

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 598**

51 Int. Cl.:

C08G 18/30 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2006 E 06851307 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2004717**

54 Título: **Poli(ureauretano)s, artículos y revestimientos preparados a partir de los mismos, 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 y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2013

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US

72 Inventor/es:

RUKAVINA, THOMAS G. y
HUNIA, ROBERT

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 408 598 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

Poli(ureauretano)s, artículos y revestimientos preparados a partir de los mismos, y procedimientos de fabricación de los mismos

5 La presente invención se refiere a poli(ureauretano)s 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.

10 Se ha desarrollado una serie de materiales poliméricos orgánicos, por ejemplo, plásticos tales como policarbonatos y acrílicos, como alternativas y sustitutos del 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 los policarbonatos, tales como LEXAN®, como los acrílicos han gozado de gran aceptación. Estos materiales poliméricos pueden ser ventajosos frente al vidrio, incluyendo la 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 solar y a condiciones duras, enseguida se dificulta la visión a través de los mismos. Los acrílicos, aunque no se arañan tan fácilmente como los policarbonatos, no tienen las propiedades físicas de los policarbonatos, tales como la temperatura de deformación térmica y la resistencia al impacto. Algunos policarbonatos resistentes a un "gran impacto" pueden tener una resistencia al impacto desigual que se puede degradar con el tiempo, una mala resistencia a la propagación de grietas (factor K), una mala calidad óptica, una baja resistencia a los disolventes y una baja resistencia a la intemperie. Incluso aunque los policarbonatos pueden presentar una buena resistencia al impacto cuando son impactados a bajas velocidades, a altas velocidades de impacto, superiores a aproximadamente 335,3 m/s tales como las existentes en aplicaciones de balística, una bala de 9 mm (125 granos) disparada desde aproximadamente 6,1 m a una velocidad de aproximadamente 411 m/s puede atravesar fácilmente un plástico de policarbonato de 2,5 cm de espesor.

25 Además, los policarbonatos normalmente se extruyen, 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 normalmente se deben someter a una etapa de procesamiento adicional para retirar las distorsiones, que puede aumentar el coste. Además, algunos policarbonatos son birrefringentes, lo que también puede provocar distorsiones ópticas, por ejemplo, el número de Abbe de LEXAN es 34. Valores de Abbe superiores indican una mejor agudeza visual y menores aberraciones cromáticas.

30 Así pues, existe la necesidad en la técnica de desarrollar polímeros útiles para producir artículos que tengan una buena calidad óptica, una alta resistencia al impacto, una alta firmeza al impacto, un alto factor K, una buena resistencia balística, una buena resistencia a los disolventes y buena resistencia a la intemperie. También es deseable la capacidad de fabricar artículos mediante colada o moldeo por inyección en lugar de mediante extrusión.

35 El documento US 4.153.777 describe un poli(ureauretano) que se prepara primero haciendo reaccionar de 1,5 a 2,5 equivalentes de un poliisocianato orgánico con 0,05 a 0,40 equivalentes de agua para formar un prepolímero de poliurea, seguido de la reacción con un poliol de poliéter o un poliol de poliéster. El prepolímero de poli(ureauretano) resultante se extiende y/o se reticula con un poliol que tiene un peso molecular inferior a 800, dando un poli(ureauretano) curado.

40 En algunas realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona poli(ureauretano)s que comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden:

(a) al menos un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato que comprende el producto de reacción de:

45 (1) al menos un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende el producto de reacción de:

- (i) una primera cantidad de al menos un poliisocianato; y
- (ii) una primera cantidad de al menos un poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo; y

50 (2) agua,
para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato; y

(b) una segunda cantidad de al menos un poliisocianato y una segunda cantidad de al menos un poliol ramificado.

En algunas realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona procedimientos de preparación de poli(ureauretano) que comprende 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 uretano con funcionalidad isocianato;
(b) hacer reaccionar el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato con agua y poliisocianato para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato; y
(c) hacer reaccionar los componentes del producto de reacción que comprenden el prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato con al menos un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo,

en las que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de agente de curado de amina.

En otras realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona una composición de poli(ureauretano)s que comprende:

- (a) al menos un poli(ureauretano) que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:

(i) al menos un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de:

1. una primera cantidad de al menos un poliisocianato; y
2. una primera cantidad de al menos un poliol ramificado; y

(ii) agua,

para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato ; y

(b) una segunda cantidad de al menos un poliisocianato y una segunda cantidad de al menos un poliol ramificado; y

(c) al menos un material de refuerzo seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales inorgánicos poliméricos, materiales inorgánicos no poliméricos, materiales orgánicos poliméricos, materiales orgánicos no poliméricos, compuestos de los mismos y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona procedimientos para formar una composición de poliuretano reforzada que comprende las etapas de: mezclar una solución precursora de los componentes del producto de reacción del anterior poli(ureauretano) con un precursor para las nanoestructuras; formar las nanoestructuras a partir del precursor de las nanoestructuras en la matriz de poliuretano; y polimerizar el precursor de los componentes del producto de reacción para formar el poliuretano.

En otras realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona un laminado que comprende:

(A) al menos una capa de al menos un poli(ureauretano) que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:

(a) al menos un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:

(1) al menos un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de:

- a. una primera cantidad de al menos un poliisocianato; y
- b. una primera cantidad de al menos un poliol ramificado; y

(2) agua,

para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato; y

(b) una segunda cantidad de al menos un poliisocianato y una segunda cantidad de al menos un poliol ramificado; y

(B) al menos una capa de un sustrato seleccionado de entre el grupo que consiste en papel, vidrio, cerámica, madera, mampostería, producto textil, metal o material polimérico orgánico y sus combinaciones.

La presente invención también proporciona composiciones curadas, artículos, laminados y procedimientos para la fabricación y el uso de los mismos que comprenden los anteriores poli(ureauretano)s.

Como se usa en la presente memoria, los términos espaciales o direccionales tales como "interno", "izquierda", "derecha", "arriba", "abajo", "horizontal", "vertical" y similares, se refieren a la invención como se ha descrito en la presente memoria. Sin embargo, se ha de entender que la invención puede adoptar diversas orientaciones alternativas y, por consiguiente, dichos términos no se deben considerar restrictivos. Para los fines de la presente memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario, se entenderá que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, dimensiones, características físicas, etcétera, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están 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 anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretendan obtener mediante la presente invención. En último lugar, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debería considerar al menos a la luz del número de dígitos significativos mostrados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

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 exacta como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que se deben necesariamente a la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, se ha de entender que cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos y cada uno de los subintervalos que hay entre e incluyendo el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, todos los subintervalos que empiezan con un valor mínimo igual o superior a 1 y que terminan con un valor máximo igual o menor a 10, y todos los subintervalos que hay, por ejemplo, de 1 a 6,3, o de 5,5 a 10, o de 2,7 a 6,1.

"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 restrictivos 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 unidos 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 ramificada. "Alquilo" puede estar no sustituido u opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes, siendo cada sustituyente seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, alcoxi, alquiltio, amino, -NH(alquilo), -NH(cicloalquilo), -N(alquilo)₂, carboxi y -C(O)O-alquilo. Los ejemplos no restrictivos de grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo y *t*-butilo.

"Alquilenilo" significa un grupo difuncional obtenido mediante la retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo que es como se ha definido anteriormente. Los ejemplos no restrictivos de alquilenilo incluyen metileno, etileno y propileno.

"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 la presente memoria. Los ejemplos no restrictivos de grupos arilo adecuados incluyen fenilo y naftilo.

"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 del anillo es un elemento distinto de carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre, solo o en combinación. En algunas realizaciones no restrictivas, 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 la presente memoria. El prefijo aza-, oxa- o tia- delante de la raíz "heteroarilo" significa que al menos uno de un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, respectivamente, está presente como un átomo del anillo. Un átomo de nitrógeno de un heteroarilo se puede oxidar opcionalmente en el *N*-óxido correspondiente. Los ejemplos no restrictivos de heteroarilos adecuados incluyen piridilo, pirazinilo, furanilo, tienilo, pirimidinilo, piridona (incluyendo piridonas *N*-sustituidas), 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, quinazolinilo, tienopirimidilo, pirrolopiridilo, imidazopiridilo, isoquinolinilo, benzoazaíndolilo, 1,2,4-triazinilo, benzotiazolilo y similares. El término "heteroarilo" también se refiere a restos heteroarilo parcialmente saturados tales como, por ejemplo, tetrahidroisoquinolilo, tetrahidroquinolilo y similares.

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

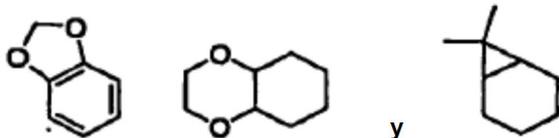
"Alquilarilo" significa un grupo alquil-aril- en el que el alquilo y el arilo son como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, los alquilarilos comprenden un grupo alquilo inferior. Un ejemplo no restrictivo de un grupo alquilarilo adecuado es tolilo. El enlace con el resto precursor es a través del arilo.

"Cicloalquilo" significa un sistema de anillo no aromático, monocíclico o multicíclico que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, o de 5 a 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones no restrictivas, 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 restrictivos de cicloalquilos monocíclicos adecuados incluyen ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares. Los ejemplos no restrictivos de cicloalquilos multicíclicos adecuados incluyen 1-decalinilo, norbornilo, adamantilo y similares.

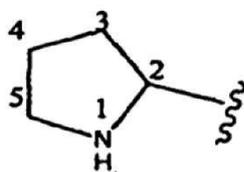
5 "Halógeno" o "halo" significa flúor, cloro, bromo o yodo. En algunas realizaciones no restrictivas, los grupos halógeno son flúor, cloro o bromo.

"Sustituyente del sistema de anillo" significa un sustituyente unido a un sistema de anillo aromático o no aromático que, por ejemplo, reemplaza a un hidrógeno disponible en el sistema de anillo. Los sustituyentes del sistema de anillo pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, aralquilo, alquilarilo, heteroaralquilo, heteroarilalquenilo, heteroarilalquinilo, alquilheteroarilo, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, acilo, aroilo, halo, nitro, ciano, carboxi, alcóxicarbonilo, ariloxicarbonilo, aralcoxicarbonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, alquiltio, ariltio, heteroariltio, aralquiltio, heteroaralquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, $-C(=N-CN)-NH_2$, $-C(=NH)-NH_2$, $-C(=NH)-NH(\text{alquilo})$, Y_1Y_2N- , $Y_1Y_2N\text{-alquil-}$, $Y_1Y_2NC(O)-$, $Y_1Y_2NSO_2-$ y $-SO_2NY_1Y_2$, en las que Y_1 y Y_2 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" también puede significar un solo resto que reemplaza simultáneamente dos hidrógenos disponibles en dos átomos de carbono adyacentes (un H en cada carbono) en un sistema de anillo. Son ejemplos de dichos restos metilendioxi, etilendioxi, $-C(CH_3)_2-$ y similares, que forman restos tales como, por ejemplo:



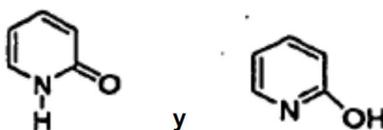
20 "Heterociclilo" significa un sistema de anillo no aromático saturado, monocíclico o multicíclico, que comprende de 3 a 10 átomos en el anillo, o de 5 a 10 átomos en el anillo, en el que uno o más de los átomos del sistema de anillo es un elemento distinto del carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno o azufre, solo o en combinación. No están presentes átomos de oxígeno y/o azufre adyacentes en el sistema de anillo. En algunas realizaciones no restrictivas, el heterociclilo contiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 6 átomos en el anillo. El prefijo aza-, oxa- o tia-
 25 delante de la raíz "heterociclilo" significa que al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, respectivamente, está presente como un átomo del anillo. Cualquier $-NH$ de un anillo de heterociclilo puede existir protegido tal como, por ejemplo, como un grupo $-N(\text{Boc})$, $-N(\text{CBz})$, $-N(\text{Tos})$ y similares; dichas protecciones también se consideran 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 la presente memoria. El átomo
 30 de nitrógeno o azufre del heterociclilo se puede oxidar opcionalmente en el N-óxido, S-óxido o S,S-dióxido correspondiente. Los ejemplos no restrictivos de anillos de heterociclilo monocíclico adecuados incluyen piperidilo, pirrolidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tiazolidinilo, 1,4-dioxanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, lactama, lactosa y similares.

35 Cabe señalar que en los sistemas de anillo que contienen heteroátomos de la presente invención, no hay grupos hidroxilo en los átomos de carbono adyacentes a un N, O o S, ni tampoco hay grupos N o S en el carbono adyacente a otro heteroátomo. Por lo tanto, por ejemplo, en el anillo:



no hay un $-OH$ unido directamente a los carbonos marcados como 2 y 5.

También cabe señalar que las formas tautoméricas tales como, por ejemplo, los restos:



40

se consideran equivalentes en ciertas realizaciones de la presente invención.

- "Heteroaralquilo" significa un grupo heteroaril-alquil- en el que el heteroarilo y el alquilo son como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, el heteroaralquilo contiene un grupo alquilo inferior. Los ejemplos no restrictivos de grupos heteroaralquilo adecuados incluyen piridilmetilo y quinolin-3-ilmetilo. El enlace al resto precursor es a través del alquilo.
- 5 "Hidroxialquilo" significa un grupo HO-alquil- en el que el alquilo es como se ha definido anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, el hidroxialquilo contiene un grupo alquilo inferior. Los ejemplos no restrictivos de grupos hidroxialquilo adecuados incluyen hidroximetilo y 2-hidroxietilo.
- "Alcoxi" significa un grupo alquil-O- en el que el grupo alquilo es como se ha descrito previamente. Los ejemplos no restrictivos 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.
- 10 "Arioxi" significa un grupo aril-O- en el que el grupo arilo es como se ha descrito previamente. Los ejemplos no restrictivos 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 restrictivos de grupos alquiltio adecuados incluyen metiltio y etiltio. El enlace al resto precursor es a través del azufre.
- 15 "Arlitio" significa un grupo aril-S- en el que el grupo arilo es como se ha descrito previamente. Los ejemplos no restrictivos de grupos ariltio adecuados incluyen feniltio y naftiltio. El enlace al resto precursor es a través del azufre.
- "Aralquiltio" significa un grupo aralquil-S- en el que el grupo aralquilo es como se ha descrito previamente. Un ejemplo no restrictivo de un grupo aralquiltio adecuado es benciltio. El enlace al resto precursor es a través del azufre.
- 20 "Alcoxycarbonilo" significa un grupo alquil-O-CO-. Los ejemplos no restrictivos de grupos alcoxycarbonilo adecuados incluyen metoxycarbonilo y etoxycarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.
- "Ariloxycarbonilo" significa un grupo aril-O-C(O)-. Los ejemplos no restrictivos de grupos ariloxycarbonilo adecuados incluyen fenoxycarbonilo y naftoxycarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.
- 25 "Aralcoxycarbonilo" significa un grupo aralquil-O-C(O). Un ejemplo no restrictivo de un grupo aralcoxycarbonilo adecuado es benciloxycarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.
- "Alquilsulfonilo" significa un grupo alquil-S(O₂)-. En algunas realizaciones no restrictivas, el grupo alquilsulfonilo incluye un grupo alquilo inferior. El enlace al resto precursor es a través del sulfonilo.
- 30 "Ariilsulfonilo" significa un grupo aril-S(O₂)-. El enlace al resto precursor es a través del sulfonilo.
- El término "sustituido" significa que uno o más hidrógenos del átomo designado están reemplazados por 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 dé como resultado un compuesto estable. Las combinaciones de sustituyentes y/o variables son permisibles solo si dichas combinaciones dan como resultado compuestos estables.
- 35 La expresión "opcionalmente sustituido" significa sustitución opcional con los grupos, radicales o restos especificados.
- También cabe señalar que se supone que cualquier carbono, así como heteroátomo, del texto, de los esquemas, de los ejemplos y de las tablas de la presente memoria con valencias no satisfechas tiene el número suficiente de átomos de hidrógeno para satisfacer las valencias.
- 40 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 al someter el compuesto a una reacción. Los grupos protectores adecuados serán reconocidos por los expertos en la materia, así como por referencia a libros de texto convencionales tales como, por ejemplo, T. W. Greene *et al.*, "Protective Grupos in organic Synthesis" (1991), Wiley. Nueva York.
- 45 Cuando cualquier variable (por ejemplo, arilo, heterociclo, R², 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.
- Como se usa en la presente memoria, el término "composición" pretende englobar 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.
- 50

5 Como se usa en la presente memoria, "formado a partir de" o "preparado a partir de" se refieren a una redacción de la reivindicación abierta, 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 comprenda al menos estos componentes citados o el producto de reacción de al menos estos componentes citados, pudiendo comprender además otros componentes no citados, durante la formación o preparación de la composición. Como se usa en la presente memoria, la expresión "producto de reacción" significa el producto o los productos de la reacción química de los componentes citados, y puede incluir productos de reacción parciales así como productos totalmente reaccionados.

10 Como se usa en la presente memoria, el término "polímero" pretende abarcar oligómeros, e incluye sin limitación tanto homopolímeros como copolímeros. El término "prepolímero" significa un compuesto, monómero u oligómero usado para preparar un polímero, e incluye sin limitación oligómeros tanto de homopolímero como de copolímero.

La expresión "polímero termoplástico" significa un polímero que se licua al calentarlo y que puede ser soluble en disolventes.

15 La expresión "polímero termoestable" significa un polímero que se solidifica o se "endurece" irreversiblemente tras el curado o la reticulación. Una vez curado, un polímero termoestable reticulado no se fundirá al aplicar calor, siendo generalmente insoluble en disolventes.

20 Como se usa en la presente memoria, el término "curar", usado en relación con una composición, por ejemplo, una "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 restrictivas 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 restrictivas, la densidad de reticulación varía del 35 % al 85 % de la reticulación completa. En otras realizaciones no restrictivas, la densidad de reticulación varía del 50 % al 85 % de la reticulación completa. Un experto en la materia entenderá que la presencia y el grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, se puede determinar mediante una variedad de procedimientos tales como análisis termo-mecánico dinámico (DMA) usando un analizador DMA 2980 de TA Instruments en un intervalo de temperatura de -18 °C a 177 °C realizado en una atmósfera de nitrógeno de acuerdo con la norma 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 con respecto a la resistencia a los disolventes de una película curada del polímero. Por ejemplo, se puede medir la resistencia a los disolventes determinando el número de frotados dobles 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 frotados dobles con acetona sin reblandecimiento sustancial de la película y sin retirada de la película.

35 El curado de una composición polimerizable se puede obtener sometiendo la composición a condiciones de curado tales como, pero 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 la formación de un polimerizado sólido. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, la posterior polimerización y tras la reacción de la mayoría de los grupos reactivos, la velocidad de reacción del resto de los grupos reactivos no reaccionados se va haciendo progresivamente más lenta. En algunas realizaciones no restrictivas, es posible someter la composición polimerizable a condiciones de curado hasta que esté al menos parcialmente curada. La expresión "al menos parcialmente curada" significa someter la composición polimerizable a condiciones de curado, en las que se produzca la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, formándose un polimerizado sólido. El polimerizado al menos parcialmente curado se puede desmoldar y usar, por ejemplo, para preparar artículos tales como ventanas, cortar en piezas de ensayo o someter a operaciones de mecanizado tales como el procesamiento de lentes ópticas. En algunas realizaciones no restrictivas, se puede someter la composición polimerizable a condiciones de curado de modo que se obtenga un curado sustancialmente completo, y en el que una exposición adicional a las condiciones de curado no dé como resultado una mejora adicional significativa de las propiedades del polímero tales como la resistencia o la dureza.

50 El término "poliuretano" no solo pretende incluir poliuretanos que se forman a partir de la reacción de poliisocianato y polioles, sino también poli(ureauretano)s que se preparan a partir de la reacción de poliisocianatos con polioles y agua y/o poliaminas.

55 Los poli(ureauretano)s de la presente invención pueden ser útiles en aplicaciones en las que se deseen una o más de las siguientes propiedades: 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 la intemperie, baja absorción hídrica, estabilidad hidrolítica y resistencia a balas o explosivos.

En algunas realizaciones, los artículos curados preparados a partir de poli(ureauretano)s de la presente invención son generalmente transparentes, pueden tener una transmitancia luminosa de al menos el 80 por ciento, menos del 2 por ciento de turbidez y no muestran un cambio visual tras 1.000 horas de exposición a luz y agua de acuerdo con

la norma ASTM D-1499-64.

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

Generalmente, los poli(ureauretano)s de la presente invención comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden al menos un poliisocianato y al menos un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y 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 la presente memoria, "ramificado" significa una cadena de átomos con una o más cadenas laterales unidas a la misma. La ramificación se produce mediante la sustitución de un sustituyente, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, con un sustituyente o resto enlazado covalentemente, por ejemplo, un grupo alquilo. Sin el deseo de quedar vinculados 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.

Cuando se somete un material viscoelástico 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, lo que se denomina 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 poli(ureauretano)s de la presente invención derivan de su estructura molecular y se determinan mediante la selección de bloques de construcción, por ejemplo, la selección de los reactivos, la proporción de los segmentos cristalino duro y amorfo blando, y las estructuras supramoleculares provocadas por las interacciones atómicas entre las cadenas.

Los segmentos duros, es decir, la región cristalina o semicristalina del polímero de uretano, proceden 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 descrito en la presente memoria. Generalmente, el segmento blando, es decir, la región amorfa y gomosa del polímero de uretano, procede de la reacción del isocianato y un componente del esqueleto del polímero, por ejemplo un poliol de poliéster (tal como un poliol de policarbonato) o un poliol de poliéter o dioles de cadena corta que no tienen formadas regiones cristalinas.

