) a una velocidad de 1350 pies/s (411 m/s) se quedaron clavadas en la muestra. Una fotografía de una vista en alzado frontal de la muestra de ensayo se muestra en la Fig. 19.

#### Ejemplo AD

Una muestra de 6"x6"x1" (15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm) de espesor de la Formulación 94 del Ejemplo A anterior se curó calentando a 290 °F (143 °C) durante 48 horas. Una bala de 9 mm disparada desde 20 pies (6 m) a una velocidad inicial de 1350 pies/s (411 m/s) se quedó clavada en la muestra. Las fotografías de la muestra de ensayo se muestran en las Figs. 20 y 21. La Fig. 20 es una vista en perspectiva de la muestra que muestra la bala embebida en la superficie de la muestra. La Fig. 21 es una vista en alzado lateral de la muestra que muestra la entrada de la bala en la muestra.

#### Ejemplo AE

Una muestra de 6"x6"x1" (15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm) de espesor de la Formulación 2 del Ejemplo A anterior se curó calentando a 290 °F (143 °C) durante 48 horas. Una muestra de 6"x6"x1" (15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm) de espesor de la Formulación 9 del Ejemplo A anterior se curó calentando a 290 °F (143 °C) durante 48 horas. Una muestra de 6"x6"x0,5" (15,2 cm x 15,2 cm x 1,75 cm) de espesor de la Formulación 58 del Ejemplo A anterior se curó calentando a 290 °F (143 °C) durante 48 horas. Un material compuesto se preparó ensamblando una capa de 1" (2,5 cm) de espesor de la muestra de la Formulación 2, una capa de 1" (2,5 cm) de espesor de la muestra de la Formulación 9, y una capa de 0,5" (1,25 cm) de espesor de la muestra de la Formulación 58, de manera que la capa de la Formulación 2 quedaba orientada hacia el rifle.

Cuatro balas de 7,62 x 39 mm que tenían un núcleo de acero se dispararon desde un rifle AK-47 desde una distancia de 30 yardas (27,4 m) a una velocidad inicial de 2700 pies/s (823 m/s). La primera bala se detuvo la capa media de la Formulación 9, generalmente paralela a la dirección inicial del disparo. La segunda a cuarta balas se detuvieron en la capa más alejada de la Formulación 58, generalmente paralela a la dirección inicial del disparo. Las fotografías de la muestra de ensayo se muestran en las Figs. 22 y 23. La Fig. 22 es una vista en alzado frontal de una porción de la muestra que muestra los puntos de entrada de la bala y dos balas embebidas en la superficie de la muestra. La Fig. 23 es una vista en perspectiva trasera de la muestra que muestra las dos balas que salen alojadas en la capa de la Formulación 58 de la muestra.

#### Ejemplo AF

Se prepararon muestras a partir de las Formulaciones 58 y 89-97 del Ejemplo A anterior que se comportaron análogamente, es decir, todas "capturaron" balas. Una muestra preparada a partir de la Formulación 94 mostró la menor cantidad de penetración de muestra con aproximadamente 1/8" de la parte trasera de la bala sobresaliendo de la superficie. No se observó abombamiento dúctil en la parte trasera de la muestra preparada a partir de la Formulación 94. La penetración se redujo en gran medida en comparación con las muestras preparadas a partir de las Formulaciones 58 y 89-92.

#### Ejemplo D2:

Un polímero de poliuretano de acuerdo con la presente invención se preparó a partir de los componentes mostrados a continuación en la Tabla 23:

Tabla 23

	Sólidos				Peso del Polímero (g)	Tamaño de Lote Deseado (g)
<b>Nombre del Monómero</b>	PC-1733	1,5-pentanodiol	TMP	Des W	239,04	300,00
<b>Nº OH</b>	-	-	-	-		
<b>Nº Ácido</b>	-	-	-	-		
<b>Peso Equivalente</b>	440	52,08	44,00	131,2		
<b>Equivalentes deseados</b>	0,15	0,55	0,3	1,0		
<b>Masa del Monómero</b>	66,00	28,64	13,20	131,20		
<b>% Peso Monómero</b>	27,61%	11,98%	5,52%	54,89%		
<b>Masas de monómero para el experimento</b>	82,83	35,95	16,57	164,66		
<b>% Peso Segmento Duro</b>	35,84					
<b>% Peso Uretano</b>	24,68					
<b>Peso Molecular por Reticulación (g/ mol) (M<sub>c</sub>)</b>	2390,4					

5 El 1,5-pentanodiol, PC-1733, y trimetilolpropano y DESMODUR W precalentado a 80 °C se añadieron a una cubeta de vidrio. Bajo una capa de nitrógeno y con agitación constante, la mezcla se calentó a ~105 °C y se dejó que se compatibilizara. Una vez transparente, la mezcla se desgasificó, y se coló en una celda de colada de 12"x12"x0,125" (30,5 cm x 30,5 cm x 0,3 cm) precalentada a 121 °C. La celda llena se curó durante 48 horas a 143 °C.

10 Esta formulación pasó múltiple disparos de 9 mm, 115 granos, a 1350 pies/s (412 m/s) "atrapando" en el volumen del polímero en una muestra de 6"x6"x1" (15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm). La penetración de la bala era de aproximadamente 0,25" (0,6 cm) sin abombamiento dúctil en la parte trasera de la muestra. La muestra de 4"x4"x1" (10,1 cm x 10,1 cm x 2,5 cm) de la misma formulación también pasó múltiples disparos de calibre 0,40 en los que la bala no quedó atrapada ni rebotó. La bala quedó, ligeramente deformada, en la base de la muestra. A un espesor de 3/8" (1 cm), esta formulación pasó disparos de escopeta de calibre 312 desde 30 pies (9,1 m). La mayor parte de los disparos quedaron embebidos en la superficie de la muestra.