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

En algunas realizaciones no restrictivas, el contenido de segmento duro del poliuretano varía del 10 al 100 por ciento en peso, o del 50 al 100 por ciento en peso, o del 70 al 100 por ciento en peso. El contenido de segmento duro es el porcentaje en peso de las uniones del segmento duro presentes en el polímero, y se puede calcular determinando el número total de equivalentes, y a partir de esto, el peso total de todos los reactivos, y dividiendo el peso total de las uniones de segmento duro que se puede obtener a partir de estos reactivos entre el peso total de los propios reactivos. El siguiente ejemplo explicará el cálculo más detalladamente. Se preparó un artículo de poliuretano 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 de 45 g/eq., el peso equivalente del trimetilolpropano es de 44,7 g/eq. (corregido para las impurezas) y el peso equivalente del DESMODUR W es de 131,2 g/eq. Por lo tanto, el peso real de los ingredientes usados es de 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 total de los reactivos 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 de 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 entre el peso total de los reactivos, 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 el 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 tras empaparlos en agua durante aproximadamente 24 horas. Sin el deseo de quedar vinculados a teoría alguna, se cree que incluso aunque estos plásticos son muy polares, el puente de hidrógeno de los dominios de segmento duro es suficientemente fuerte para bloquear la transmisión del vapor de agua y la captación del agua. En comparación, el acrílico estirado absorberá suficiente agua como para provocar un fuerte hinchamiento del plástico, hasta el punto de que se agriete en plano, como las capas de una cebolla que se separan completamente. La baja absorción de agua puede mitigar también cualquier degradación por hidrólisis de los grupos uretano del polímero.

Como se usa en la presente memoria, 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 la presente memoria, "peso equivalente" es eficazmente igual a la cantidad de una sustancia en moles, dividida entre la valencia o el número de grupos funcionales reactivos de la sustancia.

Como se usa en la presente memoria, 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 se pueden usar como terminadores de cadena o para proporcionar grupos terminales durante la polimerización. Como se usa en la presente memoria, "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 tratados en la presente memoria. 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 tratado anteriormente, el uso de isocianatos ramificados puede ser deseable para aumentar el volumen libre dentro de la matriz polimérica con el fin de proporcionar espacio para que se muevan las moléculas.

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 mencionados anteriormente se cambian de una manera conocida para introducir grupos biuret, urea, carbodiimida, uretano o isocianurato o grupos de bloqueo. En algunas realizaciones no restrictivas, el isocianato "modificado" se obtiene mediante procedimientos de cicloadición para producir dímeros y trímeros del isocianato, es decir, poliisocianatos. Los grupos isocianato libres son sumamente reactivos. Para controlar la reactividad de los componentes que contienen el grupo isocianato, los grupos NCO se pueden bloquear con ciertos compuestos orgánicos seleccionados que vuelven el grupo isocianato inerte para los compuestos con hidrógeno reactivo a temperatura ambiente. Cuando se calienta a temperaturas elevadas, por ejemplo, que varían de aproximadamente 90°C a aproximadamente 200°C , los isocianatos bloqueados liberan el agente de bloqueo y reaccionan de la misma manera que el isocianato original no bloqueado o libre.

En general, 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 restrictivos de compuestos de bloqueo adecuados incluyen fenol, cresol, nonilfenol, épsilon-caprolactama y metiletilcetoxima.

Como se usa en la presente memoria, 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 tras la liberación del agente de bloqueo. En algunos casos, no es posible retirar todo el agente de bloqueo. En esos casos, se usará mayor cantidad del material que contiene isocianato bloqueado para alcanzar el nivel de NCO libre deseado.

El peso molecular del isocianato y el isotiocianato puede variar ampliamente. En realizaciones alternativas no restrictivas, el peso molecular medio en número (Mn) de cada uno puede ser de al menos 100 gramos/mol o al menos 150 gramos/mol o inferior a 15.000 gramos/mol o inferior a 5.000 gramos/mol. El peso molecular medio en número se puede determinar mediante procedimientos conocidos, tales como cromatografía de permeación en gel (CPG) usando patrones de poliestireno.

Los ejemplos no restrictivos 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 unidos directamente al anillo cicloalifático y los isocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo cicloalifático. Los isocianatos aromáticos útiles incluyen aquellos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático, y los isocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático. Los isocianatos heterocíclicos útiles incluyen aquellos

en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo heterocíclico y los isocianatos heterocíclicos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo heterocíclico.

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, lo que les hacen deseables como sustitutos del vidrio y aplicaciones de vidrio de seguridad de doble capa. Además, los poliuretanos preparados con diisocianatos cicloalifáticos tampoco se ven afectados negativamente por las temperaturas de procesamiento convencionales. Cuando se usa un poliisocianato aromático, generalmente se debe tener cuidado en seleccionar un material que no haga que el poliuretano adquiera un color (por ejemplo, amarilleo).

10 En algunas realizaciones no restrictivas, 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 restrictivos de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos de cadena lineal tales como etilendiisocianato, trimetilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, octametildiisocianato, nonametildiisocianato, decametildiisocianato, 1,8,11-undecanotriisocianato, 1,3,6-hexametilentriisocianato, bis(isocianatoetil)-carbonato, bis(isocianatoetil)éter.

Otros ejemplos no restrictivos de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos ramificados tales como trimetilhexanodiisocianato, trimetilhexametildiisocianato (TMDI), 2,2'-dimetilpentandiisocianato, 2,2,4-trimetilhexanodiisocianato, 2,4,4'-trimetilhexametildiisocianato, 1,8-diisocianato-4-(isocianatoetil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatoetil)octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, metiléster de lisinadiisocianato y metiléster de lisinatriisocianato.

Los ejemplos no restrictivos de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen compuestos dinucleares enlazados mediante un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos no restrictivos de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano) o 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) (tal como DESMODUR W disponible en el mercado en Bayer Corp. de Pittsburgh, Pensilvania), 4,4'-isopropilideno-bis-(ciclohexilisocianato), 1,4-ciclohexildiisocianato (CHDI), 4,4'-dicrolohexilmetanodiisocianato, metil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato de 3-isocianato (un isocianato ramificado conocido también como diisocianato de isofozona o IPDI) que se encuentra 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 se encuentra disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. de West Patterson, New Jersey con el nombre comercial Isocianato Alifático TMXDI® (Meta)) y mezclas de los mismos.

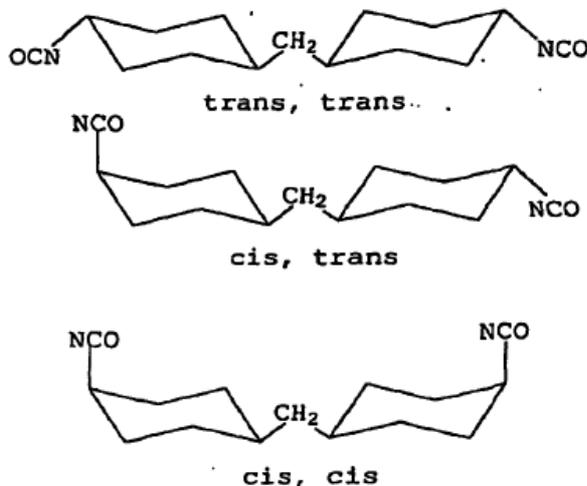
Otros diisocianatos cicloalifáticos dinucleares útiles incluyen aquellos formados a través de un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono ambos inclusive, y que puede estar sustituido con nitro, cloro, alquilo, alcoxi y otros grupos que no sean reactivos con los grupos hidroxilo (o hidrógenos activos), con la condición de que no estén situados de forma que vuelvan no reactivo al grupo isocianato. Además, se pueden usar diisocianatos aromáticos hidrogenados tales como toluenodiisocianato hidrogenado. También se pueden usar diisocianatos dinucleares en los que uno de los anillos esté saturado y el otro insaturado, que se preparan hidrogenando parcialmente diisocianatos aromáticos tales como difenilmetanodiisocianatos, difenil-isopropilidendiisocianato y difenileno-diisocianato.

También se pueden usar mezclas de diisocianatos cicloalifáticos con diisocianatos alifáticos y/o diisocianatos aromáticos. Un ejemplo es 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) con mezclas de isómeros comerciales de toluenodiisocianato o meta-fenilendiisocianato.

Se pueden usar tioisocianatos correspondientes a los diisocianatos anteriores, así como compuestos mixtos que contienen tanto un isocianato como un grupo tioisocianato.

Los ejemplos no restrictivos de isocianatos adecuados pueden incluir, pero sin limitación, DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (trímero de hexametildiisocianato), DESMODUR N 3400 (dímero de hexametildiisocianato al 60 % y trímero de diisocianato de hexametileno al 40 %), que se encuentran disponibles en el mercado en Bayer Corp.

En algunas realizaciones no restrictivas, el isocianato puede incluir 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano) (conocido también como 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato)) y mezclas isoméricas de los mismos. Como se usa en la presente memoria, la expresión "mezclas isoméricas" se refiere a una mezcla de los isómeros *cis-cis*, *trans-trans* y *cis-trans* del isocianato. Los ejemplos no restrictivos de mezclas isoméricas adecuadas para su uso en la presente invención pueden incluir el isómero *trans-trans* de 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato), denominado de aquí en adelante "PICM" (paraisocianatociclohexilmetano), 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(ciclohexilisocianato) (también conocido como 1,1'-metilenbis(4-isocianatociclohexano) para su uso en la presente invención.



En algunas realizaciones no restrictivas, el PICM usado en la presente invención se puede preparar fosgenando la 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina) (PACM) mediante 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 la presente memoria 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 se pueden obtener 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 restrictivas, la mezcla isómera puede comprender del aproximadamente 10 al aproximadamente 100 por ciento en peso del isómero *trans, trans* de 4,4'-metileno-bis(ciclohexilisocianato) (PICM), o del aproximadamente 30 al aproximadamente 100 por ciento en peso, o del aproximadamente 50 al aproximadamente 100 por ciento en peso, o del aproximadamente 75 al aproximadamente 100 por ciento en peso. En otras realizaciones no restrictivas, el isocianato cicloalifático puede consistir esencialmente en el isómero *trans, trans* de 1,1'-metileno-bis-(4-isocianatociclohexano) (también conocido como 4,4'-metileno-bis-(ciclohexilisocianato)), 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 restrictivas, consiste en aproximadamente el 100 por ciento en peso del isómero *trans, trans* de 1,1'-metileno-bis-(4-isocianatociclohexano).

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

Otros ejemplos no restrictivos 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, α, α' -xililendiisocianato; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato están enlazados directamente al anillo aromático, por ejemplo, diisocianato de benceno; poliisocianatos y poliisotiocianatos alifáticos que contienen enlaces de tipo sulfuro; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos que contienen enlaces de tipo sulfuro o disulfuro; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos que contienen enlaces de tipo sulfona; poliisocianatos y poliisotiocianatos de tipo éster sulfónico, por ejemplo, 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianato-fenoléster; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos de tipo amida sulfónica; poliisocianatos y poliisotiocianatos heterocíclicos que contienen azufre, por ejemplo, tiofen-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.

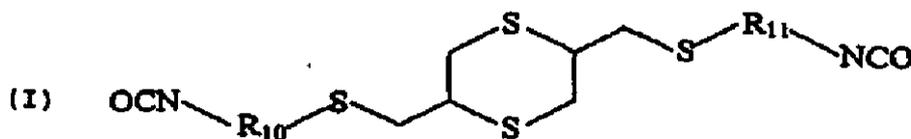
Los ejemplos no restrictivos de poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen butenodiisocianato y 1,3-butadieno-1,4-diisocianato. Los ejemplos no restrictivos de poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen diisocianato de isofozona, ciclohexanodiisocianato, metilciclohexanodiisocianato, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-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 restrictivos de poliisocianatos aromáticos adecuados en los que los grupos isocianato no están enlazados directamente al anillo aromático incluyen α,α' -xilendiisocianato, bis(isocianatoetil)benceno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxilendiisocianatos, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difeniléter, bis(isocianatoetil)ftalato, mesitiltriisocianato y 2,5-di(isocianatometil)furano.

Los ejemplos no restrictivos de poliisocianatos aromáticos adecuados que tienen grupos isocianato enlazados directamente al anillo aromático incluyen fenilendiisocianato, etilfenilendiisocianato, isopropilfenilendiisocianato, dimetilfenilendiisocianato, dietilfenilendiisocianato, diisopropilfenilendiisocianato, diisocianato de trimetilbenceno, diisocianato de benceno, triisocianato de benceno, naftalendiisocianato, metilnaftalendiisocianato, bifenil-diisocianato, orto-toluidindiisocianato, orto-tolilindiisocianato, orto-tolilendiisocianato, diisocianato de 4,4-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, triisocianato de trifenilmetano, 4,4'-difenilmetano-diisocianato polimérico, triisocianato de naftaleno, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-penta(isocianato), diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, carbazoldiisocianato, etilcarbazoldiisocianato y diclorocarbazoldiisocianato.

En algunas realizaciones no restrictivas, se pueden usar 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 restrictivos de poliisocianatos alifáticos adecuados que contienen enlaces de tipo sulfuro incluyen tiodietildiisocianato, tiodipropildiisocianato, ditiodihexildiisocianato, diisocianato de dimetilsulfona, diiodimetildiisocianato, diiodietildiisocianato, diiodipropildiisocianato y dicitclohexilsulfuro-4,4'-diisocianato. Los ejemplos no restrictivos de poliisocianatos aromáticos que contienen enlaces de tipo sulfuro o disulfuro incluyen, pero sin limitación, difenilsulfuro-2,4'-diisocianato, difenilsulfuro-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibenciltioéter, 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 restrictivos de poliisocianatos aromáticos adecuados que contienen enlaces de tipo sulfona incluyen difenilsulfona-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-3,3'-diisocianato, bencidinsulfona-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 restrictivos de poliisocianatos aromáticos de tipo amida sulfónica incluyen 4-metil-3-isocianato-benceno-sulfonilanilida-3'-metil-4'-isocianato, dibencenosulfonil-etilendiamina-4,4'-diisocianato, 4,4'-metoxibencenosulfonil-etilendiamina-3,3'-diisocianato y 4-metil-3-isocianato-benceno-sulfonilanilida-4-etil-3'-isocianato.

Los ejemplos no restrictivos de isotiocianatos adecuados incluyen ciclohexanodiisotiocianatos; isotiocianatos aromáticos en los que el grupo o los grupos isotiocianato no están enlazados directamente al anillo aromático; isotiocianatos aromáticos en los que el grupo o los grupos isotiocianato están enlazados directamente al anillo aromático; isotiocianatos heterocíclicos; carbonil-poliisotiocianatos; poliisotiocianatos alifáticos que contienen enlaces de tipo sulfuro; y mezclas de los mismos.

Otros ejemplos no restrictivos de isotiocianatos adecuados incluyen poliisotiocianatos aromáticos en los que los grupos isotiocianato están enlazados directamente al anillo aromático, tales como fenilendiisotiocianato; poliisotiocianatos heterocíclicos, tales como 2,4,6-triisotiocianato-1,3,5-triazina y tiofen-2,5-diisotiocianato; carbonil-poliisotiocianatos; poliisotiocianatos alifáticos que contienen enlaces de tipo 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, alcoxlados, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret; y productos dimerizados y trimerizados de estos isotiocianatos.

Los ejemplos no restrictivos de poliisotiocianatos alifáticos adecuados incluyen 1,2-diisotiocianatoetano, 1,3-diisotiocianatopropano, 1,4-diisotiocianatobutano y 1,6-diisotiocianatohexano. Los ejemplos no restrictivos 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'-metilénbis(4-isotiocianatobenceno), 1,1'-metilénbis(4-isotiocianato-2-metilbenceno), 1,1'-metilénbis(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 difenilamin-4,4'-diisotiocianato.

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

Otros ejemplos no restrictivos 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 los de los grupos isotiocianato. Los ejemplos no restrictivos 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-difenil-sulfuro y 2-isocianato-2'-isotiocianatodietil-disulfuro.

En algunas realizaciones no restrictivas, el isocianato comprende al menos un triisocianato o al menos un trímero de poliisocianato. Los ejemplos no restrictivos de dichos 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 L); 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 se encuentran disponibles en el mercado en Bayer Corp. Son también útiles el biuret de hexanodiisocianato, diisocianato de metano polimérico y diisocianato de isoforona polimérico. Los trímeros de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxilileno.

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

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

Como se usa en la presente memoria, el término "polioliol" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos dos grupos hidroxilo (tales como dioles) o al menos tres grupos hidroxilo (tales 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 de isocianato.

Los ejemplos no restrictivos de polioles adecuados incluyen polioles alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos, oligoméricos y poliméricos, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones tales como para elementos transparentes o ventanas expuestas a la luz solar, se pueden usar polioles alifáticos o cicloalifáticos.

El número de átomos de carbono en el polioliol descrito anteriormente 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 restrictivas, se pueden reemplazar uno o más átomos de carbono del polioliol por uno o más heteroátomos tales como N, S o O.

Según lo tratado anteriormente, el polioliol 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 restrictivos de polioles trifuncionales, tetrafuncionales o superiores, adecuados para su uso como el polioliol ramificado, incluyen polioles de alcano 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 (según lo tratado más adelante) y mezclas de los mismos.

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

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

- 5 Otros ejemplos no restrictivos adicionales de polioles adecuados incluyen los polioles mencionados anteriormente que pueden ser derivados alcoxilados tales como etoxilados, propoxilados y butoxilados. En realizaciones alternativas no restrictivas, los siguientes polioles pueden estar alcoxilado con de 1 a 10 grupos alcoxi: glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, bencenotriol, ciclohexanotriol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, manitol, sorbitano, dipentaeritritol y tripentaeritritol. En realizaciones alternativas no restrictivas, se pueden usar 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 de entre 1 y 10. En una realización no restrictiva, el grupo alcoxi puede ser etoxi y el número de grupos etoxi puede ser de 1 a 5 unidades. En otra realización no restrictiva, el poliol puede ser trimetilolpropano que tiene hasta 2 grupos etoxi. Los ejemplos no restrictivos de polioles alcoxilados adecuados incluyen trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, trimetiloletano etoxilado y mezclas de los mismos.

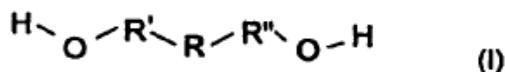
Se pueden usar mezclas de cualquiera de los polioles anteriores.

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 6.000 g/mol.

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

- 25 Los ejemplos no restrictivos de dioles adecuados incluyen alcanodiolos de cadena lineal tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-etanodiol; propanodiolos tales como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol; butanodiolos tales como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol; pentanodiolos tales como 1,5-pentanodiol, 1,3-pentanodiol y 2,4-pentanodiol; hexanodiolos tales como 1,6-hexanodiol y 2,5-hexanodiol; heptanodiolos tales como 2,4-heptanodiol; octanodiolos tales como 1,8-octanodiol; nonanodiolos tales como 1,9-nonanodiol; decanodiolos tales como 1,10-decanodiol; dodecanodiolos tales como 1,12-dodecanodiol; octadecanodiolos tales como 1,18-octadecanodiol, sorbitol, manitol y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no restrictivas, el diol es un propanodiol tal como 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, o un butanodiol tal como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones no restrictivas, uno o más átomos de carbono del poliol pueden estar reemplazados por uno o más heteroátomos tales como N, S u O, por ejemplo polioles sulfonados tales como ditio-octano-bis-diol, tiodietanol tal como 2,2-tiodietanol o 3,6-ditia-1,2-octanodiol.

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



- 40 en la que R representa un radical alquileo C_0 a C_{18} divalente saturado, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico u oligomérico, o mezclas de los mismos; un radical orgánico divalente C_2 a C_{18} que contiene al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en azufre, oxígeno y silicio, además de átomos de carbono e hidrógeno; un radical cicloalquileo C_5 a C_{18} divalente saturado; o un radical heterocicloalquileo C_5 a C_{18} divalente saturado; y R' y R'' pueden estar presentes o ausentes y, si están presentes, cada uno representa independientemente un radical alquileo C_1 a C_{18} divalente saturado, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, polimérico u oligomérico, o mezclas de los mismos.

- 45 Otros ejemplos no restrictivos de dioles adecuados incluyen alcanodiolos de cadena ramificada tales como propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 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, polialquilenglicoles tales como polietilenglicoles, y mezclas de los mismos.

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

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol puede ser un diol aromático tal como dihidroxibenceno, 1,4-bencenodimetanol, xilenglicol, alcohol hidroxibencílico y dihidroxitolueno; bisfenoles, tales como, 4,4'-isopropilidendifenol, 4,4'-oxibisfenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-tiobisfenol, fenoltaleína, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-(1,2-etenodiol)bisfenol y 4,4'-sulfonilbisfenol; bisfenoles halogenados tales como 4,4'-isopropilidenedibis(2,6-dibromofenol), 4,4'-isopropilidenedibis(2,6-diclorofenol) y 4,4'-isopropilidenedibis(2,3,5,6-tetraclorofenol); bisfenoles alcoxilados que pueden tener, por ejemplo, grupos etoxi, propoxi, α -butoxi y β -butoxi; y bisciclohexanoles que se pueden preparar hidrogenando los bisfenoles correspondientes, tales como 4,4'-isopropilidenedibis(2,6-dibromociclohexanol), 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-hidroxiethyl)tereftalato, bis(hidroxiethyl)hidroquinona y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol puede ser un diol heterocíclico, por ejemplo, una dihidroxipiperidina tal como 1,4-bis(hidroxiethyl)piperazina.

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol puede ser un diol de una amida o alcanamida (tal como etanodiamida (oxamida)), por ejemplo, *N,N*,bis(2-hidroxiethyl)oxamida.

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol puede ser un diol de un propionato, tal como 2,2-dimetil-3-hidroxiisopropil-2,2-dimetil-3-hidroxiisopropionato.

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol puede ser un diol de una hidantoína, tal como bishidroxiisopropilhidantoína.

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol puede ser un diol de un ftalato, tal como *meta*- o *para*-bis(2-hidroxiethyl)tereftalato.

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol puede ser un diol de una hidroquinona, tal como una dihidroxiethylhidroquinona.

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol puede ser un diol de un isocianurato, tal como dihidroxiethylisocianurato.