#### 15 Ejemplo D5:

Un polímero de poliuretano de acuerdo con la presente invención se preparó a partir de los componentes mostrados a continuación en la Tabla 26:

Tabla 26

	Sólidos				Peso del Polímero (g)	Tamaño de Lote Deseado (g)	
<b>Nombre del Monómero</b>	KM10-1733	1,5-pentanodiol	TMP	Des W	258,44	300,00	
<b>Nº OH</b>	-	-	-	-			
<b>Nº Ácido</b>	-	-	-	-			
<b>Peso Equivalente</b>	440	52,075	44,00	131,2			
<b>Equivalentes deseados</b>	0,2	0,5	0,3	1,0			
<b>Masa del Monómero</b>	88,00	26,04	13,20	131,2 0			
<b>% Peso monómero</b>	34,05%	10,07%	5,11%	50,77%			
<b>Masas de monómero para el experimento</b>	102,15	30,22	15,32	152,3 0			
<b>% Peso Segmento Duro</b>	44,20						
<b>% Peso Uretano</b>	22,83						
<b>Peso Molecular por Reticulación (g/ mol) (M<sub>c</sub>)</b>	2584,38						

5 El 1,5-pentanodiol, policarbonato diol KM10-1733, y trimetilolpropano y DESMODUR W precalentado a 80 °C se añadieron a una cubeta de vidrio. Bajo una capa de nitrógeno y con agitación constante, la mezcla se calentó a ~105 °C y se dejó que se compatibilizara. Una vez transparente, la mezcla se desgasificó, y se coló en una celda de colada de 12"x12"x0,125" (30,5 cm x 30,5 cm 0,3 cm) precalentada a 143 °C. La celda llena se curó durante 48 horas a 121 °C.

10 Esta formulación pasó múltiples disparos de 9 mm, 115 granos, a 1350 pies/s (393 m/s) "atrapando" en el volumen del polímero en una muestra de 6"x6"x1" (15,2 cm x 15,2 cm x 2,5 cm). La penetración de la bala fue de aproximadamente 0,5" (1,2 cm) con un ligero abombamiento dúctil en la parte trasera de la muestra. La misma muestra 4"x4"x1" (10,1 cm x 10,1 cm x 2,5 cm) también pasó múltiples disparos del calibre 0,40 en los que la bala no quedó atrapada ni rebotó. Ésta quedó, ligeramente deformada, en la base de la muestra. A un espesor de 3/8" (1 cm) esta formulación pasó disparos de escopeta del calibre 3-12 desde 30 pies (9,1 m). La mayor parte de los disparos quedaron embebidos en la superficie de la muestra.

15 Todos los disparos de 9 mm eran de 115 granos, disparados a una velocidad inicial de 1350 pies/s (411 m/s) desde una pistola Ruger de 9 mm. Todos los disparos del calibre 0,40 se dispararon a una velocidad inicial de 987 pies/s (300 m) desde una pistola Smith & Wesson del calibre 0,40. Todos los disparos de escopeta del calibre 12 se dispararon usando una escopeta Remington del calibre 12 usando perdigones, que tenían una carga simulada, a una velocidad inicial de 1290 pies/s (393 m/s). Se disparó contra las muestras fijadas a un bloque de madera de 12" (30 cm) de espesor usando Velcro® sin marco para sostener la muestra. El disparo se realizó al aire libre a  
20 temperaturas que variaba de aproximadamente 60 °F (15 °C) a aproximadamente 80 °F (27 °C).

**Ejemplos R****Ejemplo R3** (que no es un ejemplo de la presente invención)

5 En una cubeta de vidrio bajo una capa de nitrógeno con agitación, se cargaron un 9,70% en peso de 1,5-pentanodiol (peso equivalente 52,1); 7,03% en peso de TMP (peso equivalente 44,0); 13,43% en peso de CHDM (peso equivalente 72,1) y 69,84% de DESMODUR W (peso equivalente 131,2) que se precalentó a una temperatura de 80 °C. La mezcla se calentó a una temperatura de 105 °C.

La mezcla se desgasificó después y se coló en una celda de colada de 12"13"x0,125" (30 cm x 33 cm x 0,3 cm) que se había precalentado a una temperatura de 121 °C. La celda llena se curó después en un horno durante un periodo de 48 horas a 121 °C. El impacto se midió como 160,0 pulg-lbs (18 J).

10 **Ejemplo R9** (que no es un ejemplo de la presente invención)

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el procedimiento en el Ejemplo 3 con las excepciones de que CHDM no estaba presente en la mezcla y la mezcla se calentó a una temperatura de 115 °C en lugar de 105 °C. 20,16% en peso de 1,5-pentanodiol, 7,3% en peso de trimetilolpropano, y 72,55% en peso de DESMODUR W.

El impacto se midió como 200,0 pulg-lbs (23 J).

15 **Ejemplo R10** (que no es un ejemplo de la presente invención)

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el procedimiento en el Ejemplo 9 con la excepción de que se usó 1,8-octanodiol (peso equivalente 73,1) en lugar de 1,5-pentanodiol. 26,14% en peso de 1,8 octanodiol, 6,75% en peso de trimetilol propano, y 67,11% en peso de DESMODUR W.

El impacto se midió como 624,0 pulg-lbs (72 J).

20 **Ejemplo R11** (que no es un ejemplo de la presente invención)

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el procedimiento en el Ejemplo 10 con la excepción de que se usó 1,10-decanodiol (87,1 peso equivalente) en lugar de 1,8-octanodiol. 29,66% en peso de 1,10-decanodiol, 6,43% en peso de trimetilolpropano, y 63,9% en peso de DESMODUR W.

El impacto se midió como 624,0 pulg-lbs (72 J).