En algunas realizaciones no restrictivas, 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 restrictivos de politioles adecuados pueden incluir, pero 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 enlaces incluyendo, pero sin limitación, enlaces de tipo éter (-O-), enlaces de tipo sulfuro (-S-), enlaces de tipo polisulfuro (-S_x-, en el que x es al menos 2, o de 2 a 4) y combinaciones de dichos enlaces. Como se usa en la presente memoria, los términos y expresiones "tiol," "grupo tiol", "mercapto" o "grupo mercapto" se refieren a un grupo -SH que es capaz de formar un enlace de tipo tiouretano, (es decir, -NH-C(O)-S-) con un grupo isocianato o un enlace de tipo ditioruetano (es decir, -NH-C(S)-S-) con un grupo isotiocianato.

En algunas realizaciones no restrictivas, los componentes del poliuretano están esencialmente libres de materiales que contienen SH, es decir, que comprenden menos del aproximadamente 5 por ciento en peso de materiales que contienen SH, en otras realizaciones no restrictivas, comprenden menos del aproximadamente 2 por ciento en peso de materiales que contienen SH, y en otras realizaciones no restrictivas, están libres de materiales que contienen SH.

En algunas realizaciones no restrictivas, el diol que tiene de 4 a 18 átomos de carbono puede tener un peso molecular medio en número de 200 a 10.000 gramos/mol, o menos de 500 gramos/mol, o menos de 200 gramos/mol.

Se pueden usar mezclas de cualquiera de los dioles anteriores.

En algunas realizaciones no restrictivas, los componentes de reacción para preparar el poliuretano pueden comprender además uno o más trioles no ramificados y/o uno o más polioles no ramificados de mayor funcionalidad.

Los ejemplos no restrictivos 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.

En algunas realizaciones no restrictivas, el poliol puede ser un poliol de cicloalcano, tal como ciclohexanotriol (por ejemplo, 1,3,5-ciclohexanotriol).

En algunas realizaciones no restrictivas, 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.

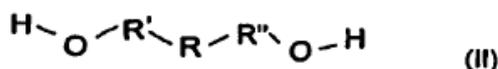
En algunas realizaciones no restrictivas, el polioliol puede ser un polioliol de un isocianurato, tal como tris-hidroxiethylisocianurato.

5 En algunas realizaciones no restrictivas, los componentes de reacción para preparar el poliuretano pueden comprender además uno o más polioliolos ramificados o no ramificados (dioles, trioles y/o polioliolos de mayor funcionalidad) que tienen más de 18 átomos de carbono.

Los ejemplos no restrictivos de polioliolos que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen polioliolos alifáticos de cadena lineal o ramificada, polioliolos cicloalifáticos; polioliolos cicloalifáticos, polioliolos aromáticos, polioliolos heterocíclicos, polioliolos oligoméricos, polioliolos poliméricos y mezclas de los mismos.

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

Otros ejemplos no restrictivos de polioliolos 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 C_0 a C_{30} divalente saturado, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico u oligomérico, o mezclas de los mismos; un radical orgánico divalente C_2 a C_{30} que contiene al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en azufre, oxígeno y silicio, además de átomos de carbono e hidrógeno; un radical cicloalquileo C_5 a C_{30} divalente saturado; o un radical heterocicloalquileo C_5 a C_{30} divalente saturado; y R' y R'' pueden estar presentes o ausentes y, si están presentes, cada uno representa independientemente un radical alquileo C_1 a C_{30} divalente saturado, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, polimérico, u oligomérico o mezclas de los mismos.

20 Los ejemplos no restrictivos de polioliolos cicloalifáticos que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen bisciclohexanoles que tienen más de 18 átomos de carbono, que se pueden preparar hidrogenando los bisfenoles correspondientes.

25 Los ejemplos no restrictivos de polioliolos aromáticos que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen bisfenoles, bisfenoles alcoxilados tales como 4,4'-isopropilidendifenol alcoxilado que puede tener de 3 a 70 grupos alcoxi.

30 Otros ejemplos no restrictivos de polioliolos oligoméricos o poliméricos que tienen más de 18 átomos de carbono adecuados incluyen polialquilenglicoles superiores tales como polietilenglicoles que tienen pesos moleculares medios en número que varían de aproximadamente 200 gramos/mol a aproximadamente 2.000 gramos/mol, y mezclas de los mismos.

35 En algunas realizaciones no restrictivas, el polioliol para su uso en la presente invención puede ser un material que contiene SH, tal como politioliolos que tienen al menos dos grupos tiol o al menos tres grupos tiol y al menos 18 átomos de carbono. Los ejemplos no restrictivos de politioliolos adecuados pueden incluir, pero sin limitación, politioliolos alifáticos, politioliolos cicloalifáticos, politioliolos aromáticos, politioliolos heterocíclicos, politioliolos poliméricos, politioliolos oligoméricos y mezclas de los mismos. El material que contiene hidrógeno activo que contiene azufre puede tener enlaces incluyendo, pero sin limitación, enlaces de tipo éter (-O-), enlaces de tipo éter sulfuro (-S-), enlaces de tipo éter polisulfuro (-S_x-, en el que x es al menos 2, o de 2 a 4) y combinaciones de dichos enlaces. Como se usa en la presente memoria, los términos y expresiones "tiol," "grupo tiol," "mercapto" o "grupo mercapto" se refieren a un grupo -SH que es capaz de formar un enlace de tipo tiuretano, (es decir, -NH-C(O)-S-) con un grupo isocianato o enlace de tipo ditioruretano (es decir, -NH-C(S)-S-) con un grupo isotiocianato.

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

45 En algunas realizaciones no restrictivas, el polioliol que tiene al menos 18 átomos de carbono puede tener un peso molecular medio 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 1.000 gramos/mol, o al menos 2.000 gramos/mol. En algunas realizaciones no restrictivas, el polioliol puede tener un peso molecular medio en número de menos de 5.000 gramos/mol, o inferior a 4.000 gramos/mol, o inferior a 3.000 gramos/mol, o inferior a 2.000 gramos/mol, o inferior a 1.000 gramos/mol, o inferior a 500 gramos/mol.

50 Según lo tratado anteriormente, en algunas realizaciones no restrictivas, los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de polioliol de poliéster y polioliol de poliéter. Como se usa en la presente memoria,

"esencialmente libres de poliol de poliéster y poliol de poliéter" significa que los componentes del producto de reacción comprenden menos del 10 por ciento en peso de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter, o menos del 5 por ciento en peso de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter, o menos del 2 por ciento en peso de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter o están libre de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter.

5 Los ejemplos no restrictivos de polioles de poliéster incluyen glicoles de poliéster, polioles de policaprolactona, polioles de policarbonato y mezclas de los mismos. Los glicoles de poliéster pueden incluir los productos de esterificación de uno o más ácidos dicarboxílicos que tienen de cuatro a diez átomos de carbono tales como, pero sin limitación, ácidos adípico, succínico o sebácico, con uno o más glicoles de bajo peso molecular que tienen de
10 dos a diez átomos de carbono tales como, pero sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y 1,10-decanodiol. Hay procedimientos de esterificación para la producción de polioles de poliéster descritos, por ejemplo, en el artículo de D. M. Young, F. Hostettler *et al.*, "Polyesters from Lactone" Union Carbide F-40, pág. 147.

15 Los ejemplos no restrictivos de polioles de policaprolactona incluyen los preparados mediante la condensación de caprolactona en presencia de material de hidrógeno activo difuncional tal como agua o glicoles de bajo peso molecular, por ejemplo, etilenglicol y propilenglicol. Los ejemplos no restrictivos de polioles de policaprolactona adecuados pueden incluir materiales disponibles comercialmente designados como la serie CAPA de Solvay Chemical de Houston, Texas, tales como CAPA 2047A y CAPA 2077A, y la serie TONE de Dow Chemical de Midland, Michigan, tales como el TONE 0201, 0210, 0230 y 0241. En algunas realizaciones no restrictivas, el poliol de policaprolactona tiene un peso molecular que varía de 500 a 2.000 gramos por mol, o de 500 a 1.000 gramos por
20 mol.

Los ejemplos no restrictivos de polioles de policarbonato incluyen dioles de policarbonato alifáticos, por ejemplo, aquellos basados en alquilenglicoles, éterglicoles, glicoles alicíclicos o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los grupos alquileo para preparar el poliol de policarbonato pueden comprender de 5 a 10 átomos de carbono y puede ser de cadena lineal, cicloalquileo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no restrictivos
25 de dichos grupos alquileo incluyen hexileno, octileno, decileno, ciclohexileno y ciclohexildimetileno. Los polioles de policarbonato adecuados se pueden preparar, en ejemplos no restrictivos, haciendo reaccionar un alquilenglicol terminado en hidroxilo con un dialquilcarbonato, tal como metil-, etil-, *n*-propil- o *n*-butil-carbonato, o un diarilcarbonato, tal como difenil- o dinaftil-carbonato, o haciendo reaccionar un alquilendiol terminado en hidroxilo con fosgeno o biscloroformiato, de una manera bien conocida por los expertos en la materia. Los ejemplos no restrictivos de dichos polioles de policarbonato incluyen aquellos disponibles en el mercado como Ravecarb™ 107 de Enichem S.p.A. (Polimeri Europa) de Italia y dioles de polihexilencarbonato, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 1.000, tales como el diol de policarbonato KM10-1733 preparado a partir de hexanodiol, disponible en Stahl. Los ejemplos de otros polioles de policarbonato adecuados que se encuentran 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).
30
35

El poliol de policarbonato se puede producir haciendo reaccionar un diol, tal como se ha descrito en la presente memoria, y un dialquilcarbonato, tal como se ha descrito en la patente de Estados Unidos N° 4.160.853. El poliol de policarbonato puede incluir polihexametilencarbonato tal como HO-(CH₂)₆-[O-C(O)-O-(CH₂)₆]_n-OH, en la que n es un número entero de 4 a 24, o de 4 a 10, o de 5 a 7.
40

Los ejemplos no restrictivos de polioles de poliéter incluyen polioles de poli(oxialquileo) o polioles polialcoxilados. Los polioles de poli(oxialquileo) se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos. En una realización no restrictiva, se puede preparar un poliol de poli(oxialquileo) condensando un óxido de alquileo, o una mezcla de óxidos de alquileo, mediante la adición catalizada por ácidos o bases con un iniciador polihídrico o una mezcla de iniciadores polihídricos tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol y sorbitol. Se pueden usar también mezclas compatibles de polioles de poliéter. Como se usa en la presente memoria, "compatible" significa que dos o más materiales son solubles entre sí, de manera que forman esencialmente una sola fase. Los ejemplos no restrictivos de óxidos de alquileo pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxido de aralquileo tal como óxido de estireno, y mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. En algunas realizaciones no restrictivas, los polioles de polioxialquileo se pueden preparar con mezclas de óxido de alquileo mediante oxialquilación aleatoria o por etapas. Los ejemplos no restrictivos de dichos polioles de poli(oxialquileo) incluyen polioles de polioxi-etileno tales como polietilenglicol, y polioles de polioxi-propileno tales como polipropilenglicol.
45
50

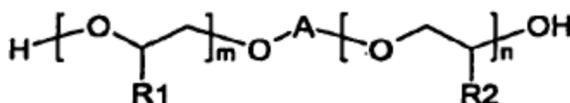
Otros polioles de poliéter incluyen polímeros de bloques tales como aquellos que tienen bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y/o de óxido de etileno-óxido de butileno. En algunas realizaciones no restrictivas, el poliol de poliéter comprende un copolímero de bloques de la siguiente fórmula:
55



en la que R₁ a R₈ pueden representar, cada uno independientemente, hidrógeno o metilo; y a, b y c se pueden seleccionar, cada uno independientemente, entre un número entero de 0 a 300, siendo a, b y c seleccionados de

manera que el peso molecular medio en número del poliol sea inferior a aproximadamente 32.000 gramos/mol, o inferior a aproximadamente 10.000 gramos/mol, según lo determinado mediante CPG. En otras realizaciones no restrictivas, cada a, b y c puede ser independientemente un número entero de 1 a 300. En otras realizaciones no restrictivas, cada R_1 , R_2 , R_5 y R_6 pueden ser hidrógeno, y cada R_3 y R_4 se puede seleccionar independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R_3 y R_4 sean diferentes entre sí. En otras realizaciones no restrictivas, R_3 y R_4 pueden ser hidrógeno, y cada R_1 y R_2 se puede seleccionar independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R_1 y R_2 sean diferentes entre sí, y cada R_5 y R_6 se puede seleccionar independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R_5 y R_6 sean diferentes entre sí.

En algunas realizaciones no restrictivas, 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 engarce 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_9 . Los valores de m y n, junto con el grupo de engarce divalente seleccionado, pueden determinar el peso molecular del poliol. Los polioles polialcoxilados se pueden preparar mediante procedimientos que son conocidos en la técnica. En una realización no restrictiva, se puede hacer reaccionar un poliol tal como 4,4'-isopropilidenedifenol 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 un poliol etoxilado, propoxilado o butoxilado que tiene funcionalidad hidroxilo. Los ejemplos no restrictivos de polioles adecuados para su uso en la preparación de polioles polialcoxilados pueden incluir aquellos polioles descritos en la patente de Estados Unidos Nº 6.187.444 B1, en la columna 10, líneas 1-20, incorporada en la presente memoria por referencia.

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

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

En algunas realizaciones no restrictivas, los componentes de la reacción pueden comprender además uno o más de los polioles de poliéter y/o polioles de poliéster tratados anteriormente. Si están presente, la cantidad de polioles de poliéter y/o polioles de poliéster usados para formar el poliuretano puede ser de 0,1 a 0,9 equivalentes, o de 0,3 a de 0,9 equivalentes, o de 0,3 equivalentes.

En algunas realizaciones no restrictivas de los poliuretanos, los productos de reacción pueden comprender además uno o más de los siguientes: polioles de poli(ureauretano), (met)acrilamidas, hidroxí(met)acrilamidas, alcoholes polivinílicos, polímeros que contienen (met)acrilatos con funcionalidad hidroxí, 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 restrictivos de polioles de poliuretano adecuados incluyen el producto de reacción de un exceso de poliisocianato y un poliol de cadena lineal o ramificada. La proporción en equivalentes entre el poliisocianato y el poliol puede variar de 1,0:0,05 a 1,0:3, o 1,0:0,7. La cantidad de polioles de poliuretano 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 base al peso total de los componentes.

Los ejemplos no restrictivos de acrilamidas adecuadas incluyen acrilamida, metacrilamida y dimetilacrilamida. La acrilamida se puede añadir con todos los demás componentes de la reacción, o se puede disolver en el diol y después mezclar 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 base al peso total de los componentes.

Los ejemplos no restrictivos de alcoholes polivinílicos adecuados incluyen alcohol polivinílico. La cantidad de alcohol polivinílico usada puede variar del 5 al 90 por ciento en peso, del 10 al 70 por ciento en peso o del 10 al 40 por

ciento en peso en base al peso total de los componentes.

Los ejemplos no restrictivos de polímeros que contienen (met)acrilatos con funcionalidad hidroxil adecuada incluyen hidroxipropilacrilato; hidroxietilacrilato; hidroxipropilmetacrilato; hidroxietilmetacrilato; y copolímeros de (met)acrilatos con funcionalidad hidroxil con acrilamidas, cianoetil(met)acrilatos, metilmetacrilatos, metacrilatos, etacrilatos; propilacrilatos y vinilpirrolidiona. La cantidad de (met)acrilatos con funcionalidad hidroxil 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 base al peso total de los componentes.

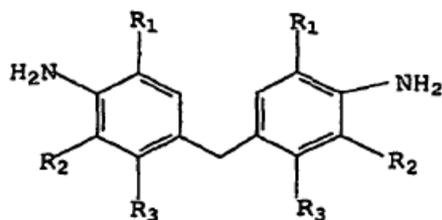
Los ejemplos no restrictivos de polímeros que contienen alcoholes alílicos adecuados incluyen bis(alilcarbonato) de dietilenglicol, aliloxitrimetilsilano y dialilcarbonato. La cantidad de alcoholes alílicos usada puede variar del 5 al 70 por ciento en peso, del 10 al 50 por ciento en peso o del 10 al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

Los ejemplos no restrictivos de poliésteramidas adecuadas incluyen polímeros de esteramida obtenidos mediante la reacción de bis-oxamidodiolos tales como *N,N*-bis(omega-hidroxi alquilen)oxamida con un ácido dicarboxílico o diéster, tal como dietiloxalato, dietilsuccinatos, dietilsuberato o dimetiltereftalato. 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 base al peso total de los componentes.

En algunas realizaciones no restrictivas de los poliuretanos, los productos de reacción pueden comprender además 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, estar incorporado en el polimerizado resultante y puede formar poli(ureauretano)s. 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 restrictivos de dichos agentes de curado de amina incluyen poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y mezclas de las mismas. En algunas realizaciones no restrictivas, el agente de curado de amina puede tener al menos dos grupos funcionales seleccionados entre amina primaria (-NH₂), amina secundaria (-NH-) y combinaciones de las mismas. En algunas realizaciones no restrictivas, el agente de curado de amina puede tener al menos dos grupos amina primaria. En algunas realizaciones no restrictivas, los grupos amino son todos grupos primarios.

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



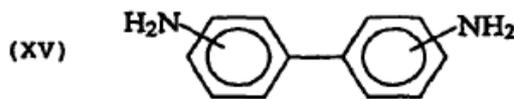
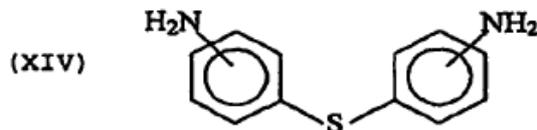
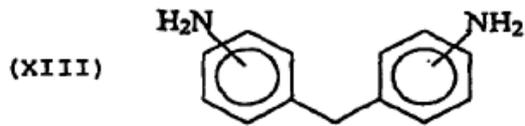
en la que cada R₁ y R₂ se selecciona independientemente entre grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo, y R₃ se selecciona entre hidrógeno y cloro, tal como los siguientes compuestos fabricados por Lonza Ltd. (Basel, Suiza): LONZA-CURE® M-DIPA, en el que R₁ = C₃ H₇; R₂ = C₃ H₇; R₃ = H; LONZACURE® M-DMA, en el que R₁ = CH₃; R₂ = CH₃; R₃ = H; LONZACURE® M-MEA, en el que R₁ = CH₃; R₂ = C₂ H₅; R₃ = H; LONZACURE® M-DEA, en el que R₁ = C₂ H₅; R₂ = C₂ H₅; R₃ = H; LONZACURE® M-MIPA, en el que R₁ = CH₃; R₂ = C₃ H₇; R₃ = H; y LONZACURE® M-CDEA, en el que R₁ = C₂ H₅; R₂ = C₂ H₅; R₃ = Cl, cada uno de los cuales se encuentra disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA.

Dichos 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, 2,8-diamino-3,5-dietil-tolueno y mezclas de los mismos (en conjunto, "dietiltoluenodiamina" o "DETDA"), que se encuentra disponible en el mercado en Albermarle Corporation con el nombre comercial ETHACURE 100; dimetiltoluenodiamina (DMTDA) (disponible 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 mPa.s 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.

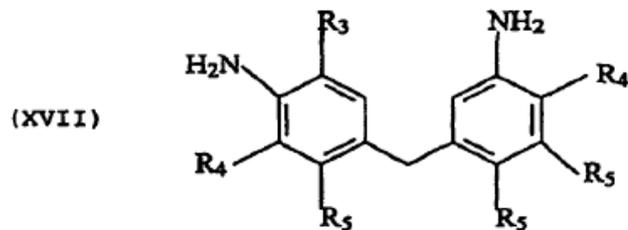
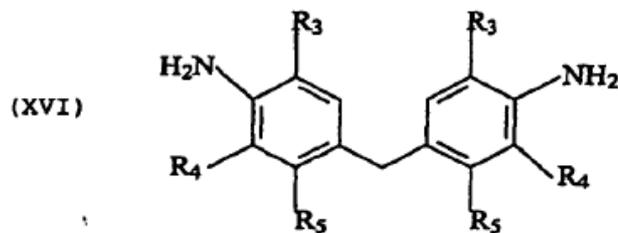
Otros ejemplos no restrictivos de agentes de curado de amina incluyen etilenaminas tales como etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina sustituida, piperidina, piperidina sustituida, dietilendiamina (DEDA) y 2-amino-1-etilpiperazina. En algunas realizaciones no restrictivas, el agente de curado de amina se puede seleccionar entre uno o más isómeros de dialquil(C₁-C₃)-toluenodiamina tales como 3,5-dimetil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dimetil-2,6-

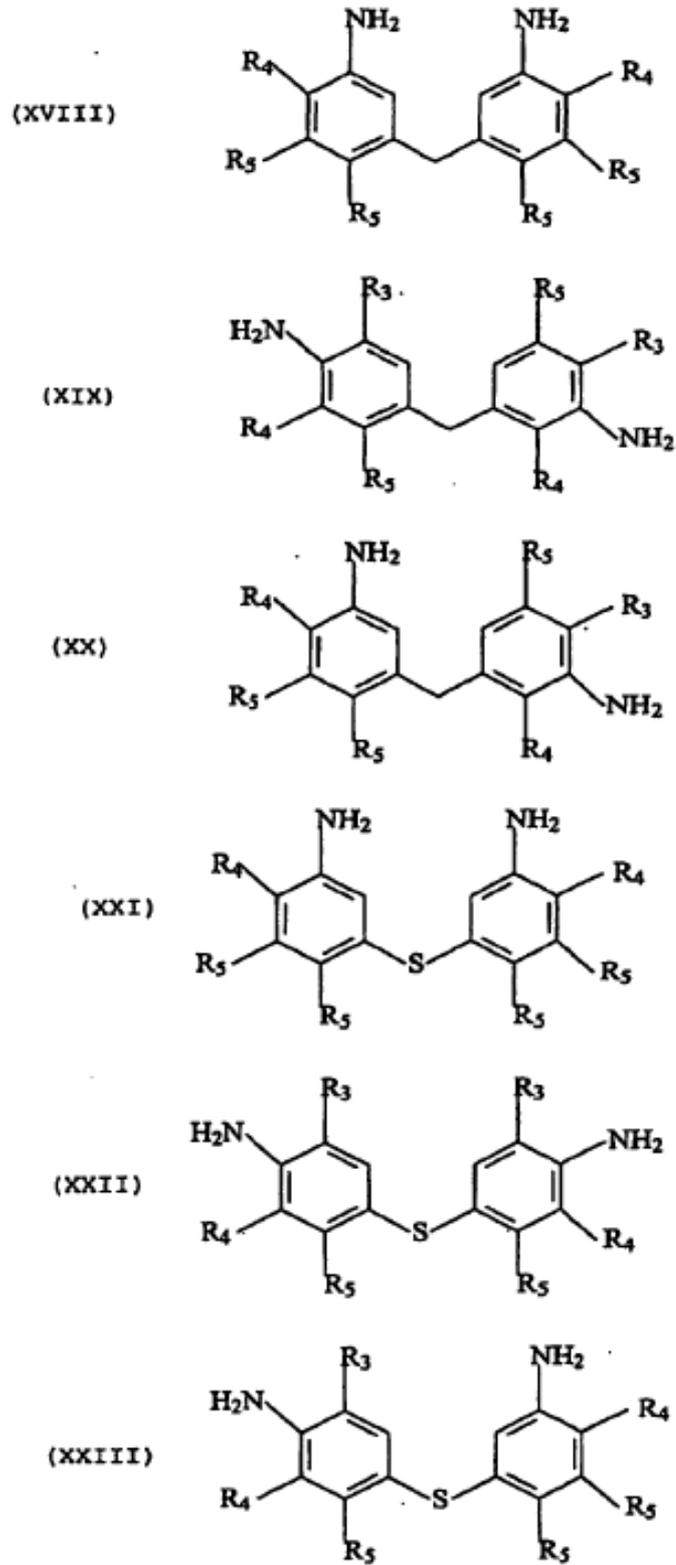
toluenodiamina, 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluenodiamina y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no restrictivas, el agente de curado de amina puede ser metilendianilina o trimetilenglicol-di(*para*-aminobenzoato).