25 **Ejemplo R16**

30 Este ejemplo se realizó de acuerdo con el procedimiento en el Ejemplo 11 con las excepciones de que se usó un peso equivalente de 101,2 de 1,10-decanodiol; y KM-1733 (un carbonato diol de PM 1000 fabricado a partir de hexanodiol y carbonato de dietilo, y disponible en el mercado en ICI) (peso equivalente 428) se añadió a la mezcla. 28,29% de 1,10-decanodiol, 9,48% en peso de PC-1733, 5,69% en peso de trimetilolpropano, y 56,54% en peso de DESMODUR W.

El impacto se midió como 640,0 pulg-lbs (74 J).

**Ejemplo T** (que no es un ejemplo de la presente invención)

Poliuretano Reforzado con Fibra de Vidrio

35 Los siguientes reactantes: 208 gramos de 1,10-decanodiol (equivalentes) y 45,7 gramos de trimetilolpropano (1,02 equivalentes) se cargaron en un matraz y calentaron a 125 °C bajo una capa de nitrógeno con agitación. Cuando se formó un fundido transparente y homogéneo, la mezcla se enfrió a 105 °C y se añadieron 446 gramos (3,41 equivalentes) de DESMODUR W. Después de mezclar durante 15 minutos y recalentar a aproximadamente 90 °C la mezcla se aclaró. Después de controlar la temperatura a 90 °C durante aproximadamente 10 minutos, aproximadamente un 50% del líquido se transfirió al vacío en un molde de 20" by 20" by 1/8" (50,8 cm x 50,8 cm x 40 0,3 cm) de espesor que contenía 4 capas de malla de fibra de vidrio-E bidireccional cubierta por un tejido de liberación y se introdujo dentro de una bolsa de vacío. El molde y el vidrio se precalentaron a 105 °C antes de empezar la transferencia. Después de aproximadamente 15 minutos se transfirió suficiente material para llenar completamente la bolsa y la fibra de vidrio se humedeció. La bolsa y el molde se calentaron después a 143 °C 45 durante 48 horas. La temperatura del material compuesto de fibra de vidrio-uretano resultante se redujo después a 120 °C y se mantuvo durante 1 hora, seguido de una reducción adicional en la temperatura a 38 °C. Después de una hora mantenido a 38 °C, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se desmontó. La pieza resultante era rígida, incolora y libre de huecos.

**Ejemplo U** (que no es un ejemplo de presente invención)

Material Compuesto Multicapa de Película Colada De acuerdo con la Presente Invención sobre Acrílico Estirado

Se construyó una celda de colada usando 0,5" (1,3 cm) de acrílico estirado Policast 84® y 0,25" (0,6 cm) de vidrio que tenía un revestimiento de liberación de dimetildiclorosilano. Se aplicó un imprimador al acrílico estirado para una buena adhesión del uretano. La celda era de 6" x 6" (15 cm x 15 cm) con un hueco de 0,060" (1,5 mm) entre el vidrio y el acrílico estirado que se mantuvo constante con un junta de caucho de silicona. Los bordes se sujetaron. Una composición usando 0,3 equivalentes de trimetilolpropano, 0,7 equivalentes de 1,5-pentanodiol, y 1,0 equivalentes de DESMODUR W se mezcló y desgasificó a 99 °C (210 °F) y se vertió en la celda de colada descrita. La composición se curó a 82 °C (180 °F) durante 3 días, se dejó que se enfriara a temperatura ambiente, y después el plástico colado en forma de película se separó de la placa de liberación de vidrio. Se produjo un material compuesto de alta calidad óptica que tenía una excelente adhesión al sustrato y alta resistencia a la resistencia a las microfisuras por tensión en disolvente. El material compuesto se tensó a 4.000 psi (28 MPa) con el plástico de poliuretano en tensión de tracción y se aplicó acetato de etilo, se cubrió con un cubreobjetos de vidrio y se dejó reposar durante 30 minutos. No se observó agrietamiento ni siquiera al examinarlo al microscopio. Se realizó el mismo ensayo sobre acrílico estirado sin revestir, en el que las microfisuras son inmediatamente visibles sin examen al microscopio. El mismo ensayo se realizó sobre acrílico estirado sin revestir tensado a 1000 psi (7 MPa). El agrietamiento fue de nuevo inmediatamente visible sin examen al microscopio.

#### Ejemplos V (que no son ejemplos de la presente invención)

##### Materiales Compuestos de Refuerzo

Con referencia a la Tabla 30 a continuación, un poliuretano termoestable se preparó como sigue:

Un recipiente de reacción se equipó con un agitador, termopar, entrada de nitrógeno, contenedor de destilación y bomba de vacío. La Carga A se añadió después y se agitó con calentamiento a 80 °C-100 °C al vacío y se mantuvo durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfrió después a 80 °C, el vacío se desconectó y la Carga B se añadió al recipiente. La mezcla de reacción se calentó después a 80 °C al vacío y dejó que alcanzara una exotermia de 110 °C-120 °C. La mezcla de reacción después se coló en su sitio entre dos placas de vidrio flotado de 5 pulgadas por 5 pulgadas por tres dieciseisavos de pulgada (13 cm por 13 cm por 5 mm) que se ajustaron con juntas en tres lados y se mantuvieron juntas usando abrazaderas. Ambas placas de vidrio tenían un revestimiento de liberación de silano sobre sus caras que estaban en contacto con el poliuretano. El espaciado entre las placas era de aproximadamente tres sextos de pulgada (1,3 cm). La celda de colada se precalentó a una temperatura de aproximadamente 120 °C antes de la colada. Después de la colada, al conjunto se le dieron 24 horas de curado a 120 °C y después un curado de 16 horas a 143 °C. Una vez completado el curado, a la celda se le dio un ciclo de enfriamiento gradual de dos horas desde la temperatura de 143 °C hasta 45 °C mientras permanecían en el horno. La celda se retiró del horno y las placas de vidrio se separaron del poliuretano.

Tabla 30

<b>Carga A</b>	<b>Partes en Peso</b>
1,10-Decanodiol	61,00
Trimetilolpropano	13,41
<b>Carga B</b>	
Desmodur W <sup>1</sup>	131,00
Bis(4-isocianatociclohexil)metano de Bayer Material Science.	

#### Ejemplo V

Los siguientes Ejemplos muestran la infusión de diversas fases particuladas inorgánicas en una fase polimérica termoestable. Los polímeros termoestables se pusieron en contacto con los diversos disolventes de hinchado y los diversos precursores que formaron la fase particulada inorgánica *in situ*.

#### Ejemplo V1

##### Infusión de ortosilicato de tetrametilo en metanol

El poliuretano termoestable del Ejemplo A se sumergió en una solución que comprendía un 20,3% en peso (25% en volumen) de metanol anhidro y un 79,7% en peso (75% en volumen) de ortosilicato de tetrametilo (TMOS) durante 24 horas. El poli(uretano) se retiró de la solución de metanol/TMOS y se puso en agua desionizada durante tres días. El poli(uretano) se puso posteriormente en un horno de vacío a 100 °C durante 2 horas. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) indicaba que las partículas de sílice se habían infundido en la fase poliuretano. Las

partículas de sílice habían generado 250 µm en el sustrato de poli(uretano). La morfología de las nanopartículas de sílice era generalmente esférica y el tamaño de partícula variaba de 10 a 20 nm. En esta muestra de ensayo se observaron partículas discretas y agrupaciones de partículas.

### **Ejemplo V2**

#### 5 Infusión de ortosilicato de tetraetilo en etanol

El poliuretano termoestable del Ejemplo A se sumergió en una solución que comprendía un 21,9% en peso (25% en volumen) de etanol anhidro y un 78,1% en peso (75% en volumen) de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) durante 24 horas. El poli(uretano) se retiró de la solución de etanol/TEOS y se puso en una solución acuosa al 14% de hidróxido de amonio durante cuatro horas. El poli(uretano) se aclaró con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. TEM indicó que las nanopartículas de sílice se habían infundido en la fase de poliuretano. Las nanopartículas variaban en tamaño de 10 a 70 nm, estando la mayoría en el intervalo de 10 nm.

### **Ejemplo V3**

#### 15 Infusión de ortosilicato de tetrametilo en xileno

El poliuretano termoestable del Ejemplo A se sumergió en una solución que comprendía un 21,7% en peso (25% en volumen) de xileno anhidro y un 78,3% en peso (75% en volumen) de ortosilicato de tetrametilo (TMOS) durante 24 horas. El poli(uretano) se retiró de la solución de xileno/TMOS y se puso en una solución acuosa al 14% de hidróxido de amonio durante cuatro horas. El poli(uretano) se aclaró con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. TEM indicó que las nanopartículas de sílice se habían infundido en la fase de poliuretano. Las nanopartículas variaban en tamaño de 7 a 40 nanómetros.

### **Ejemplo V4**

#### 20 Infusión de ortosilicato de tetrametilo en acetato de etilo

El poliuretano termoestable del Ejemplo A se sumergió en una solución que comprendía un 22,4% en peso (25% en volumen) de acetato de etilo anhidro y un 77,6% en peso (75% en volumen) de ortosilicato de tetrametilo (TMOS) durante 24 horas. El poli(uretano) se retiró de la solución de acetato de etilo/TMOS y se puso en una solución acuosa al 14% de hidróxido de amonio durante cuatro horas. El poli(uretano) se aclaró con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. TEM indicó que las nanopartículas de sílice se habían infundido en la fase de poliuretano.

### **Ejemplo V5**

#### 30 Infusión de ortosilicato de tetrametilo en dimetilsulfóxido

El poliuretano del Ejemplo A se sumergió en una solución que comprendía un 25% en peso (25% en volumen) de dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) y un 75% en peso (75% en volumen) de ortosilicato de tetrametilo (TMOS) durante 24 horas. El poli(uretano) se retiró de la solución de DMSO/TMOS y se puso en una solución acuosa al 14% de hidróxido de amonio durante cuatro horas. El poli(uretano) se aclaró con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. TEM indicó que las nanopartículas de sílice se habían infundido en la fase de poliuretano. Las nanopartículas variaban en tamaño de 7 a 30 nanómetros.

### **Ejemplo V6**

#### 40 Infusión de ortosilicato de tetrametilo en una película de poliéster reticulado

Una pieza de película de poliéster reticulado se sumergió en una solución que comprendía un 20,3% en peso (25% en volumen) de metanol anhidro y un 79,7% en peso (75% en volumen) de ortosilicato de tetrametilo (TMOS) durante dos horas. La película se retiró de la solución de metanol/TMOS y se puso en una solución acuosa al 14% de hidróxido de amonio durante dos horas. La película se aclaró con agua durante 15 minutos y se dejó secar a temperatura ambiente durante 17 horas. Una fase particulada de sílice se infundió en la fase polimérica. TEM indicó que las nanopartículas varían en tamaño de 7 a 300 nm.

### **Ejemplo V7**

#### 45 Infusión de diisopropóxido de bis(etil acetoacetato) de titanio en acetato de etilo

El poliuretano termoestable del Ejemplo A se sumergió en una solución que comprendía un 80,1% en peso de acetato de etilo anhidro y un 19,9% en peso de diisopropóxido de bis(etil acetoacetato) de titanio durante 24 horas. El poli(uretano) se retiró de la solución de acetato de etilo/diisopropóxido de bis(etil acetoacetato) de titanio y se puso en una solución acuosa al 14% de hidróxido de amonio durante cuatro horas. El poli(uretano) se aclaró con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. Una fase particulada de titanio se infundió en la fase de poliuretano. TEM indicó que las nanopartículas variaban en tamaño de 5 a 200 nm.