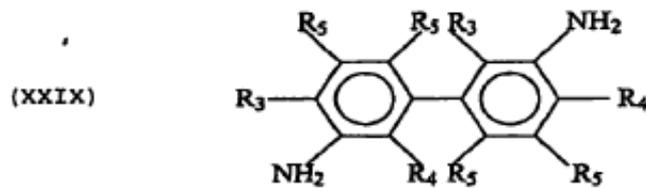
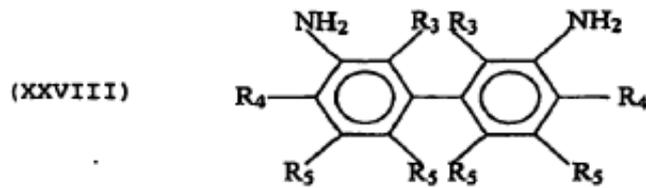
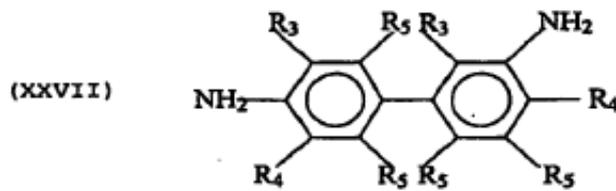
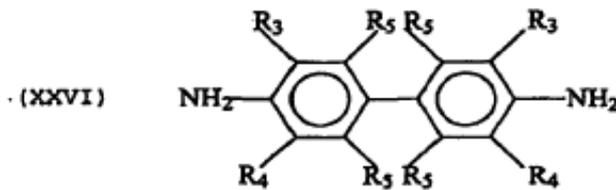
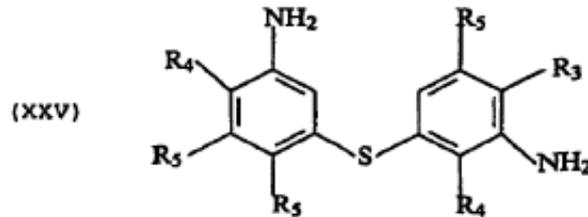
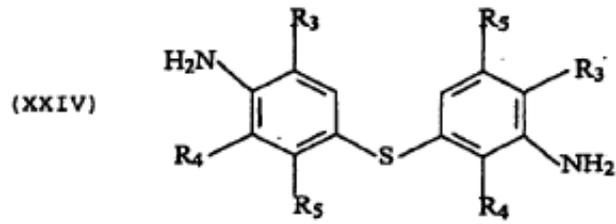
Otros ejemplos no restrictivos de agentes de curado de amina incluyen compuestos de las siguientes estructuras generales (XIII-XV):



Otros ejemplos no restrictivos de agentes de curado de amina incluyen uno o más metilen-bis-anilinas representadas por las fórmulas generales XVI-XX; uno 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,

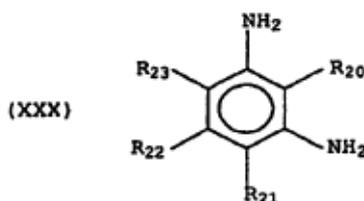






en las que cada R_3 y R_4 es independientemente alquilo C_1 - C_3 , y R_5 se selecciona entre hidrógeno y halógeno tal como cloro o bromo. La diamina representada por la fórmula general XV se puede describir, en general, como una 4,4'-metilen-bis(dialquilanilina). Los ejemplos no restrictivos adecuados de diaminas que pueden estar representadas por la fórmula general XV incluyen, pero 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 R₂₀, R₂₁, R₂₂ y R₂₃ se selecciona independientemente entre H, alquilo C₁-C₃, CH₃-S- y halógeno, tal como cloro o bromo. El agente de curado de amina representado por la fórmula general XXX puede incluir dietiltoluenodiamina (DETDA), en la que R₂₃ es metilo, cada R₂₀ y R₂₁ es etilo y R₂₂ es hidrógeno. Además, el agente de curado de amina puede incluir 4,4'-metilendianilina.

En una realización en la que se desee producir un poli(ureauretano) que tenga poco color, el agente de curado de amina se puede seleccionar de manera que tenga relativamente poco color y/o se pueda fabricar y/o almacenar de una manera que evite que la amina desarrolle un color (por ejemplo, amarillo).

En algunas realizaciones no restrictivas de los poliuretanos, los productos de reacción pueden estar esencialmente libres de agente de curado de amina. Como se usa en la presente memoria, "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 restrictivas, están libres de agente de curado de amina.

Los poliuretanos que contienen azufre de la presente invención se pueden producir mediante la combinación de isocianato y/o isotiocianato y poliol y/o poliol.

En algunas realizaciones no restrictivas, se puede desgasificar cada uno de los ingredientes anteriormente mencionados antes de la reacción. En algunas realizaciones no restrictivas, se puede desgasificar el prepolímero, se puede desgasificar el material difuncional, y luego se pueden combinar estos dos materiales.

La reacción del uretano se puede llevar a cabo en condiciones anhidras con reactivos secos tales como una atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica y a una temperatura que varía de 75 °C a 140 °C. Si se usan polioles de policarbonato o cualquier compuesto con funcionalidad hidroxil, estos se secan normalmente antes 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) se puede añadir al poliol en una atmósfera de nitrógeno para expulsar la humedad, manteniéndose la temperatura suficientemente alta para que no se produzca la separación de las fases y se obtenga una mezcla homogénea. El poliisocianato, por ejemplo, 4,4'-metileno-bis(ciclohexil-isocianato), se puede añadir rápidamente, pudiéndose mantener la temperatura de la mezcla al menos a 75 °C, o al menos a 85 °C, o al menos a 90 °C, o al menos a 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 se produzca la separación de las fases y la mezcla permanezca homogénea. La mezcla se puede mantener a una presión que varía de 266,6 a 800 Pascal (Pa), o a aproximadamente 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 restrictivas, se puede agitar la mezcla 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 la atmosférica a aproximadamente 400 Pa. La reducción de la presión facilita la retirada de los gases disueltos tales como nitrógeno y dióxido de carbono, y a continuación, se pueden hacer reaccionar los ingredientes a una temperatura que varía de 100 °C a 140 °C, o de 110 °C a 140 °C, en presencia de un catalizador y continuar la reacción hasta que no queden sustancialmente grupos isocianato presentes, en algunas realizaciones, durante al menos 6 horas. En ausencia de un catalizador, la reacción se puede llevar a cabo durante al menos aproximadamente 24 horas, tal como en una atmósfera de nitrógeno.

En algunas realizaciones no restrictivas, en las que se puede formar una ventana, es posible introducir la mezcla polimerizable, que puede estar opcionalmente desgasificada, en un molde, pudiéndose calentar el molde (es decir; ciclo de curado térmico) mediante una variedad de técnicas convencionales conocidas en la materia. El ciclo de curado térmico puede variar dependiendo de la reactividad y la proporción molar de los reactivos. En una realización no restrictiva, 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, poliol y/o poliol 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 80 °C a 150 °C durante un periodo de 5 horas a 48 horas.

5 En otras realizaciones no restrictivas descritas con mayor detalle más adelante, se pueden hacer reaccionar el isocianato y el polioliol juntos para formar un prepolímero de poliuretano, y se puede hacer reaccionar el prepolímero con más del mismo polioliol o polioliolos y/o diol o dioles, o uno diferente, para formar un poliuretano o poliuretano que contiene azufre. Cuando se emplea el procedimiento del prepolímero, se pueden calentar el prepolímero y el diol o los dioles de manera que se reduzca la viscosidad del prepolímero hasta aproximadamente 200 mPa.s o, como máximo, unos pocos miles de mPa.s, para ayudar en el mezclado. Como en la polimerización a granel, la reacción se debería realizar en condiciones anhidras con reactivos secos.

10 El prepolímero de poliuretano puede tener un peso molecular medio en número (Mn) inferior a 50.000 gramos/mol, o inferior a 20.000 gramos/mol, o inferior a 10.000 gramos/mol, o inferior a 5.000 gramos/mol, o de al menos 1.000 gramos/mol o al menos 2.000 gramos/mol, incluyéndose cualquier intervalo dentro de los mencionados.

15 Cuando los componentes formadores de poliuretano, tales como polioliolos e isocianatos, se combinan para producir poliuretanos, las cantidades relativas de los ingredientes se expresan normalmente como una proporción del número disponible de grupos isocianato reactivos con respecto al número disponible de grupos hidroxilo reactivos, es decir, una proporción en equivalentes de NCO:OH. Por ejemplo, una proporción 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 proporción en equivalentes de NCO:OH que varía de 0,9:1,0 a 1,1:1,0, o de aproximadamente 1,0:1,0.

20

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

25 En algunas realizaciones no restrictivas, la cantidad de isocianato y la cantidad de polioliol usadas para preparar el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato o el prepolímero de poliuretano que contiene azufre terminado en isocianato se pueden seleccionar de manera que la proporción en 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 inferior a 4,5:1,0, o inferior a 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 se puede seleccionar de manera que la proporción en 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 inferior a 4,5:1,0, o inferior a 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 se puede seleccionar de manera que la proporción en 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 inferior a 4,5:1,0, o inferior a 5,5:1,0.

30

35

Las proporciones de diol y polioliol pueden afectar a la viscosidad del prepolímero. La viscosidad de dichos prepolímeros puede ser importante, por ejemplo, cuando se pretenden usar con composiciones de revestimiento tales como aquellas para procedimientos de revestimiento por flujo. Sin embargo, el contenido de sólidos de dichos prepolímeros también puede ser importante, puesto que un contenido de sólidos mayor puede conseguir propiedades deseadas del revestimiento, tales como resistencia a la intemperie, resistencia al arañado, etc. En los revestimientos convencionales, las composiciones de revestimiento con mayor contenido de sólidos normalmente requieren mayores cantidades de material disolvente para diluir el revestimiento con el fin de reducir la viscosidad para los procedimientos de revestimiento por flujo apropiados. No obstante, el uso de dichos disolventes puede afectar negativamente a la superficie del sustrato, particularmente cuando la superficie del sustrato es un material polimérico. En la presente invención, se puede ajustar apropiadamente la viscosidad del prepolímero para proporcionar un material con menores niveles de viscosidad a un mayor contenido de sólidos, proporcionando así un revestimiento eficaz sin necesidad de cantidades excesivas de disolventes que podrían afectar negativamente a la superficie del sustrato.

40

45

50 En algunas realizaciones no restrictivas 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 se pueden seleccionar de manera que la proporción en equivalentes de (NH + SH + OH):(NCO) pueda 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 0,80:1,0 a 0,95:1,0, o de 0,95:1,0 a 1,0:1,0.

55 En algunas realizaciones no restrictivas, 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 se puede seleccionar de manera que la proporción en equivalentes de (NH + SH + OH):(NCO + NCS) pueda 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 a propiedades de absorción de energía del poliuretano y, en consecuencia, se cree que segmentos aleatorios dentro del polímero pueden proporcionar resultados óptimos. Por consiguiente, 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 términos generales, el poliisocianato será más reactivo con un diol o poliol de bajo peso molecular, por ejemplo, 1,4-butanodiol, que con un poliol polimérico y, por lo tanto, en algunas realizaciones no restrictivas, es deseable que se inhiba la reacción preferente entre el diol o poliol de bajo peso molecular y el poliisocianato, tal como añadiendo rápidamente el poliisocianato a una mezcla íntima del diol o poliol de bajo peso molecular y el poliol polimérico con agitación vigorosa, tal como a una temperatura de al menos 75 °C cuando no se emplea catalizador, y manteniendo después a una temperatura de reacción de al menos 100 °C o 110 °C, una vez reducida la exotermia. Cuando se emplea un catalizador, la temperatura de mezclado inicial puede ser inferior, tal como de aproximadamente 60 °C, de manera que la exotermia no lleve la temperatura de la mezcla sustancialmente por encima de la temperatura de reacción deseada. Sin embargo, dado que los poliuretanos son térmicamente estables, la temperatura de las reacciones puede alcanzar cifras tan altas como aproximadamente 200 °C y tan bajas como aproximadamente 60 °C y, en algunas realizaciones no restrictivas, 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 restrictivas, la temperatura de reacción puede variar de 130 °C a 150 °C.

También es deseable alcanzar rápidamente la temperatura de la reacciones tras obtener una mezcla homogénea cuando no se emplea un catalizador, de manera que el polímero no se vuelva turbio debido a la separación de fases. Por ejemplo, algunas mezclas se pueden volver turbias en menos de media hora a menos de 80 °C sin catalizador. Por lo tanto, puede ser deseable bien usar catalizador o introducir los reactivos 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 vuelva turbio. Los catalizadores adecuados se pueden seleccionar entre aquellos conocidos en la técnica. En algunas realizaciones no restrictivas, la desgasificación puede tener lugar antes de o tras la adición del catalizador.

En algunas realizaciones no restrictivas, se puede usar un catalizador formador de uretano 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 mediante la 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 restrictivos de catalizadores adecuados se seleccionan entre el grupo de bases de Lewis, ácidos de Lewis y catalizadores de inserción como se ha descrito en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5ª Edición, 1992, Volumen A21, pág. 673 a 674.

En algunas realizaciones no restrictivas, el catalizador puede ser una sal estannosa de un ácido orgánico, tal como octoato estannoso o ácido butilestannoico. Otros ejemplos no restrictivos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de amina terciaria; sales de amonio terciario, catalizadores de estaño, fosfinas o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no restrictivas, los catalizadores pueden ser dimetilciclohexilamina, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, mercapturo de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, diacetato de dimilestaño, dilaurato de dimilestaño, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, carboxilatos de bismuto, carboxilatos de circonio, 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.

En realizaciones alternativas no restrictivas, se pueden incluir diversos aditivos en las composiciones que comprenden el o los poliuretanos de la presente invención. Dichos aditivos incluyen fotoestabilizadores, estabilizadores térmicos, antioxidantes, colorantes, retardantes de la llama, absorbentes de luz ultravioleta, fotoestabilizadores tales como fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos, agentes de desmoldeo, tintes estáticos (no fotocromáticos), agentes fluorescentes, pigmentos, tensioactivos, aditivos flexibilizantes tales como, pero sin limitación, benzoatos de fenol alcoxilados y dibenzoatos de poli(alquilenglicol) y mezclas de los mismos. Los ejemplos no restrictivos de aditivos anti-amarillamiento incluyen 3-metil-2-butenol, organopirocarbonatos y trifenilfosfito (Nº Registro CAS 101-02-0). Los 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. Los ejemplos de absorbentes de UV útiles incluyen CYASORB UV 5411, TINWIN 130 y TINWIN 328 disponibles en el mercado en Ciba Specialty Chemicals, y SANDOVAR 3206 disponible en el mercado en Clariant Corp. de Charlotte, Carolina del Norte. Los ejemplos de fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos útiles incluyen SANDOVAR 3056 disponible en el mercado en Clariant Corp. de Charlotte, Carolina del Norte. Los ejemplos de tensioactivos útiles incluyen BYK 306 disponible en el mercado en BYK Chemie de Wesel, Alemania.

Dichos aditivos pueden estar presentes en una cantidad tal que el aditivo constituya menos del 30 por ciento en peso, o menos del 15 por ciento en peso, o menos del 5 por ciento en peso, o menos del 3 por ciento en peso, en base al peso total del polímero. En algunas realizaciones no restrictivas, los aditivos opcionales mencionados anteriormente se pueden mezclar previamente con el o los poliisocianatos o el prepolímero con funcionalidad

isocianato. En otras realizaciones no restrictivas, los aditivos opcionales se pueden mezclar previamente con el o los polioles o el prepolímero de uretano.

5 Los poli(ureauretano)s se pueden preparar a partir de poliuretanos, 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 enlaces de tipo urea o unidades dentro de la matriz de poliuretano. Las cantidades de agentes de curado de amina y las condiciones de reacción adecuadas se han tratado con detalle anteriormente.

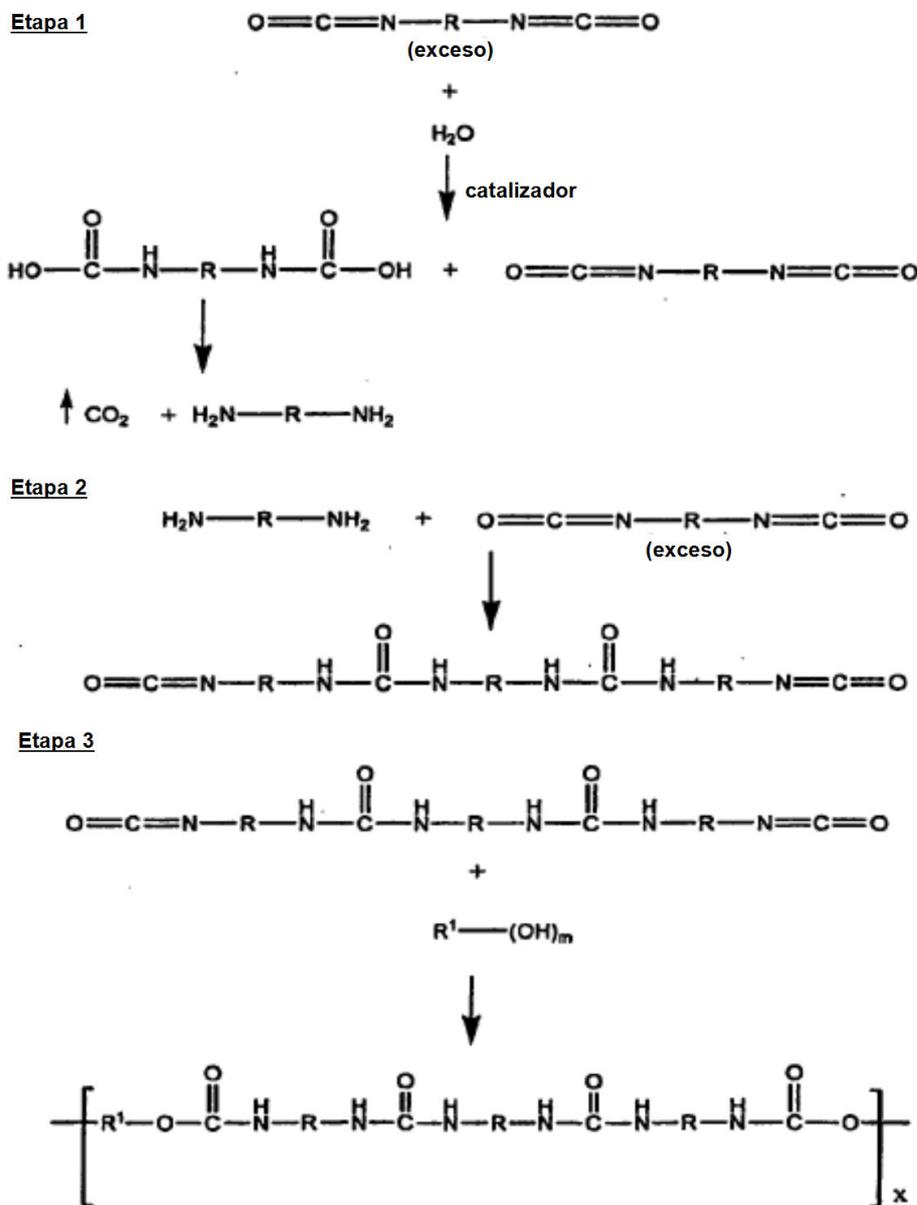
Síntesis A de poli(ureauretano)

10 Además, o como alternativa, se forman enlaces o unidades de urea en la matriz de poliuretano en la medida deseada mediante la reacción de los grupos con funcionalidad isocianato del poliisocianato con agua. Como se muestra en la Etapa 1 del esquema de reacción de la Síntesis A de poli(ureauretano) que se presenta a continuación, los grupos con funcionalidad isocianato se convierten en grupos con funcionalidad carbamato al reaccionar con agua. En algunas realizaciones no restrictivas, la proporción en equivalentes de NCO:agua varía de 10:1 a 2:1, o de 5:1 a 2:1, o de 3:1 a 2:1.