**Ejemplo V8**

Infusión de acetilacetato de zirconio (IV) en acetato de etilo

5 El poliuretano termoestable del Ejemplo A se sumergió en una solución que comprendía un 91,2% en peso de acetato de etilo anhidro y un 8,8% en peso de acetilacetato de zirconio (IV) durante 24 horas. El poli(uretano) se retiró de la solución de acetato de etilo/acetilacetato de zirconio (IV) y se puso en una solución acuosa al 14% de hidróxido de amonio durante cuatro horas. El poli(uretano) se aclaró con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. Una fase particulada de zirconia se infundió en la fase de poliuretano.

**Ejemplos W** (que no son ejemplos de la presente invención)

Síntesis de Polímeros de Silano Acrílicos

10 Para cada uno de los Ejemplos A a C en la Tabla 23, un matraz de reacción se equipó con un agitador, termopar, entrada de nitrógeno y un condensador. La Carga A se añadió después y se agitó con calor a la temperatura de reflujo (75 °C - 80 °C) en atmósfera de nitrógeno. Al etanol a reflujo, se le añadieron simultáneamente la carga B y la carga C durante tres horas. La mezcla de reacción se mantuvo en una condición de reflujo durante dos horas. La Carga D se añadió después durante un periodo de 30 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo en una condición de reflujo durante dos horas y posteriormente se enfrió a 30 °C.

Tabla 31

	<b>Ejemplo A</b>	<b>Ejemplo B</b>	<b>Ejemplo C</b>
<b><u>Carga A (peso en gramos)</u></b>	360,1	752,8	1440,2
Etanol SDA 40B <sup>1</sup>			
<b><u>Carga B (peso en gramos)</u></b>			
Metacrilato de Metilo	12,8	41,8	137,9
Ácido Acrílico	8,7	18,1	34,6
Silquest A-174 <sup>2</sup>	101,4	211,9	405,4
Metacrilato de 2-hidroxietilo	14,5	0,3	0,64
Acrilato de n-butilo	0,2	0,3	0,64
Acrilamida	7,2	-	-
Sartomer SR 355 <sup>3</sup>	-	30,3	-
Etanol SDA 40B	155,7	325,5	622,6
<b><u>Carga C (peso en gramos)</u></b>			
Vazo 67 <sup>4</sup>	6,1	12,8	24,5
Etanol SDA 40B	76,7	160,4	306,8
<b><u>Carga D (peso en gramos)</u></b>			
Vazo 67	1,5	2,1	6,1
Etanol SDA 40B	9,1	18,9	36,2
% Sólidos	17,9	19,5	19,1
Valor de Ácido (100% sólidos de la resina)	51,96	45,64	45,03
Mn	-	3021 <sup>5</sup>	58
<sup>1</sup> Alcohol etílico desnaturalizado, graduación 100%, disponible en Archer Daniel Midland Co. <sup>2</sup> gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, disponible en GE siliconas. <sup>3</sup> Di-trimetilopropano tetraacrilato, disponible en Sartomer Company Inc. <sup>4</sup> 2,2'-azo bis(2-metil butironitrilo), disponible en E.I. duPont de Nemours & Co., Inc. <sup>5</sup> Mn de la porción soluble; el polímero no es completamente soluble en tetrahidrofurano.			

**Ejemplo W1**

20 La resina de silano acrílico del Ejemplo A (8,5 gramos) se combinó con polivinilpirrolidona (0,1 gramos) y agua (1,5 gramos). La formulación se almacenó a temperatura ambiente durante 225 minutos. Una porción de la solución resultante se cargó una jeringa de 10 ml y se suministró mediante una bomba de jeringa a una velocidad de 1,6 mililitros por hora a la hilera como se describe en el Ejemplo 1. Las condiciones para el electrohilado fueron como se describen en el Ejemplo 1. Las nanofibras con forma de cinta que tenían un espesor de 100-200 nanómetros y una anchura de 1200-5000 nanómetros se recogieron sobre una lámina de aluminio deslustrada y se caracterizaron por

microscopía óptica y microscopía electrónica de exploración. Una muestra de la nanofibra se secó en un horno a 110 °C durante dos horas. No se observó una pérdida de peso medible. Esto indica que las nanofibras estaban completamente reticuladas.

### Ejemplos W2 y W3

- 5 Los artículos compuestos transparentes que comprendían una matriz de poliuretano y fibras electrohiladas del Ejemplo 1 se prepararon como sigue:

Para cada uno de los Ejemplos 2 y 3, véase la Tabla 32 a continuación, un recipiente de reacción se equipó con un agitador, termopar, entrada de nitrógeno, contenedor de destilación y bomba de vacío. Después se añadió la Carga A y se agitó con calentamiento a 80 °C - 100 °C al vacío y se mantuvo durante 1 hora. La mezcla de reacción después se enfrió a 80 °C, el vacío se desconectó y la Carga B se añadió al recipiente. La mezcla de reacción se calentó después a 80 °C al vacío y se dejó que alcanzara una exotermia de 110 °C-120 °C. La mezcla de reacción después se coló en su sitio entre dos placas de vidrio flotado de 5 pulgadas por 5 pulgadas por tres dieciseisavos de pulgada (13 cm por 13 cm por 5 mm) que se ajustaron con juntas en tres lados y se mantuvieron juntas usando abrazaderas. Ambas placas de vidrio tenían un revestimiento de liberación de silano sobre sus caras que estaban en contacto con las fibras electrohiladas y el poliuretano. Las fibras se hilaron sobre las placas tratadas antes de ensamblarlas en una celda de colada. La celda de colada se ensambló con la placa cubierta por la nanofibra electrohilada en el interior de la celda de colada. El espaciado entre las placas era de aproximadamente tres sextos de pulgada (1,3 cm). La celda de colada se precalentó a una temperatura de aproximadamente 120 °C antes de la colada. Después de la colada, a los conjuntos se les dio 24 horas de curado a 120 °C y después un curado de 16 horas a 143 °C. Una vez completado el curado, a las celdas se les dio un ciclo de enfriamiento gradual de dos horas desde la temperatura de 143 °C hasta 45 °C mientras permanecían en el horno. Las celdas se retiraron del horno y las placas de vidrio se separaron del artículo compuesto.