15 El isocianato mostrado en la Etapa 1 es un diisocianato en el que R es cualquier grupo de engarce tal como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc., como se ha descrito en detalle anteriormente. Sin embargo, un experto en la materia entenderá que el isocianato puede tener uno o más, dos o más, tres o más, o un mayor número de grupos con funcionalidad isocianato, según lo deseado. Los ejemplos de isocianatos adecuados pueden ser cualquiera de los isocianatos tratados anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, el poliisocianato es uno o más poliisocianatos alifáticos. En algunas realizaciones no restrictivas, el poliisocianato es 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil-
20 isocianato) (tal como DESMODUR W).

La eliminación del dióxido de carbono facilita la conversión de los grupos carbamato en grupos amina. El exceso de isocianato es deseable para asegurar el consumo esencialmente completo del agua. Además, es deseable eliminar esencialmente todo el dióxido de carbono generado para facilitar la conversión en grupos amina. El agua se puede
25 hacer reaccionar con el poliisocianato o prepolímero de poliisocianato de poliuretano a una temperatura de hasta 60 °C al vacío. La presión de vacío debería ser lo suficientemente baja como para eliminar el agua del sistema, pudiendo variar, por ejemplo, de 1.333 a 2.666 Pa durante un periodo de tiempo de 10 a 30 minutos. Una vez esencialmente completada la reacción, es decir, que no se forma más dióxido de carbono, se puede aumentar la temperatura hasta al menos 100 °C o 110 °C y calentar durante 2 a 24 horas, o durante 2 horas, con 10 ppm o más
30 de un catalizador tal como diacetato de dibutilestaño. Cuando ha reaccionado sustancialmente toda el agua con el exceso de isocianato, la amina que se forma reacciona de manera esencialmente instantánea con el isocianato.

Síntesis A de poli(ureauretano)



5 Como es bien sabido por los expertos en la materia, ciertos agentes de curado de amina (tales como agentes de curado de aminas alifáticas que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, etilendiamina, dietilendiamina, diaminobutano, PACM, hexanodiamina, 1,10-decanodiamina) son muy reactivos y poco prácticos para su uso en condiciones normales de producción debido a que la funcionalidad amina comienza a reaccionar con el oxígeno presente en el aire ambiental muy rápidamente, decolorando el polimerizado. Los agentes de curado de aminas alifáticas son normalmente muy higroscópicos y difíciles de mantener secos. En general, las aminas alifáticas son tan reactivas que resultan poco prácticas para la fabricación plásticos transparentes 100 % sólidos, de baja coloración y baja turbidez.

10 Mediante la formación de la amina *in situ* como se ha tratado anteriormente y se muestra en la Etapa 2, se pueden generar aminas *in situ* que normalmente no son prácticas para su uso en condiciones normales de producción sin la formación de productos secundarios no deseados, color o turbidez. Además, la velocidad de reacción se puede regular más fácilmente. Esta reacción se puede usar para cualquier tipo de poliisocianato descrito anteriormente, pero es especialmente útil para la conversión de poliisocianatos alifáticos en aminas como se ha descrito anteriormente.

15 Como se muestra en la Etapa 2 anterior, la amina formada reacciona *in situ* con otro isocianato para formar un grupo urea. El uso de poliisocianato en exceso permite la formación de un prepolímero de urea con funcionalidad

isocianato. En algunas realizaciones no restrictivas, la proporción en equivalentes de NCO: grupos con funcionalidad amina varía de 1:0,05 a 1:0,7, o de 1:0,05 a 1:0,5, o de 1:0,05 a 1:0,3. Las temperaturas de reacción adecuadas pueden variar de 25 °C a 60 °C con un catalizador tal como un catalizador de estaño. Una vez se ha hecho reaccionar el agua y se ha eliminado el dióxido de carbono, se puede aumentar la temperatura de reacción hasta aproximadamente 90 °C durante de 2 a de 4 horas. Como alternativa, la reacción puede continuar a aproximadamente 25 °C durante hasta 8 horas, hasta completarse. En esta reacción, se incluyen uno o más polioles como los descritos anteriormente para formar prepolímeros de uretano con funcionalidad isocianato, como se muestra en la Síntesis B de poli(ureauretano), descrita más detalladamente a continuación.

Como se muestra en la Etapa 3 del esquema de reacción de la Síntesis A de poli(ureauretano) anterior, se puede hacer reaccionar el polioliol y/o diol con el o los prepolímeros de urea con funcionalidad isocianato, formándose los poli(ureauretano)s de la presente invención. El polioliol mostrado en la Etapa 3 puede ser un triol ($m = 3$) o un material con funcionalidad hidroxilo superior ($m = 4$ o mayor) según lo descrito anteriormente, en el que R es cualquier grupo de engarce tal como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como se ha descrito en detalle anteriormente con respecto a los polioles. Los ejemplos de polioles adecuados pueden ser cualquiera de los polioles tratados anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, el polioliol puede ser trimetilolpropano y butanodiol y/o pentanodiol. Las cantidades adecuadas de polioles para reaccionar con el prepolímero de urea con funcionalidad isocianato como poliisocianato se tratan en detalle anteriormente. En el poli(ureauretano) anterior, x puede variar de 1 a 100, o de 1 a 20.

En algunas realizaciones no restrictivas, para formar el poli(ureauretano), se calienta el prepolímero con funcionalidad de isocianato hasta una temperatura de aproximadamente 90 °C, se añaden el o los polioles y se calienta hasta aproximadamente 90 °C. Se puede aumentar la temperatura hasta aproximadamente 100 °C o aproximadamente 110 °C para facilitar la compatibilidad, y a continuación, se pueden aplicar de 267 a 533 Pa de vacío durante 3 a 5 minutos.

Para preparar un artículo, por ejemplo, se puede realizar el vertido o la colada a presión en un molde de colada de vidrio con revestimiento para desmoldeo para formar un artículo de espesor y dimensiones deseadas. En algunas realizaciones, el molde de colada se precalienta hasta una temperatura de aproximadamente 93,3 °C. La celda o el molde lleno se puede colocar en un horno a una temperatura de aproximadamente 121 °C a aproximadamente 160 °C y curarlo durante, por ejemplo, aproximadamente 24 a aproximadamente 48 horas. Se puede retirar la celda del horno y enfriarla hasta una temperatura de aproximadamente 25 °C y separar el polímero curado del molde de colada.

Síntesis B de poli(ureauretano)

Como se muestra de manera general en la Síntesis B de poli(ureauretano) que se presenta a continuación, se forman enlaces o unidades de urea en la matriz de poliuretano en la medida deseada mediante la reacción de uno o varios poliisocianatos y una parte del o de los polioles para formar al menos un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato y, a continuación, mediante la reacción del o de los prepolímeros de uretano con funcionalidad isocianato con agua. Como se muestra en la Etapa 1 del esquema de reacción de la Síntesis B de poli(ureauretano) que se presenta a continuación, se pueden hacer reaccionar una parte del o de los polioles y/o del o de los dioles con uno o varios poliisocianatos para formar al menos un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato. En algunas realizaciones no restrictivas, la proporción en equivalentes de NCO:grupos con funcionalidad OH varía de 1:0,05 a 1:0,7, o de 1:0,05 a 1:0,5, o de 1:0,05 a 1:0,3. Es deseable usar isocianato en exceso para garantizar la conversión esencialmente completa de los grupos hidroxilo en grupos uretano.

El isocianato mostrado en la Etapa 1 es un diisocianato en el que R es cualquier grupo de engarce tal como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc., como se ha descrito en detalle anteriormente. Sin embargo, un experto en la materia entenderá que el isocianato puede tener uno o más, dos o más, tres o más, o un mayor número de grupos con funcionalidad isocianato, según lo deseado. Los ejemplos de isocianatos adecuados pueden ser cualquiera de los isocianatos tratados anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, el poliisocianato es uno o más poliisocianatos alifáticos. En algunas realizaciones no restrictivas, el poliisocianato es 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil-isocianato) (tal como DESMODUR W).

El polioliol mostrado en la Etapa 1 puede ser un triol ($m = 3$) o un material con funcionalidad hidroxilo superior ($m = 4$ o mayor) según lo descrito anteriormente, en el que R es cualquier grupo de engarce tal como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como se ha descrito en detalle anteriormente con respecto a los polioles. Los ejemplos de polioles adecuados pueden ser cualquiera de los polioles tratados anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, el polioliol puede ser trimetilolpropano y butanodiol y/o pentanodiol. Opcionalmente, se pueden usar uno o más catalizadores tales como los descritos anteriormente para facilitar la reacción. Se puede hacer reaccionar el poliisocianato con el polioliol para formar el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato, cargando los reactivos en un hervidor de agua y añadiendo aproximadamente 10 ppm o más de catalizador tal como un catalizador de estaño, bismuto o circonio. La mezcla se puede calentar hasta una temperatura de aproximadamente 100 °C o aproximadamente 110 °C durante 2 a 4 horas hasta que haya reaccionado toda la funcionalidad hidroxilo. Se puede usar espectroscopia de FTIR para determinar la extensión de la reacción.

Se pueden formar enlaces o unidades de urea en la matriz de poliuretano en la medida deseada mediante la reacción de los grupos con funcionalidad isocianato del prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato con agua. Como se muestra en la Etapa 2 del esquema de reacción de la Síntesis B de poli(ureauretano) que se presenta a continuación, los grupos con funcionalidad isocianato se convierten en grupos con funcionalidad carbamato mediante la reacción con agua. En algunas realizaciones no restrictivas, la proporción en equivalentes de NCO:agua varía de 1:0,05 a 1:0,7, o de 1:0,05 a 1:0,5, o de 1:0,05 a 1:0,3.

La eliminación del dióxido de carbono facilita la conversión de los grupos carbamato en grupos amina. El exceso de isocianato es deseable para asegurar el consumo esencialmente completo del agua. Además, es deseable eliminar esencialmente todo el dióxido de carbono generado para facilitar la conversión en grupos amina. Para evitar la eliminación de agua al vacío, la reacción se puede iniciar a una temperatura de aproximadamente de 25 °C, y luego elevarla a una temperatura de aproximadamente 60 °C mientras se aplica vacío para eliminar el dióxido de carbono. Una vez finalizada la formación de dióxido de carbono, se puede aumentar la temperatura de reacción hasta aproximadamente 100 °C o aproximadamente 110 °C durante 2 a 4 horas.

Como se trató anteriormente, ciertos agentes de curado de amina (tales como agentes de curado de aminas alifáticas) son muy reactivos y poco prácticos para su uso en las condiciones de producción habituales. Mediante la formación de la amina *in situ* como se trató anteriormente y se muestra en la Etapa 2, se pueden generar aminas *in situ* que normalmente no son prácticas para su uso en condiciones normales de producción sin la formación de productos secundarios no deseados. Además, la velocidad de reacción se puede regular más fácilmente. Esta reacción se puede usar para cualquier tipo de poliisocianato descrito anteriormente, pero es especialmente útil para la conversión de poliisocianatos alifáticos en aminas como se ha descrito anteriormente.

Como se muestra en la Etapa 3 que se presenta a continuación, la amina formada *in situ* reacciona con otro isocianato para formar un grupo urea. El uso de poliisocianato en exceso permite la formación de un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato. El prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato se puede preparar haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del poliisocianato con la amina en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura que varía de 25 °C a 150 °C o de aproximadamente 110 °C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos amina es sustancialmente completada. Los componentes de poliisocianato y amina se hacen reaccionar adecuadamente en proporciones tales que la proporción entre el número de grupos isocianato y el número de grupos amina se encuentra en el intervalo de 1:0,05 a 1:0,7, o en el intervalo de 1:0,05 a 1:0,3.

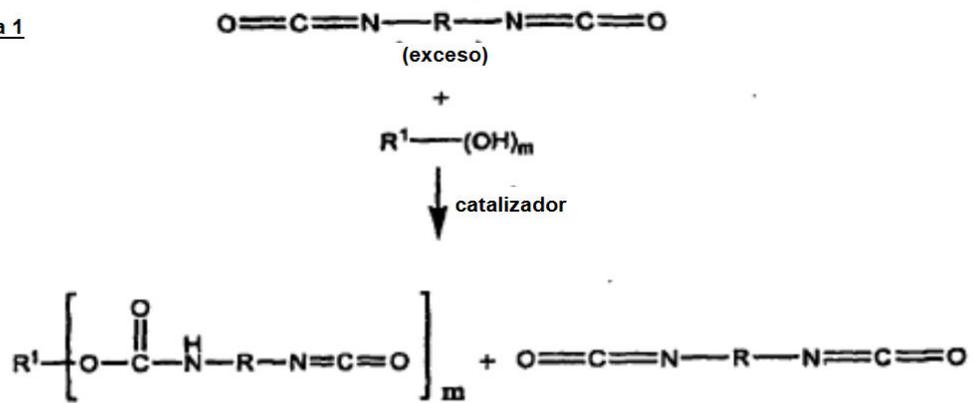
Como se muestra en la Etapa 4 del esquema de reacción de la Síntesis B de poli(ureauretano) que se presenta a continuación, el prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato se puede hacer reaccionar con otra porción de poliol para formar los poli(ureauretano)s de la presente invención. El poliol mostrado en la Etapa 4 puede ser un triol o material de funcionalidad hidroxilo superior como se ha descrito anteriormente, en el que R es cualquier grupo de engarce tal como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como se ha descrito en detalle anteriormente con respecto a la polioles. Los ejemplos de polioles adecuados pueden ser cualquiera de los polioles descritos anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, el poliol puede ser trimetilolpropano y butanodiol y/o pentanodiol. Las cantidades adecuadas de polioles para reaccionar con el prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato como poliisocianato se tratan en detalle anteriormente.

El prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato se puede hacer reaccionar con la otra porción de poliol en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura que varía de 120 °C a 160 °C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo es sustancialmente completa. El prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato y el o los polioles y/o componentes de diol se hacen reaccionar adecuadamente en proporciones tales que la proporción entre el número de grupos isocianato y el número de grupos hidroxilo está en el intervalo de 1,05:1 a 1:1. En el poli(ureauretano), y puede variar de 1 a 500 o más, o de 1 a 200.

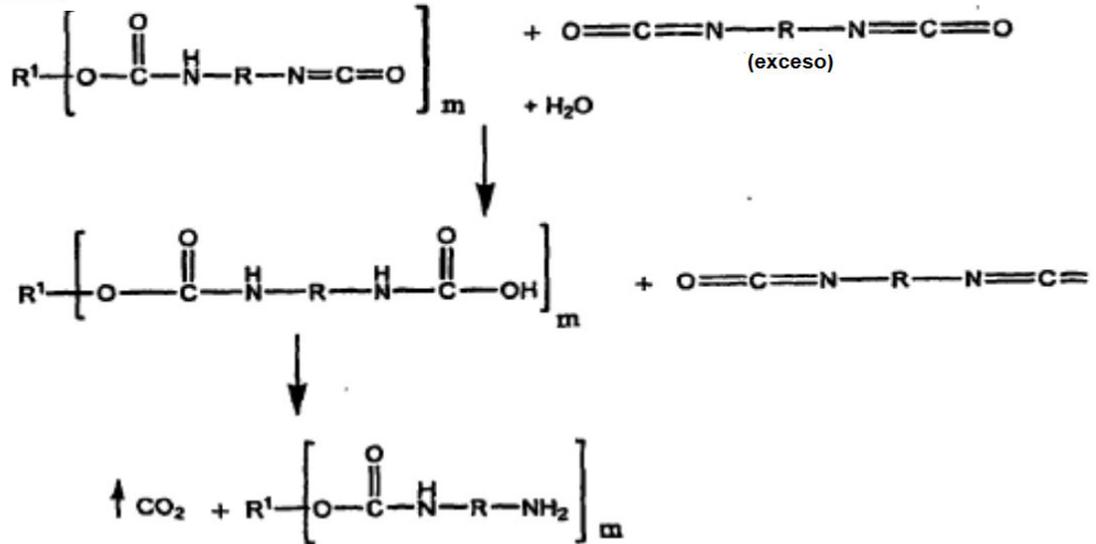
La temperatura de curado depende de la temperatura de transición vítrea del polímero final. En algunas realizaciones, para el curado completo, la temperatura de curado debería ser superior a la temperatura de transición vítrea. Por ejemplo, la temperatura de curado puede variar de 140°C a 180 °C o de 143 °C a 180 °C.

Síntesis B de poli(ureauretano)

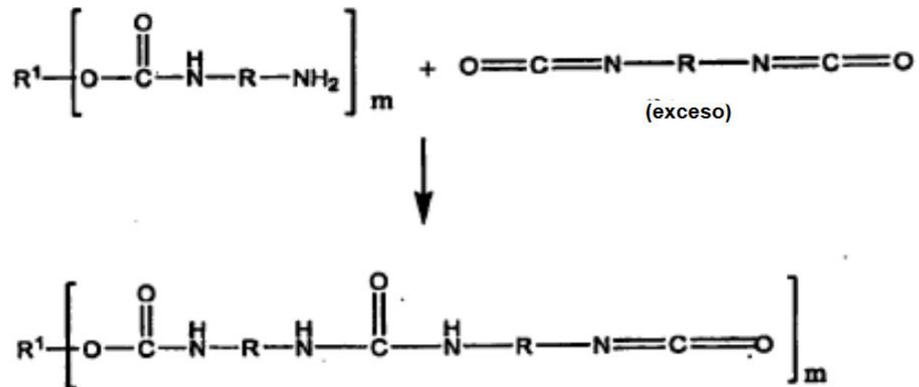
Etapa 1

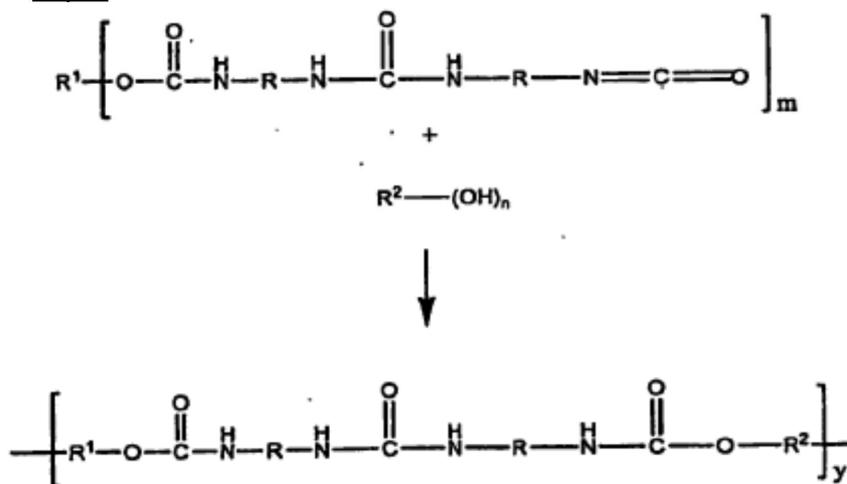


Etapa 2



Etapa 3



Etapa 4

La presente invención proporciona poli(ureauretano)s que comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden: (a) al menos un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato que comprende el producto de reacción de: (1) al menos un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende el producto de reacción de: (i) una primera cantidad de al menos un poliisocianato; y (ii) una primera cantidad de al menos un poliol ramificado; y (2) agua, para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato, y (b) una segunda cantidad de al menos un poliisocianato y una segunda cantidad de al menos un poliol ramificado.

Los ejemplos de poliisocianatos y polioles adecuados se han tratado anteriormente. Cualquiera de los otros polioles opcionales, agentes de curado de aminas, catalizadores u otros aditivos descritos anteriormente se pueden incluir como componentes de la reacción en cantidades como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, los componentes de la reacción están esencialmente libres o están libres de agente de curado de amina como se ha descrito anteriormente o libres de agente de curado de amina.

En otras realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona procedimientos de preparación de poli(ureauretano)s 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 uretano con funcionalidad isocianato; (b) hacer reaccionar el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato con agua y el poliisocianato para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato; y (c) hacer reaccionar los componentes del producto de reacción que comprenden el prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato con al menos un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo, en los que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de agente de curado de amina. La reacción de síntesis puede ser como se ha descrito anteriormente con respecto a la Síntesis B de poli(ureauretano).

En otras realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona poli(ureauretano)s que comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden: (a) al menos un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato que comprende el producto de reacción de: (a) (1) al menos un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende el producto de reacción de: (i) una primera cantidad de al menos un poliisocianato seleccionado de entre el grupo que consiste de trímeros de poliisocianato y poliisocianatos ramificados, teniendo el poliisocianato al menos tres grupos con funcionalidad isocianato; y (ii) una primera cantidad de al menos un poliol alifático; y (2) agua, para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato; y (b) una segunda cantidad de al menos un poliisocianato y una segunda cantidad de al menos un poliol alifático.

Los ejemplos de trímeros de poliisocianato adecuados y poliisocianatos ramificados que tienen al menos tres grupos con funcionalidad isocianato y uno o varios polioles se han tratado anteriormente. Cualquiera de los otros polioles opcionales, agente de curado de amina, catalizadores u otros aditivos descritos anteriormente se pueden incluir como componentes de la reacción en cantidades como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones no restrictivas, los componentes de la reacción están esencialmente libres o están libres de agente de curado de amina como se ha descrito anteriormente.

En otras realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona procedimientos de preparación de poli(ureauretano)s que comprenden las etapas de: (a) hacer reaccionar al menos un poliisocianato seleccionado de entre el grupo que consiste en trímeros de poliisocianatos y poliisocianatos ramificados y al menos un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 2 grupos hidroxilo para formar un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato; (b) hacer reaccionar el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato con agua y poliisocianato para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato; y (c) hacer reaccionar los

componentes del producto de reacción que comprenden el prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato con al menos un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 2 grupos hidroxilo, en los que los componentes del producto de están esencialmente libres o están libres de agente de curado de amina. La reacción de síntesis puede ser como se ha descrito anteriormente con respecto a la Síntesis B de poli(ureauretano).

- 5 Como se ha tratado anteriormente, los poli(ureauretano)s se pueden preparar mediante la inclusión de uno o más agentes de curado de amina en los componentes de la reacción. La funcionalidad amina del agente de curado de amina puede reaccionar con grupos isocianato para formar enlaces o unidades de urea dentro de la matriz de poliuretano.

En algunas realizaciones, los poli(ureauretano)s de la presente invención pueden ser termoestables.

- 10 En algunas realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona materiales de poli(ureauretano) que comprenden una primera porción de partículas cristalinas que tiene 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 al menos un 30 % del volumen total del material de poliuretano.

- 15 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 la presente memoria, "alineación" 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 deseada para el material. A los efectos de la alineación, es deseable que las partículas tengan formas uniformes, con superficies planas dominantes en una orientación adecuada, tal como perpendicular a o paralela a la dirección de alineación deseada.

- 20 En algunas realizaciones no restrictivas, la primera porción de las partículas cristalinas está alineada en dos dimensiones. En algunas realizaciones no restrictivas, 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.

- 25 En algunas realizaciones no restrictivas, la segunda porción de las partículas cristalinas está alineada en dos dimensiones. En algunas realizaciones no restrictivas, la segunda porción de las partículas cristalinas está alineada en tres dimensiones.

- 30 Las partículas cristalinas de la presente invención tienen al menos morfologías de "auto-alineación". Como se usan en la presente memoria, 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. Los ejemplos de morfologías de partículas cristalinas 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.

- 35 Las morfologías de auto-alineación pueden establecer una orientación que podría estar hasta a aproximadamente 10 grados de la dirección de alineación deseada, sin dejar de capturar lo suficiente las propiedades deseadas. Por lo tanto, las partículas que tienen dichas morfologías incluyen partículas que tienen esencialmente la morfología deseada. Por ejemplo, para partículas que son cubos, no hace falta que las partículas sean cubos perfectos. No es necesario que los ejes estén a ángulos de 90 grados perfectos, ni que sean exactamente de la misma longitud. Las partículas también pueden tener las esquinas recortadas. Además, "cubo" o "cúbico" pretende hacer referencia a la morfología, y no pretende limitar las partículas a sistemas cristalinos cúbicos. No obstante, también se pueden emplear las partículas cristalinas individuales que tienen una estructura cristalina ortorrómbica, tetragonal o romboédrica 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 considera un cubo a los efectos de la presente invención.

- 40 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 el curado del poliuretano.

- 45 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 restrictivas, las partículas pueden auto-ensamblarse en matrices tras el envejecimiento o tratamiento térmico. En algunas realizaciones no restrictivas, para obtener un nivel de difusión en estado sólido suficiente para unir partículas adyacentes, se requiere una temperatura por encima de aproximadamente la mitad de la temperatura de fusión, que lo más generalmente esta en el intervalo de 35 °C a 100 °C. El intervalo de

- temperaturas seleccionado dependerá del material que se esté uniendo, aunque puede ser fácilmente determinado por los expertos en la materia sin excesiva experimentación dentro del intervalo definido. Las etapas de preparación se pueden repetir para formar un material policristalino que tenga múltiples capas de partículas alineadas. El material resultante es esencialmente un objeto tridimensional con alineación uni-, bi-, o tri-dimensional de las partículas cristalinas individuales en su interior.
- 5 En algunas realizaciones no restrictivas, 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 unido mediante una fase polimérica.
- 10 En algunas realizaciones no restrictivas, 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 unido mediante una fase polimérica.
- En algunas realizaciones no restrictivas, 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.
- 15 En algunas realizaciones no restrictivas, 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.
- 20 En algunas realizaciones no restrictivas, el espesor de la primera porción de partículas cristalinas es inferior a 50 nanómetros. En algunas realizaciones no restrictivas, el espesor de la segunda porción de partículas cristalinas es inferior a 50 nanómetros. La longitud y anchura, respectivamente, de la primera porción puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 8 nm.
- 25 En algunas realizaciones no restrictivas, el espesor de la primera porción de partículas cristalinas puede variar de 10 nanómetros a 100 nanómetros. En algunas realizaciones no restrictivas, 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.
- En algunas realizaciones no restrictivas, las partículas cristalinas comprenden al menos un 30 % del volumen total del material. En otras realizaciones no restrictivas, 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 se puede determinar mediante DSC.
- 30 En algunas realizaciones no restrictivas, la resistencia al impacto de los poli(ureauretano)s anteriores de acuerdo con la presente invención se puede mejorar por envejecimiento o tratamiento térmico.
- En algunas realizaciones no restrictivas, se puede envejecer el material de poliuretano durante al menos 2 semanas tras su formación. En algunas realizaciones no restrictivas, el material de poliuretano se puede envejecer durante al menos 2 meses tras su formación. En algunas realizaciones no restrictivas, el material de poliuretano se ha envejecido durante al menos 7 meses tras su formación.
- 35 En algunas realizaciones no restrictivas, el material de poliuretano se ha calentado hasta una temperatura de 90 °C a 150 °C o de aproximadamente 93 °C a aproximadamente 143 °C durante de 1 a 24 horas tras su formación. En algunas realizaciones no restrictivas, 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 adyacentes evita que sigan creciendo. El resultado neto es una microestructura policristalina, cuyos granos a todos los efectos prácticos están alineados en dos o tres dimensiones, de manera que se comporta como un solo cristal con respecto a algunas propiedades deseadas.
- 40 La resistencia al impacto o flexibilidad se pueden medir mediante una diversidad de procedimientos convencionales conocidos por los expertos en la materia. La flexibilidad de los materiales se puede medir mediante el Ensayo de Impacto de Gardner usando un Aparato de Ensayo de Impacto Variable de Gardner de acuerdo con la norma ASTM-D 5420-04, que consiste en un tubo de aluminio de 101,6 cm, en el que se deja caer un peso de 17,6 o 35,2 kg desde diversas alturas sobre un dardo metálico apoyado sobre el sustrato que se va a analizar; tamaño de la muestra de ensayo 5,1 cm por 5,1 cm por 0,3 cm. En una realización no restrictiva, los resultados de la resistencia al impacto del Ensayo de Impacto de Gardner son de al menos 7,3 julios o de 7,3 julios a 72 julios.
- 45 En otra realización, la resistencia al impacto se puede medir mediante el Ensayo Dynatup de acuerdo con la norma 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 se puede medir en julios. En una realización no restrictiva, el sustrato puede tener una resistencia al impacto de al menos 35 julios o de 35 a 105 julios.
- 50
- 55

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

5 Los materiales de refuerzo se pueden formar 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 poli(ureauretano). Como se usa en la presente memoria, "químicamente diferente" del poli(ureauretano) significa que el material de refuerzo tiene al menos un átomo diferente o que tiene una disposición
10 de los átomos diferente en comparación con el poli(ureauretano).

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

Un "material orgánico", como se usa en la presente memoria, significa compuestos que contienen carbono en los que el carbono está enlazado normalmente a sí mismo y a hidrógeno, y a menudo también a otros elementos, y
20 excluye compuestos binarios tales como óxidos de carbono, los carburos, disulfuro de carbono, etc.; tales compuestos ternarios como los cianuros metálicos, carbonilos metálicos, fosgeno, sulfuro de carbonilo, 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", (XII 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
25 incorporan por referencia en la presente memoria.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "material inorgánico" significa cualquier material que no sea un material orgánico.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "material compuesto" significa una combinación de dos o más materiales diferentes. Por ejemplo, se puede formar una partícula de material compuesto a partir de un material
30 primario que esté revestido, recubierto o encapsulado con uno o más materiales secundarios para formar una partícula de material compuesto que tenga una superficie más suave. En algunas realizaciones no restrictivas, las partículas formadas a partir de materiales compuestos se pueden formar a partir de un material primario que esté revestido, recubierto o encapsulado con una forma diferente del material primario. Para más información sobre las partículas útiles en la presente invención, véase G. Wypych, "Handbook of Fillers", II Ed. (1999) en las páginas 15-
35 202, incorporado por referencia en la presente memoria.

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 se pueden formar a partir de materiales cerámicos, materiales metálicos y mezclas de cualquiera de los
40 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 restrictivos de metales adecuados incluyen molibdeno, platino, paladio, níquel, aluminio, cobre, oro, hierro, plata,
45 aleaciones y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no restrictivos de nitruros metálicos son, por ejemplo, nitruro de boro; los ejemplos no restrictivos de óxidos metálicos son, por ejemplo, óxido de cinc; los ejemplos no restrictivos de sulfuros metálicos adecuados son, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, disulfuro de tantalio, disulfuro de tungsteno y sulfuro de cinc; los ejemplos no restrictivos de silicatos metálicos son, por ejemplo, silicatos de aluminio y silicatos de magnesio tales como vermiculita. En algunas realizaciones no restrictivas, el
50 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 cálcico, silicatos, alginatos, negro de humo, y óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, sílice y óxido de cinc.

En algunas realizaciones no restrictivas, 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
55 titanio, óxido de cesio, óxido de itrio, itria coloidal, circonia, por ejemplo, circonia 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 restrictivas, los materiales de refuerzo no deberían interferir gravemente con las propiedades ópticas de la composición curada. Como se usa en la presente memoria, "transparente" significa que el revestimiento curado tiene un índice de turbidez BYK inferior a 50 medido usando un instrumento de Brillo y
60 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 se pueden hidrolizar para formar partículas de sílice *in situ*. Por ejemplo, el tetraetilorto-silicato se puede hidrolizar con un ácido tal como ácido clorhídrico y condensarse para formar partículas de sílice. Otras partículas útiles incluyen sílices modificadas superficialmente tales como los descritos en la patente de Estados Unidos N° 5.853.809 en la columna 6, línea 51 a columna 8, línea 43, incorporada en la presente memoria por referencia.

En la presente invención, se pueden usar soles, tales como un organosoles, de partículas de refuerzo. 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 se pueden modificar superficialmente durante o tras la formación inicial de las partículas. Estas sílices modificadas superficialmente pueden contener sobre su superficie restos que contienen carbono enlazados químicamente, así como grupos tales como grupos SiO₂ 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 deseada en particular. Dichas sílices modificadas superficialmente se describen detalladamente en la patente de Estados Unidos N° 4.680.204, incorporada por referencia en la presente memoria. Dichas partículas de sílice coloidal pequeñas se pueden obtener fácilmente, son esencialmente incoloras y tienen índices de refracción que permiten su inclusión en composiciones que, sin pigmentos adicionales ni componentes conocidos en la técnica por dar color y/o disminuir la transparencia de dichas composiciones, dan como resultado composiciones o revestimientos transparentes e incoloros.

Otros ejemplos no restrictivos adecuados de materiales de refuerzo incluyen sílices coloidales tales como aquellos disponibles 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 disponibles en el mercado en Nalco Chemical con la marca comercial NALCO 8676®; y circonias coloidales tales como aquellas disponibles en el mercado en Nissan Chemical Company con la marca comercial HIT-32M®.

En algunas realizaciones no restrictivas de la presente invención, el material de refuerzo es una nanoestructura. Como se usa en la presente memoria, 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 se pueden incorporar en la matriz de un polímero dispersando nanoestructuras prefabricadas tales como, por ejemplo, nanoarcillas en la solución de polímero. Además o como alternativa, los materiales de refuerzo nanoestructurales se pueden incorporar en la matriz polimérica formando las nanoestructuras *in situ*. Por ejemplo, los materiales de refuerzo nanoestructurales se pueden formar *in situ* mezclando un solución precursora para el 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 la presente memoria, la expresión "solución precursora para el poli(ureauretano)" se refiere a cualquier material que se pueda usar como material de partida para formar el poli(ureauretano) como se ha analizado anteriormente.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "precursor para las nanoestructuras" se refiere a cualquier material que se pueda usar como un material de partida para formar las nanoestructuras.

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

Las nanoestructuras se forman mientras la viscosidad del polímero es baja, de manera que las nanoestructuras pueden autoincorporarse a la matriz del polímero. La formación de las nanoestructuras se puede iniciar mediante diversas técnicas. En una realización no restrictiva de la invención, las nanoestructuras se forman ajustando el pH de la mezcla. Se puede usar un ácido o una base, tal como amoniaco, para ajustar el pH de la solución. Dependiendo de la solución precursora exacta del polímero y del precursor exacto para las nanoestructuras, hay un intervalo de pH óptimo en el que se formarán las nanoestructuras. Un experto en la materia sabría cuál es el intervalo de pH óptimo en base a ambos precursores.

En otra realización no restrictiva, se puede calentar la mezcla para iniciar la formación de las nanopartículas. La mezcla se puede calentar hasta cualquier temperatura, con la condición de que la mezcla no se caliente hasta una temperatura superior a aquella a la que se degradaría la solución precursora. Por ejemplo, una solución precursora que comprende poli(ureauretano) no se puede calentar por encima de 200 °C, porque esa es la temperatura a la que el poli(ureauretano) empieza a decomponerse. De manera similar al intervalo de pH, el intervalo de temperaturas óptimo al que se formarán las partículas depende de la solución precursora exacta del poli(ureauretano) y del precursor exacto para las nanoestructuras. Un experto en la materia sabría cuál es el intervalo de temperaturas óptimo en base a ambos precursores. En general, cuanto mayor sea la temperatura a la que se calienta la mezcla y/o cuanto más tiempo se caliente la mezcla, mayor será el tamaño de las nanoestructuras que se formarán.

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

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

10 Las nanoestructuras formadas son especies cargadas. Si se ajusta el pH de la solución para provocar la formación de las nanoestructuras, la carga es un resultado del ajuste del pH. Se no se realiza el ajuste del pH durante la etapa de formación de la nanoestructura, se puede añadir a la solución un estabilizador polimérico tal como, pero 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, para crear la carga.

15 La tercera etapa implica formar el poli(ureauretano) a partir de una mezcla que incluye la solución precursora del poli(ureauretano). La formación del poli(ureauretano) se puede iniciar mediante diversas técnicas (como se ha tratado en detalle anteriormente) basadas en la solución precursora del poli(ureauretano) y el precursor para las nanoestructuras.

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

20 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 preformadas que están dispersadas en una solución de polímero.

25 Durante algunos procedimientos de la presente invención, se pueden formar 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 de la cantidad de iones presentes en la solución.

30 En la matriz polimérica, las nanoestructuras normalmente se aproximan entre sí de manera continua y colisionan debido a que poseen energía cinética. En circunstancias normales, algunas de las nanoestructuras se unirían entre sí y se aglomerarían debido a diversas fuerzas tales como fuerzas de Van der Waals. Como se ha tratado anteriormente, la aglomeración no es deseable, porque las nanoestructuras se pueden convertir eficazmente en partículas de tamaño regular, reduciéndose el efecto deseado de incorporar las nanoestructuras.

35 Sin embargo, los procedimientos descritos anteriormente pueden producir polímeros que tienen nanoestructuras en la matriz del polímero que no se aglomeran hasta el punto de comprometer el rendimiento del polímero, 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 mediante estabilización electrostática y/o estabilización estérica.

40 Debido a que las nanoestructuras de la matriz polimérica son especies de carga similar, se repelen entre sí. Esto evita que las nanoestructuras se acerquen tanto que puedan aglomerarse. Este fenómeno se denomina estabilización electrostática.

45 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 de 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.

50 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 % en base al volumen total. Las nanoestructuras de la matriz polimérica pueden tener las siguientes formas: esférica, cúbica de tipo poliedro, triangular, pentagonal, forma de diamante, forma de aguja, forma de varilla, forma de disco etc. Las nanoestructuras de la matriz polimérica pueden tener una relación de aspecto de 1:1 a 1:1.000, por ejemplo, de 1:1 a 1:100.

55 Los ejemplos no restrictivos de materiales con nanoestructuras adecuados incluyen titanía, alúmina, óxido de indio y estaño (ITO), óxido de antimonio y estaño (ATO), tricloruro de monobutil-estaño, acetato de indio, y se forman nanoestructuras de tricloruro de antimonio incorporadas en la matriz polimérica. Los precursores adecuados para las nanoestructuras de titanía incluyen, pero sin limitación, *iso*-propóxido de titanio, cloruro de titanio (IV) y titanil-oxalato

de potasio. Los precursores adecuados para las nanoestructuras de alúmina incluyen, pero 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 las nanoestructuras de circonia incluyen, pero sin limitación, *iso*-propóxido de circonio, *terc*-butóxido de circonio, butóxido de circonio, etóxido de circonio, 2,4-pentanodionato de circonio y trifluoropentanodionato de circonio.

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

En la segunda etapa, las nanoestructuras se forman a partir del precursor de las nanoestructuras en la matriz polimérica. La formación de las nanoestructuras se puede generar ajustando el pH de la mezcla seguido de calentamiento. El pH se puede ajustar introduciendo un agente, tal como amoniaco, en la mezcla. Para las nanoestructuras de ITO en una solución acuosa de uretano o ureauretano, las nanoestructuras empiezan a formarse a un pH > 8. Una vez ajustado el pH, se calienta la mezcla hasta una temperatura de hasta 100 °C. El calentamiento de la solución hasta una temperatura superior a 100 °C puede hacer 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.

En la tercera etapa, se convierte la solución precursora para el polímero en el polímero, como se ha analizado anteriormente, para formar el poli(ureauretano).

En una realización no restrictiva 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 es bien conocido en la técnica, un elemento transparente de vidrio laminado se puede fabricar interponiendo una capa intermedia entre al menos dos láminas de vidrio transparentes.

En esta realización particular de la invención, en un elemento transparente de vidrio laminado para una realización de aplicaciones en automoción y arquitectónicas, es importante que las nanoestructuras no se aglomeren. Si las nanoestructuras tuvieran que aglomerarse y conseguir eficazmente un diámetro superior a 200 nm, las nanoestructuras dispersarían los rayos de luz visible en un grado tal que la transmitancia a través de la capa intermedia sería insuficiente para la aplicación. Es posible determinar un polímero con nanoestructuras que tengan un tamaño aceptable para la aplicación 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 inferior o igual al 1 %, por ejemplo, inferior o igual al 0,3 %, o inferior o igual al 0,2 %, medido usando un sistema Hazeguard de BYK-Gardner en Columbia, MD.

En la realización en la que se está formando un poli(ureauretano) que tiene nanoestructuras de titania incorporadas en la matriz polimérica, la primera etapa puede comprender mezclar *iso*-propóxido de titanio con una solución de H₂O₂ al 1-10 % en peso y precursores de poli(ureauretano) adecuados según lo analizado anteriormente. El H₂O₂ actúa como un iniciador para nanoestructuras de titania; particularmente, nanoestructuras de titania en la forma anatasa. Opcionalmente, se pueden añadir polímeros tales como monooleato de polioxietileno(20)-sorbitano, disponibles en el mercado como Tween® 80 de ICI Ltd. (Bridgewater, NJ), a la solución para ayudar a estabilizar las nanoestructuras de titania.

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

En la tercera etapa, se convierte la solución precursora para el polímero en poli(ureauretano) como se ha analizado en detalle anteriormente.

En una realización no restrictiva de la invención, el poli(ureauretano) que tiene nanoestructuras de titania, alúmina o circonia incorporadas en la matriz del polímero se puede usar como una lente óptica. Un polímero con nanoestructuras que tienen un tamaño aceptable para aplicaciones de lente óptica se puede determinar usando un "valor de turbidez". De acuerdo con la presente invención, una lente óptica tiene un valor de turbidez inferior o igual al 0,5 %, por ejemplo, inferior o igual al 0,2 %, medido usando un sistema Hazeguard de BYK Gardner.

Es posible formar un poliuretano que tiene nanoestructuras de ITO o ATO incorporadas en la matriz polimérica de la siguiente manera. En la primera etapa, se mezcla una solución precursora para el trimetilol-propano, metilen-bis(4-ciclohexilisocianato) y tiodietanol con un precursor para las nanoestructuras de ITO o ATO.

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

En la segunda etapa, se forman las nanoestructuras de ITO o ATO a partir del precursor. La formación de las nanoestructuras se puede generar ajustando el pH de la solución con la introducción de un agente, tal como

amoniaco, en la mezcla seguido del calentamiento de la mezcla. Para nanoestructuras de ITO, las nanoestructuras de ITO empiezan a formarse a un pH > 8. Una vez ajustado el pH, se calienta la mezcla hasta una temperatura de hasta 100 °C. Como se ha analizado anteriormente, el calentamiento de la mezcla durante un periodo de tiempo más largo puede aumentar el tamaño de las nanoestructuras.

5 En la tercera etapa, se mezcla el 1,4-butanodiol en trimetilol-propano, metilen-bis(4-ciclohexilisocianato), tiodietanol como es bien conocido en la técnica. Por ejemplo, se pueden mezclar 1,4 butanodiol, tiodietanol, trimetilol-propano (TMP) y DESMODUR® W en un recipiente y calentarse hasta 82 °C. La mezcla se mezcla al vacío durante aproximadamente 15 minutos, y luego se añade un catalizador de estaño, tal como dilaurato de dibutilestaño o carboxilato de bismuto, a la mezcla a una concentración de 25 ppm. La mezcla se cuele después en un molde de
10 vidrio y se cura durante al menos 20 horas a 121 °C para formar el poliuretano.

El trimetilol-propano, metilen-bis(4-ciclohexilisocianato), tiodietanol que tienen nanoestructuras de ITO o ATO incorporadas en la matriz polimérica se usan para formar un revestimiento antiestático para ventanillas de avión. El polímero con las nanoestructuras tiene un módulo elástico que es superior al del trimetilol-propano, metilen-bis(4-ciclohexilisocianato), tiodietanol convencional sin nanopartículas de ITO/ATO.

15 En otras realizaciones no restrictivas, 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 restrictivos de disolventes adecuados para el hinchamiento moderado del polímero incluyen metanol, metiléter de propilenglicol tal como DOWANOL PM (disponible en el mercado en Dow Chemical Co. de Midland, Michigan),
20 alcohol de diacetona, 2-propanol, 1-propanol y acetilpropanol.