### Ejemplos de Poliuretano 2 y 3

TABLA 32

Carga A (peso en gramos)	Ejemplo 2	Ejemplo 3
1, 4 Butanodiol	31,54	-
1, 10 Decanodiol	-	61,00
Trimetilolpropano	13,41	13,41
Carga B (peso en gramos)		
Desmodur W <sup>1</sup>	131,00	131,00
<sup>1</sup> Bis(4-isocianatociclohexil)metano de Bayer Material Science.		

25 Cada artículo compuesto se ensayó para la resistencia al arañado sometiendo el material compuesto a un ensayo de arañado arañando linealmente la superficie con un papel abrasivo ponderado durante diez frotados dobles usando un Equipo de Ensayo de Arañado Atlas ATCC, modelo CM-5, disponible en Atlas Electrical Devices Company de Chicago, Illinois. El papel abrasivo usado era 3M 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™, en láminas de papel de pulido de 9 micrómetros, que están disponibles en el mercado en 3M Company de St. Paul, Minnesota.

30 Después de completar el ensayo de arañado con un Crockmeter usando un abrasivo de 9 µm, el aumento en la rugosidad media en la superficie del área arañada se midió usando un perfilómetro óptico. La superficie del área arañada se exploró en perpendicular a la dirección de arañado en el Crockmeter; es decir, a través de los arañazos. Una exploración idéntica se recogió en un área no arañada para medir la rugosidad media de la superficie del artículo original. El cambio en la rugosidad superficial media para cada artículo se calculó restando la rugosidad media de la superficie no arañada de la rugosidad media de la superficie arañada. Los artículos transparentes sin nanofibras se compararon con los artículos compuestos transparentes que contenían fibras electrohiladas del Ejemplo 3.

40 También, con fines de comparación, los artículos compuestos se prepararon como se ha descrito generalmente antes para el Ejemplo 3, pero en el que se electrohilaron y usaron fibras de fluoruro de polivinilideno (KYNAR) y nylon-6 en lugar de las fibras del Ejemplo 3. Los artículos compuestos se evaluaron para resistencia al arañado como se ha descrito anteriormente. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 33 a continuación.

Tabla 33

Ejemplo	Fibras Electrohiladas	Cambio en la rugosidad superficial media (nm)
Control	Ninguna	74,54
Ejemplo 4	Ejemplo 3	6,93
Ejemplo 4 (repetido)	Ejemplo 3	-7,28
Control (repetido)	Ninguna	81,48
Ejemplo 5	Ejemplo 3	-4,91
Comparativo	KYNAR	90,2
Comparativo	Nylon-6	66,96

- 5 Los resultados presentados en la Tabla 33 muestran la mejora en la resistencia al arañado proporcionada por las fibras electrohiladas de silano acrílico.

**Ejemplo Y** (que no es un ejemplo de la presente invención)

Infusión Líquida de Precursores Inorgánicos en Uretano que da como Resultado Nanopartículas Generadas *In Situ*

10 Una pieza de plástico de uretano se preparó mediante el siguiente procedimiento. El dimetil diclorosilano se depositó en fase vapor sobre la superficie de dos piezas de vidrio templado y el exceso se limpió con isopropanol. Se puso una junta de caucho (3/16" (5 mm) de diámetro) entre las dos piezas de vidrio y las piezas de vidrio se sujetaron juntas de manera que un extremo del molde estaba abierto. El prepolímero se preparó calentando 504 g de 1,10-decanodiol (3,55 mol, 0,7 equivalentes) y 111 g de trimetilolpropano (0,83 mol, 0,3 equivalentes) en un matraz de fondo redondo de tres bocas a 120 °C al vacío, donde se mantuvo durante 30 minutos. Los contenidos del matraz se enfriaron a 80 °C y se añadieron 1084 g de diisocianato de dicitclohexilmetano (4,14 mol, 1 equivalente). La reacción alcanzó una exotermia a 105 °C y la solución se vertió en el extremo abierto del molde de vidrio. El molde se puso en un horno a 120 °C durante 24 horas y 143 °C durante 16 horas. La temperatura disminuyó a 43 °C durante una hora y el molde se retiró del horno. El molde se desmontó para retirar la pieza de plástico de uretano colada.

20 Una solución que comprendía un 75% en volumen de ortosilicato de tetrametilo (TMOS) y un 25% en volumen de metanol se preparó en un recipiente sellado. Una pieza de plástico de uretano se puso en el recipiente sellado y el recipiente se lavó abundantemente con gas nitrógeno seco. El plástico de uretano se empapó en la solución de TMOS/metanol durante 4 o 24 horas. El plástico de uretano se retiró y se sumergió en: 1) agua durante 72 horas, 2) HCl 2 M durante una hora y agua durante una hora o 3) una solución al 15% v/v de NH<sub>4</sub>OH en agua durante una hora y agua durante una hora. Las muestras de ensayo se recoció posteriormente a 143 °C durante 4 horas. El empapado por inmersión hidrolizó y condensó el precursor inorgánico líquido (TMOS) que se había infundido en el plástico. Cada empapado dio como resultado nanopartículas de diferente tamaño que estaban localizadas a diferentes profundidades en el plástico.

## REIVINDICACIONES

1. Un material de poliuretano que comprende una primera porción de partículas cristalinas que tienen auto-orientación y que están unidas entre sí para fijar su orientación a lo largo de una primera dirección cristalográfica y una segunda porción de partículas cristalinas que tienen auto-orientación y que están unidas entre sí para fijar su orientación a lo largo de una segunda dirección cristalográfica, siendo la primera dirección cristalográfica diferente de la segunda dirección cristalográfica, comprendiendo dichas partículas cristalinas más del 30% del volumen total del material de poliuretano, en el que el poliuretano es un producto de reacción de componentes que comprende:
- 5 (a) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato;
- 10 (b) de 0,3 a 1 equivalentes de al menos un polioli ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo;
- (c) de 0,01 a 0,3 equivalentes de al menos un policarbonato diol; y
- (d) de 0,1 a 0,9 equivalentes de al menos un diol que tiene de 2 a 18 átomos de carbono y que es químicamente diferente del policarbonato diol,
- en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliéter polioli;
- 15 y en el que los componentes de reacción se mantienen a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos 10 minutos.
2. El material de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera porción de las partículas cristalinas está alineada en dos dimensiones.
3. El material de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera porción de las partículas cristalinas tiene una morfología seleccionada entre el grupo que consiste en plaquetas triangulares, plaquetas cuadradas, plaquetas rectangulares, plaquetas hexagonales, tetraedro, cubo, octaedro y mezclas de los mismos.
- 20 4. El material de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas cristalinas comprenden más de aproximadamente el 40% del volumen total del material.
5. El material de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de poliuretano ha sido envejecido durante al menos 2 meses después de su formación.
- 25 6. El material de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de poliuretano ha sido envejecido durante al menos 7 meses después de su formación.
7. El material de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de poliuretano ha sido calentado a una temperatura de 90 °C a 145 °C durante de 1 a 24 horas después de su formación.
- 30 8. Un artículo que comprende el material de poliuretano de la reivindicación 1.
9. El artículo de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el artículo es un artículo moldeado.
10. El artículo de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el artículo está seleccionado entre el grupo que consiste en elementos transparentes, artículos ópticos, artículos fotocromicos, artículos con resistencia balística, y vidriados.
11. Un laminado que comprende;
- 35 (a) al menos una capa del material de poliuretano de la reivindicación 1; y
- (b) al menos una capa de un sustrato seleccionado entre el grupo que consiste en papel, vidrio, material cerámico, madera, mampostería, tejido, metal o material polimérico orgánico y combinaciones de los mismos.
12. Una composición de revestimiento que comprende el material de poliuretano de la reivindicación 1.
- 40 13. Uso de un material de poliuretano para producir un artículo, preferentemente un artículo de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, o un laminado de acuerdo con la reivindicación 11, o una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 12.