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

25 En algunas realizaciones no restrictivas de la presente invención, los materiales de refuerzo tienen un valor de dureza superior al valor de dureza de materiales que pueden erosionar un revestimiento polimérico o un sustrato polimérico. Los ejemplos de materiales que pueden erosionar el revestimiento polimérico o el sustrato polimérico incluyen, pero 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 se
30 pueden determinar mediante cualquier procedimiento de medición de la dureza convencional, tal como dureza de Vickers o Brinell, o se pueden determinar de acuerdo con la escala de dureza de Mohs original, que indica la resistencia al arañado relativa de la superficie de un material en una escala de uno a diez. En la siguiente Tabla 1, se dan los valores de dureza de Mohs de varios ejemplos no restrictivos de partículas formadas a partir de materiales inorgánicos adecuadas para su uso en la presente invención.

35

TABLA A

Material de la partícula	Dureza de Mohs (escala original)
Nitruro de boro	2 ¹
Grafito	0,5-1 ²
Disulfuro de molibdeno	1 ³
Talco	1-1,5 ⁴
Mica	2,8-3,2 ⁵
Caolinita	2,0-2,5 ⁸
Yeso	1,6-2 ⁷
Calcita (carbonato cálcico)	3 ⁸
Fluoruro de calcio	4 ⁹
Óxido de cinc	4,5 ¹⁰
Aluminio	2,5 ¹¹
Cobre	2,5-3 ¹²
Hierro	4-5 ¹³
Oro	2,5-3 ¹⁴
Níquel	5 ¹⁵
Paladio	4,8 ¹⁶
Platino	4,3 ¹⁷
Plata	2,5-4 ¹⁸
Sulfuro de cinc	3,5-4 ¹⁹

¹K. Ludema, "Friction, Wear, Lubrication", (1996) en la página 27, incorporado por referencia en la presente memoria.

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

³R. Lewis, Sr., "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", (XII Ed. 1993), en la página 793, incorporado por referencia en la presente memoria.

⁴"Hawley's Condensed Chemical Dictionary", (XII Ed. 1993), en la página 1113, incorporado por referencia en la presente memoria.

⁵"Hawley's Condensed Chemical Dictionary", (XII Ed. 1993), en la página 784, incorporado por referencia en la presente memoria.

⁸"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

⁷"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

⁸"Friction, Wear, Lubrication", en la página 27.

⁹"Friction, Wear, Lubrication", en la página 27.

¹⁰"Friction, Wear, Lubrication", en la página 27.

¹¹"Friction, Wear, Lubrication", en la página 27.

¹²"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

¹³"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

¹⁴"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

¹⁵"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

¹⁶"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

¹⁷"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

¹⁸"Handbook of Chemistry and Physics", en la página F-22.

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

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

10 En algunos ejemplos no restrictivos, 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 restrictivos, 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 tenga 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 restrictivo de dichas partículas compuestas es DUALITE™, que es una partícula polimérica sintética revestida con carbonato cálcico que se encuentra disponible en el mercado en Pierce and Stevens Corporation de Buffalo, N.Y.

20 En algunas realizaciones no restrictivas, las partículas se forman a partir de materiales lubricantes sólidos. Como se usa en la presente memoria, la expresión "lubricante sólido" significa cualquier sólido usado entre dos superficies para protegerlas del daño producido durante el movimiento relativo y/o para reducir la fricción y el desgaste. En algunas realizaciones no restrictivas, los lubricantes sólidos son lubricantes sólidos inorgánicos. Como se usa en la presente memoria, "lubricante sólido inorgánico" significa que los lubricantes sólidos tienen un comportamiento cristalino característico que provoca su ruptura en placas planas y finas que fácilmente se deslizan unas sobre otras, produciendo así un efecto lubricante contra la fricción. Véase R. Lewis, Sr., "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", (XII Ed. 1993), en la página 712, incorporado por referencia en la presente memoria. 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 la presente memoria.

30 En algunas realizaciones no restrictivas, las partículas tienen una estructura lamelar. Las partículas que tienen una estructura lamelar están compuestas de láminas o placas de átomos en disposición hexagonal, con una fuerte unión 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 restrictivo de una estructura lamelar es una estructura lamelar cristalina hexagonal. Las partículas sólidas inorgánicas que tienen una estructura de fullereno lamelar (es decir, "buckyball") también pueden ser útiles en la presente invención.

Los ejemplos no restrictivos 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 adecuados 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.

En algunas realizaciones no restrictivas, el material de refuerzo puede 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 tales como silicatos modificados selectivamente con otras composiciones de óxido y composiciones distintas de óxido. Los filamentos de vidrio útiles se pueden formar a partir de cualquier tipo de composición de vidrio fibrizable conocida para los expertos en la materia, 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 la presente memoria, el término "fibrizable" significa un material que se puede formar en un filamento, fibra, hebra o hilo generalmente continuo. Como se usa en la presente memoria, "derivados de vidrio-E" significa composiciones de vidrio que incluyen cantidades minoritarias de flúor y/o boro o que pueden estar libres de flúor y/o libres de boro. Además, como se usa en la presente memoria, "cantidades minoritarias de flúor" significa menos del 0,5 por ciento en peso flúor, o menos del 0,1 por ciento en peso flúor, 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 restrictivos 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 restrictivas, los filamentos de vidrio se forman a partir de vidrio-E. Dichas composiciones y dichos procedimientos de fabricación de filamentos de vidrio a partir de las mismas son bien conocidos los expertos en la materia, siendo dichas composiciones de vidrio y dichos procedimientos de obtención de fibras divulgados en K. Loewenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", (III Ed. 1993), en las páginas 30-44, 47-60, 115-122 y 126-135, incorporado por referencia en la presente memoria.

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). Normalmente, 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. Se pueden usar refuerzos de 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 restrictivos de materiales adecuados a partir de los cuales se pueden formar las partículas huecas se han descrito anteriormente. En algunas realizaciones, las partículas huecas son esferas de vidrio huecas.

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

En algunas realizaciones no restrictivas, las partículas se pueden formar a partir de materiales poliméricos inorgánicos. Los ejemplos no restrictivos de materiales poliméricos inorgánicos útiles incluyen polifosfazenos, polisilanos, polisiloxano, poligermanos, azufre polimérico, selenio polimérico, siliconas y mezclas de cualquiera de los anteriores. Un ejemplo no restrictivo de una partícula formada a partir de un material polimérico inorgánico adecuado para su uso en la presente invención es TOSPEARL¹, que es una partícula formada a partir de siloxanos reticulados y se encuentra disponible en el mercado en Toshiba Silicones Company, Ltd. de Japón. ¹Véase R. J. Perry "Applications for Cross-Linked Siloxane Particles", *Chemtech*. Febrero de 1999, en las págs. 39-44.

Las partículas se pueden formar a partir de materiales poliméricos orgánicos sintéticos que sean químicamente diferentes del poli(ureauretano). Los ejemplos no restrictivos de materiales poliméricos orgánicos adecuados incluyen, pero sin limitación, materiales termoestables y materiales termoplásticos. Los ejemplos no restrictivos de materiales termoplásticos adecuados incluyen poliésteres termoplásticos tales como polietileno-tereftalato, polibuteno-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 restrictivas, el material orgánico polimérico es un polímero o copolímero (met)acrílico que comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo silano, grupos carboxilo, grupos hidroxilo y grupos amida. En algunas realizaciones no restrictivas, estos polímeros o copolímeros (met)acrílicos pueden estar presentes como nanofibras que tienen un diámetro de hasta 5.000 nm, tal como de 5 a 5.000 nm, o inferior a la longitud de onda de luz visible, por ejemplo, 700 nanómetros o menor, tal como de 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. Normalmente, la anchura de las fibras con forma de cinta puede ser de hasta 5.000 nanómetros, tal como de 500 a 5.000 nm y el espesor de hasta 200 nm, tal como de 5 a 200 nm. Las fibras se pueden preparar mediante electrohilado de un fundido cerámico, un fundido polimérico o una solución de polímero.

5 Los polímeros (met)acrílicos adecuados se pueden preparar mediante polimerización por adición de materiales polimerizables insaturados que contengan grupos silano, grupos carboxilo, grupos hidroxilo y grupos amina o amida. Los ejemplos no restrictivos de grupos silano útiles incluyen grupos que tienen la estructura Si-X_n (en la que n es un número entero que tiene un valor que varía de 1 a 3 y X se selecciona entre cloro, alcoxiésteres y/o aciloxiésteres). Dichos grupos se hidrolizan en presencia de agua incluyendo la humedad del 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 hidroxialquilésteres de ácido (met)acrílicos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo. El polímero (met)acrílico contiene opcionalmente una funcionalidad nitrógeno introducida desde los monómeros etilénicamente insaturados que contienen nitrógeno, tales como aminas, amidas, ureas, imidazoles y pirrolidonas. En la solicitud de patente de Estados Unidos con N^o de serie ----/----- titulada "Transparent Composite Articles" y la solicitud de patente de Estados Unidos con N^o de serie ----/----- titulada "Organic-Inorganic Polymer Composites and Their Preparation by Liquid Infusion", cada una presentada concurrentemente con la presente memoria e incorporada por referencia en la presente memoria, se divulga una mayor descripción de dichos polímeros (met)acrílicos y procedimientos de obtención de fibras.

20 Los ejemplos no restrictivos de materiales orgánicos fibrizables adecuados incluyen algodón, celulosa, caucho natural, lino, ramio, cáñamo, sisal y lana. Los ejemplos no restrictivos de materiales poliméricos orgánicos fibrizables adecuados incluyen aquellos formados a partir de poliamidas (tales como nylon y aramidas) (tales como las fibras de aramida KEVLARTM), poliésteres termoplásticos (tales como polietilentereftalato y polibutilentereftalato), 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 dichas fibras se tratan extensamente en la "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 6 (1967), en las páginas 505-712, que se incorpora específicamente por referencia en la presente memoria.

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

35 Las fibras termoplásticas adecuadas se pueden formar mediante una diversidad de procedimientos de extrusión de polímeros y formación de fibras tales como, por ejemplo, estirado, hilado en estado fundido, hilado en seco, hilado en húmedo e hilado hueco. Dichos procedimientos son bien conocidos por los expertos en la materia y se cree que no es necesario hacer un análisis más profundo de los mismos en vista de la presente divulgación. Para más información, dichos procedimientos se divulgan en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 6, pág. 507-508.

40 Los ejemplos no restrictivos 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 se puede fabricar a partir de butadieno) y nylon 10, adipamida de polihexametileno, poliamida-imidas y aramidas tales como KEVLARTM, que se encuentran disponibles en el mercado en E. I. duPont de Nemours, Inc. de Wilmington, Del.

Los ejemplos no restrictivos de fibras termoplásticas de poliéster útiles incluyen aquellas compuestas por polietilentereftalato y polibutilentereftalato.

45 Los ejemplos no restrictivos de fibras útiles formadas a partir de polímeros acrílicos incluyen poliacrilonitrilos que tienen al menos un 35 % en peso de unidades acrilonitrilo, o al menos 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 "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 6, pág. 559-561.

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

Los ejemplos no restrictivos de fibras útiles formadas a partir de polímeros de vinilo se pueden formar a partir de policloruro de vinilo, cloruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno y alcohol polivinílico.

55 Otros ejemplos no restrictivos adicionales de materiales termoplásticos fibrizables que se cree que son útiles en la presente invención incluyen poliimidas, poliéter-sulfonas, polifenil-sulfonas, poliéter-cetonas, óxidos de polifenileno, sulfuros de polifenileno y poliacetales fibrizables.

Se entiende que, si se desea, en la presente invención, se pueden usar mezclas o copolímeros de cualquiera de los materiales anteriores, así como combinaciones de fibras formadas a partir de cualquiera de los materiales anteriores. Además, las fibras termoplásticas pueden estar revestidas de un agente antiestático.

5 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 mediante 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 se pueden usar 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 lámina compuesta moldeable AZDEL®,
10 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® se encuentra 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 Nº 3.664.909, 3.713.962 y 3.850.723 divulgan mallas fibrosas de filamentos no trenzados que pueden estratificarse con mallas de refuerzo de hebras de fibras.

15 La patente de Estados Unidos Nº 4.847.140 divulga un medio aislante formado cosiendo una capa suelta de fibras inorgánicas tales como de vidrio, enlazadas entre sí por una cinta portadora que es una combinación de fibras inorgánicas y orgánicas, comprendiendo la cinta portadora hasta aproximadamente un 10 % en peso de fibras orgánicas.

20 Las patentes de Estados Unidos Nº 4.948.661, 5.011.737, 5.071.608 y 5.098.624 divulgan 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 presionarla en una estructura consolidada.

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

25 Los ejemplos no restrictivos de materiales de refuerzo termoestables adecuados incluyen poliésteres termoestables, vinilésteres, materiales epoxi, fenólicos, aminoplastos, poliuretanos termoestables y mezclas de cualquiera de los anteriores. Un ejemplo no restrictivo específico de una partícula polimérica sintética formada a partir de un material epoxi es una partícula de microgel epoxi.

30 La concentración de partículas de refuerzo presentes en el artículo o revestimiento curado se puede determinar, si se desea, mediante una diversidad de técnicas de análisis bien conocidas en la materia, tales como Microscopía Electrónica de Transmisión ("TEM"), Microscopía Electrónica de Exploración Superficial ("X-SEM"), Microscopía de Fuerza Atómica ("AFM") y Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X.

35 En algunas realizaciones no restrictivas, la presente invención se refiere a composiciones curadas según lo descrito previamente, en las que las partículas de refuerzo tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 micrómetros antes de su incorporación en la composición, o inferior a 50 micrómetros antes de su incorporación en la composición. En otras realizaciones no restrictivas, la presente invención se refiere a composiciones curadas según lo descrito anteriormente, en las que las partículas de refuerzo tienen un tamaño de partícula medio que varía de 1 a menos de 1.000 nanómetros antes de su incorporación en la composición, o de 1 a 100 nanómetros antes de su incorporación en la composición.

40 En otras realizaciones no restrictivas, la presente invención se refiere a composiciones curadas según lo descrito previamente, en las que las partículas tienen un tamaño medio de partícula que varía de 5 a 50 nanómetros antes de su incorporación en la composición, o de 5 a 25 nanómetros antes de su incorporación en la composición.

45 En una realización en la que el tamaño medio de partícula de las partículas es de al menos aproximadamente un micrómetro, es posible medir el tamaño medio de partícula de acuerdo con técnicas de dispersión láser conocidas. Por ejemplo, el tamaño medio de partícula de dichas 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.

50 En una realización de la presente invención en la que el tamaño de las partículas es inferior o igual a un micrómetro, el tamaño medio de partícula se puede determinar 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 medio de partícula en base al aumento de la imagen TEM. El experto en la materia entenderá cómo preparar dicha imagen TEM, y una descripción de dicho procedimiento se divulga en los ejemplos expuestos más adelante. En una realización no restrictiva de la presente invención, se produce una imagen TEM con un aumento de 105.000, y se obtiene un factor de conversión dividiendo el aumento entre 1.000. Tras la inspección visual, se mide el diámetro de las partículas en milímetros, y se convierte la medición en nanómetros usando el factor de conversión. El diámetro de la partícula se refiere a la esfera de menor diámetro que encerrará

completamente la partícula.

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, se pueden usar morfologías generalmente esféricas (tales como perlas sólidas, microperlas o esferas huecas), así como partículas que sean cúbicas, laminares o aciculares (alargadas o fibrosas). Además, las partículas pueden tener una estructura interna que sea hueca, porosa o libre de huecos, o una combinación de cualquiera de las 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 la presente memoria.

Un experto en la materia reconocerá que se pueden incorporar mezclas de una o más partículas que tengan diferentes tamaños medios de partícula a las composiciones de acuerdo con la presente invención para conferir las propiedades y características deseadas a las composiciones. Por ejemplo, se pueden usar partículas de varios tamaños de partícula en las composiciones de acuerdo con la presente invención.

En algunas realizaciones no restrictivas, el material o los 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, en base al peso total de los componentes que forman la composición.

Las partículas de refuerzo pueden estar presentes en una dispersión, suspensión o emulsión en un vehículo. Los ejemplos no restrictivos de vehículos adecuados incluyen, pero sin limitación, agua, disolventes, tensioactivos o una mezcla de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no restrictivos de disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, aceite mineral, alcoholes tales como metanol o butanol, cetonas tales como metilamilcetona, hidrocarburos aromáticos tales como xileno, glicoléteres tales como monobutiléter de etilenglicol, ésteres, alifáticos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Se pueden usar técnicas de dispersión tales como trituración, molienda, microfluidización, ultrasonidos o cualquier otra técnica de dispersión bien conocida en la técnica de los revestimientos o formulación de artículos moldeados. Como alternativa, las partículas se pueden dispersar mediante cualquier otra técnica de dispersión conocida en la materia. Si se desea, las partículas en una forma distinta de la coloidal se pueden añadir posteriormente a una mezcla de otros componentes de la composición y dispersarlas en su interior usando cualquier técnica de dispersión conocida en la materia.

Otra realización de la presente invención se dirige a un sustrato para automóvil revestido que comprende un sustrato para automóvil y una composición curada usada para revestir al menos una porción del sustrato para automóvil, seleccionándose la composición curada entre cualquiera de las composiciones anteriores. En otra realización más, la presente invención se dirige 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 se pueden seleccionar entre los componentes analizados anteriormente, y los componentes adicionales también se pueden seleccionar 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 restrictivos de materiales de sustrato elastomérico flexibles adecuados incluyen polietileno, polipropileno, poliolefina termoplástica ("TPO"), poliuretano moldeado por inyección-reacción ("RIM") y poliuretano termoplástico ("TPU").

Los ejemplos no restrictivos 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 restrictivos 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, 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 restrictivos 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 cualquiera de los anteriores. En el uso particular de componentes de automóvil, el sustrato se puede formar a partir de acero laminado en frío, acero electrogalvanizado tal como acero electrogalvanizado por inmersión en caliente, acero de hierro-cinc electrogalvanizado, aluminio y magnesio.

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

embellecedores para vehículos de automoción.

5 En realizaciones de la presente invención dirigidas a aplicaciones en automoción, las composiciones curadas pueden ser, por ejemplo, el revestimiento de electrodeposición, la capa de fondo, la base y/o la capa superior. Las capas superiores adecuadas incluyen monocapas y materiales combinados de capa base/capa transparente. Las monocapas se forman a partir de una o más capas de una composición de revestimiento coloreada.

En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s pueden estar reforzados con fibra de vidrio para formar un artículo compuesto tal como, por ejemplo, una pala de molino eólico, paneles resistentes a la explosión, paneles antibalas y cúpulas protectoras.

10 En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s pueden ser útiles como una o más capas de un artículo de múltiples capas. Si se desea, el artículo de múltiples capas puede estar laminado.

En algunas realizaciones no restrictivas, el polímero se corta mientras está caliente, se granula, se extruye y/o se 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).

15 En algunas realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona artículos que tienen múltiples capas de poli(ureauretano)s de la presente invención. El espesor de cada capa y el espesor global del artículo pueden variar según se desee. Los ejemplos no restrictivos de espesores adecuados de las capas y de los artículos se tratan a continuación. Si se desea, las capas pueden laminarse juntas.

20 En algunas realizaciones no restrictivas, la presente invención proporciona artículos de múltiples capas o laminados que comprenden: (a) al menos una capa de los poli(ureauretano)s 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, cerámica, madera, mampostería, producto textil, metal o material polimérico orgánico y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones no restrictivas, la capa (a) de poli(ureauretano)s de la presente invención es química 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, se pueden usar dos o más capas de los mismos poli(ureauretano)s o poli(ureauretano)s similares de la presente invención.

25 En algunas realizaciones no restrictivas, el sustrato es un material orgánico polimerizado ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástica tal como la resina unida a carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, que es comercializada con la marca comercial LEXAN® por GE Plastics de Pittsfield, Massachusetts; un poliéster, tal como el material comercializado con la marca comercial MYLAR por E.I. duPont de Nemours Co. de Wilmington, Delaware; un poli(metil-metacrilato), tal como el material comercializado con la marca comercial PLEXIGLAS de Altuglas International de Filadelfia, Pensilvania; poliuretanos basados en polihexileno-policarbonato; polimerizados de un monómero de poliol(carbonato de alilo), especialmente bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, cuyo monómero se comercializa con la marca comercial CR-39 por PPG Industries, Inc., y polimerizados de copolímeros de un poliol(carbonato de alilo), por ejemplo, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, con otros materiales monoméricos copolimerizables tales como copolímeros con acetato de vinilo, y copolímeros con un poliuretano que tiene funcionalidad diacrilato terminal, como se ha descrito 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, según lo descrito en la patente de Estados Unidos N° 5.200.483; poli(acetato de vinilo), polivinilbutiral, poliuretano, polímeros de miembros del grupo que consiste en monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenilbenceno y monómeros de triacrilato de trimetilolpropano etoxilado; acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, poliestireno y copolímeros de estireno con metilmetacrilato, acetato de vinilo y acrilonitrilo.

30 Un ejemplo no restrictivo de un poliuretano basado en polihexileno-policarbonato adecuado se puede preparar como sigue: se fabrica un prepolímero terminado en hidroxilo a partir de 0,2 equivalentes de un carbonato-diol basado en hexanodiol con peso molecular 1.000 (PC-1733, disponible en el mercado en Stahl), 0,8 equivalentes de 1,5-pentanodiol y 1,0 equivalentes de trimetilhexanodiisocianato. Se calientan los componentes hasta 82 °C y se usan 100 ppm de dilaurato de dibutilestaño como catalizador. El prepolímero tiene un peso equivalente de 218 gramos/equivalente. Se disuelve el prepolímero terminado en hidroxilo trimérico en disolvente de ciclohexanona y se añade 1 equivalente de Desmodur 3390 (trímero de trilsocianurato de hexanodiisocianato) como un reticulante y se mezcla. La solución de revestimiento tiene un 95 % de sólidos con una viscosidad de 3.000 mPa.s. La solución se puede usar para recubrir en estado líquido cualquier policarbonato de bisfenol A tal como Lexan y curarse en un horno a 121 °C durante 4 horas. El espesor del revestimiento puede variar de 2 a 5 mm de espesor y es elastomérico.