Fig. 19

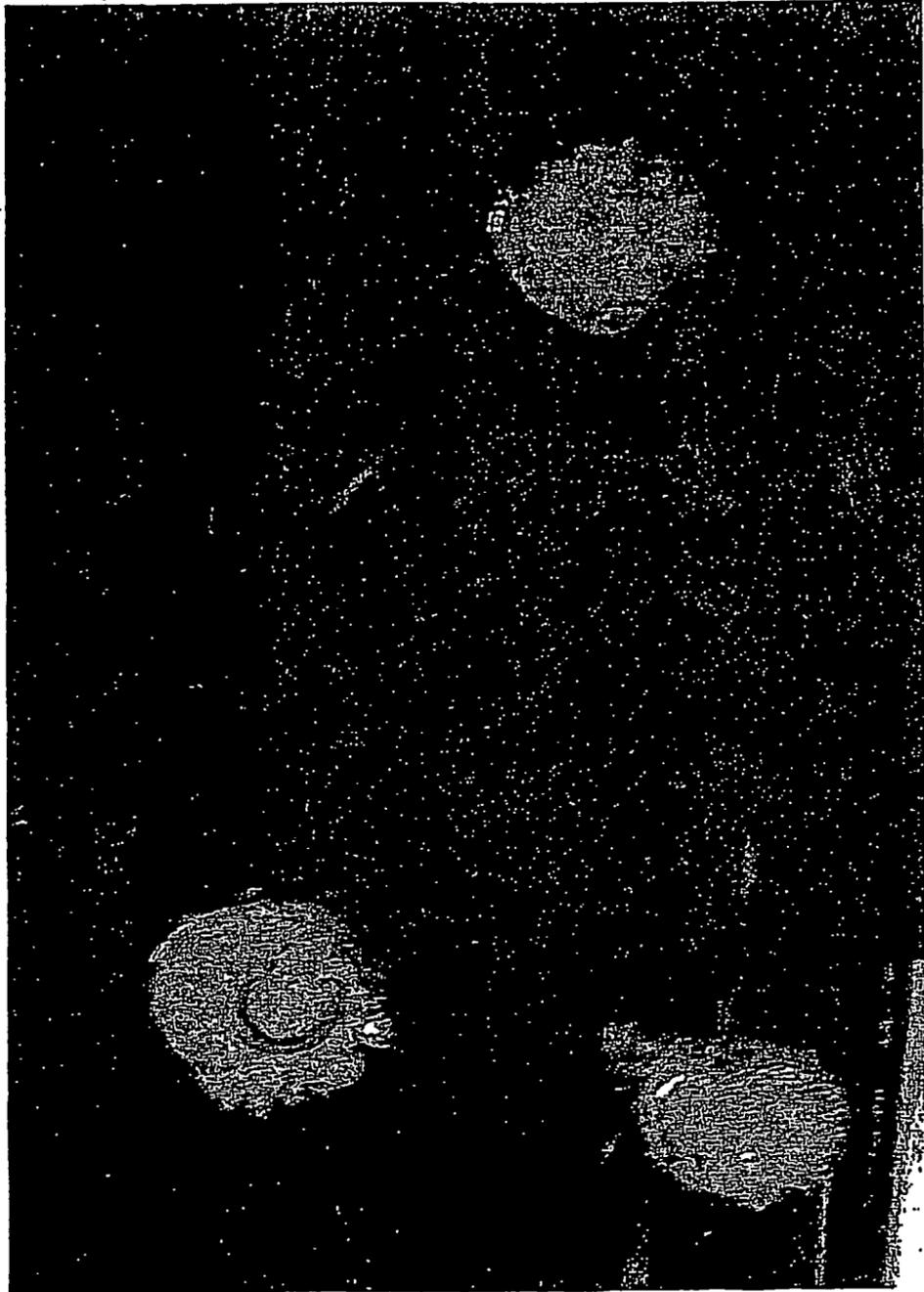


Fig. 20

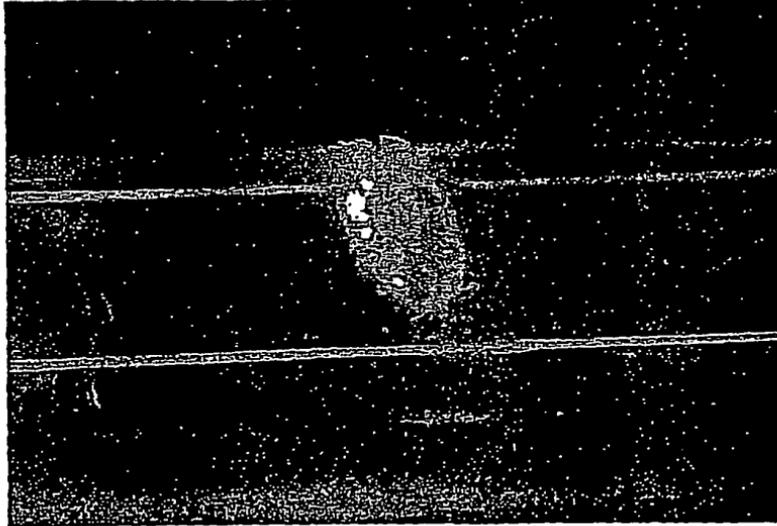


Fig. 21

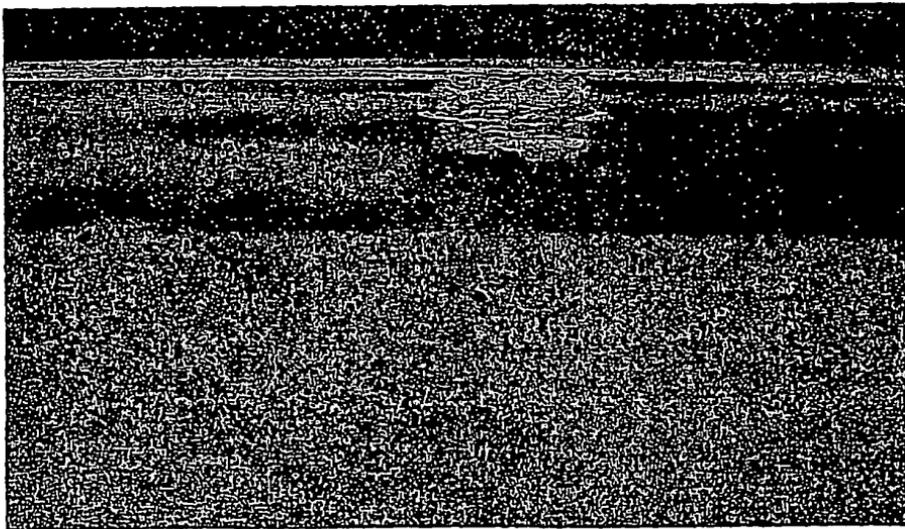
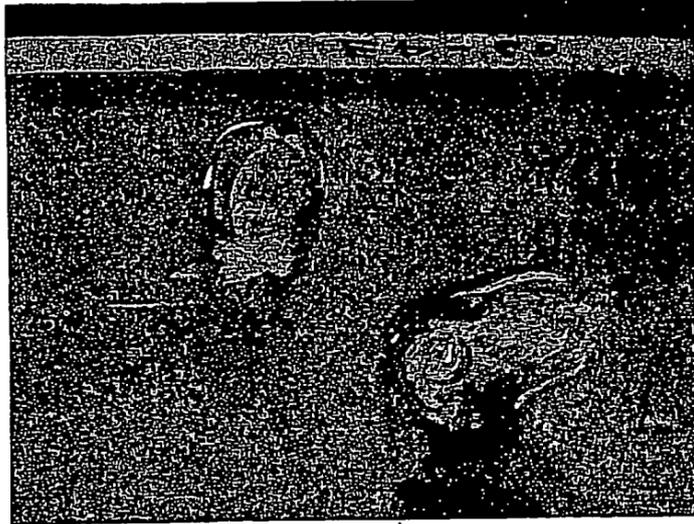
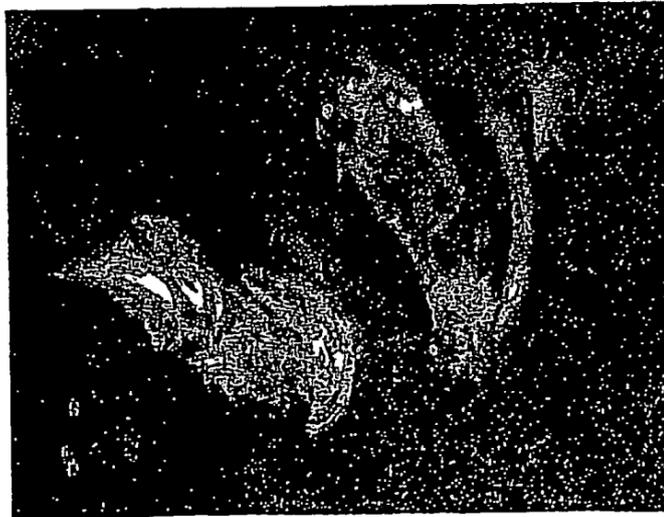


Fig. 22



Entrada

Fig. 23



Salida