35 40 45 50 55 El número y espesor de las capas puede variar según lo 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 lo deseado. El espesor global del artículo o laminado de múltiples capas puede variar de 2 mm a 15 cm o más, o de 2 mm a 5 cm. Para aplicaciones de balística, el espesor global del poliuretano o del poli(ureauretano) de la presente invención puede variar de 2 mm a 15 cm o más, o de 2 mm a 5 cm. Además, para

aplicaciones de balística, los sustratos adecuados para laminado con los poli(ureauretano)s de la presente invención incluyen poliésteres, policarbonatos o elastómeros termoplásticos de poliéter, por ejemplo. La capa o capas de poli(ureauretano) de la presente invención se pueden colocar sobre el exterior del laminado (orientadas hacia el posible impacto balístico), en el interior del laminado o en cualquier otro sitio entre medias.

- 5 En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s de la presente invención pueden tener un contenido de segmento duro del 10 al 100 por ciento 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.

10 En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s 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 los enlaces de tipo uretano presentes en el polímero y se puede calcular determinando el número total de equivalentes, y a partir de este, el peso total de todos los reactivos, y dividiendo el peso total de enlaces de tipo uretano que se pueden obtener a partir de estos reactivos entre el peso total de los propios reactivos. El siguiente ejemplo explicará mejor el cálculo. En un Ejemplo, se preparó un artículo de poliuretano haciendo reaccionar 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano y un equivalente de 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) (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 de 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 total de los reactivos de 175,9 partes en peso. Un equivalente de DESMODUR W producirá un equivalente de enlace de tipo uretano. El peso equivalente de un enlace de tipo uretano es 59, de manera que el peso total de los enlaces de tipo uretano determinado multiplicando el peso equivalente por el número de equivalentes también sería de 59. Por lo tanto, el peso total del enlace de tipo uretano, 59, dividido entre el peso total de los reactivos, 175,9, multiplicado por 100 para convertirlo en porcentaje, daría un porcentaje en peso de enlace de uretano del 33,49 por ciento en peso.

- 25 De manera análoga, se puede calcular el porcentaje en peso de las estructuras cíclicas (Wc) (tales como, por ejemplo, ciclohexilo). En el Ejemplo 4, 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. Así pues, el peso total de resto ciclohexilo sería igual a 81 y esto dividido entre el peso total de reactivos o 175,9 produciría un Wc del 46 por ciento. En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s 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

En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s de la presente invención resultantes cuando se curan pueden ser sólidos y esencialmente transparentes. En algunas realizaciones no restrictivas, el poliuretano puede estar parcialmente curado o totalmente curado, de manera que no se produzca esencialmente más reacción.

- 35 En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s de la presente invención generalmente tienen un peso molecular medio en número, estimado 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 poli(ureauretano)s de la presente invención generalmente tienen un peso molecular medio 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 1.800 a 15.000 gramos/mol. Los poli(ureauretano)s de la presente invención generalmente tienen una densidad de reticulación de al menos 11.000 gramos por mol.

45 En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s de la presente invención cuando están curados pueden tener una baja densidad. En algunas realizaciones no restrictivas, la densidad puede ser de al menos 0,9 a menos de 1,25 gramos/cm³, o de al menos 1,0 a menos de 1,45 gramos/cm³, o de 1,08 a 1,37 gramos/cm³, o de 1,08 a 1,13. En algunas realizaciones no restrictivas, la densidad de poli(ureauretano)s de la presente invención puede ser menor que la de LEXAN (densidad de aproximadamente 1,21 g/cm³) y el acrílico estirado convencional (densidad de aproximadamente 1,18 g/cm³). La densidad se puede medir usando un instrumento DensiTECH fabricado por Tech Pro, incorporated. En algunas realizaciones no restrictivas, la densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D 792-00.

- 50 Además, algunos poli(ureauretano)s ópticamente transparentes, tras calentarlos, muestran una exoterminia de baja temperatura a aproximadamente -70 °C (el análisis térmico diferencial se puede determinar usando un analizador térmico duPont 900) y a aproximadamente 11 °C, lo que indica que los polímeros son prácticamente amorfos.

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

- 55 Los poli(ureauretano)s de la presente invención se pueden usar para formar artículos que tienen buena resistencia al impacto o flexibilidad, alta firmeza 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 la intemperie, buena absorción de energía, buena estabilidad

a la humedad, buena estabilidad a la luz ultravioleta y/o buena resistencia balística.

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

5 En algunas realizaciones, la temperatura de deformación térmica de artículos curados de la invención puede ser de al menos 88 °C o estar por encima de 93 °C, determinada de acuerdo con la norma ASTM-D-648.

La dureza de los poli(ureauretano)s se puede determinar mediante la dureza de 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 D de Shore de al menos 75 o al menos 80.

10 La resistencia a la tracción en el límite elástico o la rotura se puede medir de acuerdo con la norma ASTM-D 638-03. En algunas realizaciones no restrictivas, la resistencia a la tracción en el límite elástico es de al menos 47 MPa de acuerdo con la norma ASTM-D 638-03; o de 47 a 138 MPa, o de 83 a 138 MPa.

15 El módulo de Young se puede medir de acuerdo con la norma ASTM-D 638-03. En algunas realizaciones no restrictivas, el módulo de Young es de al menos 1.482 MPa, o de 1.482 MPa a 4.137 MPa, o de 2.413 MPa a 4.137 MPa. Para aplicaciones comerciales de ventanas para cabinas de un avión, cuando la presión en la cabina es de 0,07 MPa o superior a la presión externa, las ventanas de la cabina pueden desviarse en la corriente de aire, aumentando de esta manera el ruido y disminuyendo el rendimiento del combustible. Los valores del módulo de Young mayores indican un aumento de la rigidez y una menor tendencia a que la ventana se desvíe en la corriente de aire. En algunas realizaciones no restrictivas para aplicaciones en ventanas de avión, los valores del módulo de Young pueden ser de al menos 2.413 MPa. En aplicaciones de balística 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.

20

El factor K es una medida de la propagación de las grietas. La propagación de las grietas se puede medir de acuerdo con la norma del departamento de defensa de Estados Unidos MIL-PRF-25690B (29 de enero de 1993). En algunas realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s de la presente invención tienen un Factor K, o resistencia a la propagación de las grietas, de al menos 1.098.800 N/m^{3/2}, o de 1.098.800 N/m^{3/2} a 4.395.200 N/m^{3/2}, o de 2.197.600 N/m^{3/2} a 4.395.200 N/m^{3/2}.

25

Las composiciones adecuadas para su uso en parabrisas de automóvil satisfacen el requisito convencional de transmisión mínima de luz del 70 por ciento o 86,5 por ciento o superior (Iluminante A, lámpara de tungsteno 2.567 °C) y inferior al 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 se pueden medir mediante un Medidor de Turbidez de Esfera Giratoria Hunter de acuerdo con la norma ASTM E903-82.

30

Los poli(ureauretano)s de la presente invención pueden tener características de resistencia a la intemperie destacadas medidas por la estabilidad a luz UV y la estabilidad hidrolítica. La exposición a Fade-O-Mete® se puede realizar de acuerdo con la norma 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 condensado. La temperatura operativa del medidor Fade-O-Meter (panel negro) puede ser de 60 °C y el instrumento funciona sin agua en la unidad de atomización. Los tamaños de muestra son de 6,35 cm por 15,24 cm por 0,32 cm. La exposición al Weather-O-Meter® se puede realizar de acuerdo con la norma 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 condensado. La temperatura operativa del panel negro puede ser de 60 °C. El pulverizado de agua es agua desionizada a una temperatura de aproximadamente 21 °C. El número y tipo de boquillas pulverizadoras de agua que se usan son cuatro boquillas del N° 50. Como alternativa, la resistencia a UV se puede determinar usando QUV a 1.000 horas de acuerdo con la norma ASTM G-53.

35

40

La resistencia a la abrasión se puede medir usando un abrasómetro Taber que tiene una muela de abrasión CS-10F de 500 gramos de peso, para un tamaño de muestra 7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm de acuerdo con la norma ASTM D 1044-99. En algunas realizaciones no restrictivas, 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 del aproximadamente 5 % para los poli(ureauretano)s de la presente invención.

45

Los poli(ureauretano)s de la presente invención pueden tener una buena resistencia al agrietamiento por disolventes y ácidos. La resistencia al agrietamiento se puede medir de acuerdo con la norma del departamento de defensa de Estados Unidos MIL-PRF-25690B (29 de enero de 1993). Los ejemplos no restrictivos de disolventes y ácidos para el Ensayo del Agrietamiento 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 restrictivas, los artículos no revestidos preparados a partir de los poliuretanos y poli(ureauretano)s de la presente invención tienen una resistencia al agrietamiento por tensión en disolvente orgánico y una solución acuosa al 75 % en peso de ácido sulfúrico con una tensión de tracción de al menos 6,9 MPa, o de 6,9 MPa a 27,6 MPa, o de 13,8 MPa a 27,6 MPa. En algunas

50

55

realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s de la presente invención, cuando no están revestidos, pueden soportar ácido sulfúrico al 75 % durante hasta treinta días o cualquier disolvente orgánico entre 6,9 MPa y 27,6 MPa de tensión de membrana.

5 En algunas realizaciones no restrictivas; los poli(ureauretano)s 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 restrictivas, los poli(ureauretano)s 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 se pueden determinar mediante 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 se pueden determinar usando diversos instrumentos conocidos. En una realización no restrictiva de la presente invención, el índice de refracción y el número de Abbe se pueden medir de acuerdo con la norma 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 el apartado 7.3; y (ii) ensayar las muestras sin acondicionar en lugar de acondicionar las muestras/muestras de ensayo antes de ensayarlas como se especifica en el apartado 8.1. Además, en una realización no restrictiva, se puede usar 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.

20 Los artículos sólidos que se pueden preparar usando los poli(ureauretano)s de la presente invención incluyen, pero sin limitación, lentes o artículos ópticos, lentes o artículos fotocromicos, ventanas, elementos transparentes tales como ventanas prácticamente transparentes, parabrisas, luces laterales y luces traseras, elementos transparentes para aviones, artículos con resistencia balística, componentes de molino eólico tales como paletas, y acristalamientos.

25 En algunas realizaciones no restrictivas, el material de sustrato polimérico incluyendo la composición de revestimiento aplicada en el mismo puede estar en forma de elementos ópticos tales 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 vídeo para televisores y ordenadores, películas poliméricas transparentes, elementos transparentes, por ejemplo, parabrisas, elementos transparentes para aviones, laminados plásticos, etc.

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

40 En otras realizaciones no restrictivas, los poli(ureauretano)s de la presente invención se pueden usar como sustratos de baja expansión térmica para deposición de películas conductoras para aplicaciones electrocromicas, películas de absorción de microondas o películas de baja resistencia. En otras realizaciones no restrictivas, un sustrato acrílico estirado puede estar revestido con un copolímero de acrilato de cianoetilo/acrílico y estar revestido además con los poli(ureauretano)s de la presente invención.

45 Los poli(ureauretano)s de la invención se pueden usar en forma de lámina y pueden variar en espesor de 2 a 500 mm, aunque se pueden usar láminas algo más finas o más gruesas, dependiendo de la aplicación. Para uso en aviones, en algunas realizaciones, el espesor puede variar entre 0,32 cm y 1,27 cm.

50 En alguna realización, se puede preparar una ventana de automóvil a partir de una resina de policarbonato termoplástica, tal como la comercializada con la marca comercial LEXAN, con la composición de revestimiento de la presente invención aplicada como una capa resistente a la intemperie en el lado exterior de la ventana para aumentar la resistencia a la intemperie de la ventana. Como alternativa, se puede preparar una ventana de automóvil 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 en el lado interior del laminado.

55 La composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a la superficie del sustrato usando cualquier procedimiento de revestimiento conocido. Deseablemente, las composiciones de revestimiento se usan para revestir en forma líquida la superficie del sustrato mediante un sistema automático de revestimiento en estado líquido, en el que la tensión superficial del líquido arroja una lámina de líquido uniforme a través de la superficie del sustrato a medida que el dispositivo mecánico de revestimiento de líquido atraviesa la lámina de sustrato. Un dispositivo automático de revestimiento de líquido consiste normalmente en un brazo articulado que sostiene una boquilla conectada a un recipiente a presión, en el que se encuentra contenida la solución de resina. El brazo se

mueve por un carril sobre la lámina que se va a revestir. El caudal 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 las láminas curvadas. 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 se controla principalmente mediante la selección del disolvente y el flujo de aire en metros cúbicos/minuto en la cabina de revestimiento ventilada. Como alternativa, las composiciones de revestimiento se pueden preparar y colar en un molde apropiado para formar una estructura deseada, que se puede aplicar después como una capa a un sustrato adecuado, tal como a través de un procedimiento de laminación, o se puede usar como una estructura monolítica.

En general, la composición de revestimiento se puede aplicar a un sustrato por sí misma como una monocapa transparente o pigmentada, o como la capa base pigmentada y/o la capa superior transparente de un revestimiento compuesto de capa de color más capa transparente como es conocido por los expertos en la materia. En algunas realizaciones, el revestimiento se puede aplicar antes que los grupos isocianato e hidroxilo reaccionen por completo, por ejemplo, pulverizando los componentes isocianato e hidroxilo por separado a través de una boquilla de mezcla para aplicar el revestimiento al sustrato. Como alternativa, se puede curar el revestimiento parcialmente en un horno y después someterlo a un entorno de gran humedad, tal como alta humedad o pulverizado de agua, para la reacción adicional y el curado del revestimiento. Si se desea, la composición de revestimiento puede contener materiales adicionales bien conocidos en la técnica de la formulación de revestimientos para superficies, tales como tensioactivos, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos, cargas, agentes antigasificantes, codisolventes orgánicos, catalizadores y otros adyuvantes habituales. Estos materiales pueden 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 se pueden formar a partir de composiciones de revestimiento líquidas, también se pueden formar a partir de composiciones de revestimiento formuladas como composiciones de revestimiento en polvo.

En otra realización no restrictiva, 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 se pueden aplicar directamente en el sustrato de plástico o incluirse en la matriz de moldeo. Opcionalmente, se puede aplicar primero un promotor de la adhesión directamente en el sustrato plástico o elastomérico, siendo la composición aplicada como una capa superior sobre el mismo.

En otra realización no restrictiva, las composiciones de la presente invención también pueden ser útiles como capa protectora del desenchado, capa de revestimiento contra desgarros o capa de revestimiento resistente a la rotura para vidrio u otros sustratos.

En una realización no restrictiva, el poliuretano polimerizado de la presente invención se puede usar para preparar artículos fotocromicos. En una realización adicional, 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.

Los compuestos fotocromicos muestran un cambio de color reversible cuando se exponen a radiación luminosa en la que participan los rayos ultravioletas, tal como la radiación ultravioleta de la luz del sol o la luz de una lámpara de mercurio. Se han sintetizado diversas clases de compuestos fotocromicos, que se han 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 más ampliamente descritas son oxazinas, piranos y fulgidas.

Se ha descrito y categorizado el mecanismo general responsable del cambio de color reversible, es decir, un cambio en el espectro de absorción del intervalo visible de luz (400-700 nm), presentado por diferentes tipos de compuestos fotocromicos. 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, espiropiranos de indolino y espirooxazinas de indolino, implica un mecanismo electrocíclico. Cuando se exponen a radiación activadora, estos compuestos se transforman de un compuesto de anillo cerrado incoloro en una especie de anillo abierto coloreado. Por el contrario, 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 coloreado.

En la presente invención, se puede usar una amplia variedad de sustancias fotocromicas. En una realización no restrictiva, se pueden usar compuestos o sustancias fotocromicas orgánicas. En realizaciones alternativas no restrictivas, la sustancia fotocromica se puede incorporar, por ejemplo, disuelta, dispersada o difundida en el polimerizado, o aplicada como un revestimiento sobre el mismo.

En una realización no restrictiva, la sustancia fotocromica orgánica puede tener un máximo de absorción activado dentro del intervalo visible de más de 590 nanómetros. En una realización no restrictiva adicional, el máximo de absorción activado 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 una matriz apropiados. Los ejemplos no restrictivos de dichas sustancias que son útiles en la presente invención incluyen, pero sin limitación, espiro(indolin)naftoxazinas y espiro(indolin)benzoxazinas. Estas y otras sustancias fotocromicas adecuadas se describen 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.

En otra realización no restrictiva, las sustancias fotocromicas orgánicas 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 restrictiva adicional, la sustancia puede tener dos máximos de absorción dentro de este intervalo visible. Estos materiales pueden presentar un color amarillo anaranjado cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o una matriz apropiados. Los ejemplos no restrictivos de dichos materiales pueden incluir ciertos cromenos tales como, pero sin limitación, benzopiranos y naftopiranos. Muchos de dichos cromenos se describen 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.

En otra realización no restrictiva, 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 marrón amarillento a morado grisáceo cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o una matriz apropiados. Los ejemplos no restrictivos 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 con la porción benceno del benzopirano. Otros ejemplos no restrictivos adicionales de dichos materiales se divulgan en la patente de Estados Unidos N° 5.429.774.

En algunas realizaciones no restrictivas, la sustancia fotocromica para su uso en la presente invención puede incluir ditizonatos organo-metálicos fotocromicos tales como, pero sin limitación, arilhidrazidatos (arilazo)-tiofórmicos tales como, pero 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, pero sin limitación, 3-furil- y 3-tienil-fulgidas y fulgimidas que se describen la patente de Estados Unidos 4.931.220 en la columna 20, línea 5 a columna 21, línea 38, se pueden usar en la presente invención. Las partes pertinentes de las patentes descritas anteriormente se incorporan en la presente memoria por referencia.

En otras realizaciones no restrictivas, 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 restrictivas, se pueden usar diversas mezclas de sustancias fotocromicas para conseguir colores activados tales como un gris o marrón casi neutro.

La cantidad de sustancia fotocromica empleada puede variar. En algunas realizaciones no restrictivas, la cantidad de sustancia fotocromica y la proporción de sustancias (por ejemplo, cuando se usan mezclas) pueden ser tales que el polimerizado al que se aplica o en el que se incorpora la sustancia presenta un color resultante deseado, por ejemplo, un color sustancialmente neutro tal como tonalidades del 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 restrictivas, la cantidad de sustancia fotocromica usada puede depender de la intensidad del color de las especies activadas y del color final deseado.

En algunas realizaciones no restrictivas, la sustancia fotocromica se puede aplicar a o incorporarse en el polimerizado mediante diversos procedimientos conocidos en la técnica. En una realización no restrictiva, la sustancia fotocromica se puede disolver o dispersar dentro del polimerizado. En otras realizaciones no restrictivas, la sustancia fotocromica se puede embeber en el polimerizado mediante 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 restrictiva, 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 restrictivas, el procedimiento de embebido puede incluir sumergir el polimerizado en una solución caliente de la sustancia fotocromica o por transferencia térmica.

En algunas realizaciones no restrictivas, 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 se puede aplicar como un revestimiento o como parte de un revestimiento colocado sobre la superficie del polimerizado.

La cantidad de sustancia fotocromica o composición fotocromica que contiene la misma aplicada o incorporada en el polimerizado puede variar. En algunas realizaciones no restrictivas, la cantidad puede ser tal que se produzca un efecto fotocromico diferenciable a simple vista tras la activación. Dicha cantidad se puede describir, en general,

como una cantidad fotocromica. En algunas realizaciones no restrictivas, la cantidad usada puede depender de la intensidad del 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 restrictivas, 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 se puede añadir al poliuretano antes de curar por polimerización y/o colada el material. En la presente realización, la sustancia fotocromica usada se puede seleccionar de manera que sea resistente a las interacciones potencialmente adversas, por ejemplo, con el isocianato presente. Dichas interacciones adversas pueden dar como resultado la desactivación de la sustancia fotocromica, por ejemplo, atrapándolas en forma abierta o cerrada.

Otros ejemplos no restrictivos adicionales de sustancias fotocromicas adecuadas para su uso en la presente invención pueden incluir pigmentos fotocromicos y sustancias fotocromicas orgánicas encapsuladas en óxidos metálicos tales como aquellos divulgados en las patentes de Estados Unidos 4.166.043 y 4.367.170; sustancias fotocromicas orgánicas encapsuladas en un polimerizado orgánico tales como aquellas divulgadas en la patente de Estados Unidos 4.931.220.

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

Ejemplos

Las propiedades físicas expuestas a continuación se midieron de la siguiente manera:

La transmitancia de luz (%) se midió de acuerdo con la norma ASTM E903-82.

El índice de amarillamiento se midió de acuerdo con la norma 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 la norma ASTM-D 1218; y el índice de refracción de sólidos se midió de acuerdo con la norma ASTM-D 542.

La densidad (gramos/cm³) de sólidos se midió de acuerdo con la norma ASTM-D 792-00.

La abrasión de Taber (% turbidez) se midió durante hasta 100 ciclos usando un abrasómetro de Taber que tenía una muela de abrasión CS-10F de 500 gramos de peso, para un tamaño de muestra de 7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm de acuerdo con la norma ASTM D 1044-99.

La abrasión de Bayer (% turbidez) se midió de acuerdo con la norma ASTM F 735-94 (Reaprobada 2001);

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 la tracción en el límite elástico, el porcentaje de alargamiento en el límite elástico y el módulo de Young se midieron a aproximadamente 25 °C de acuerdo con la norma ASTM-D 638-03.

La resistencia al impacto de Gardner se midió de acuerdo con la norma ASTM-D 5420-04.

La resistencia al impacto multiaxial Dynatup se midió de acuerdo con la norma ASTM-D 3763-02.

La dureza Shore D se midió de acuerdo con un durómetro Shore D.

El ensayo QUV-B se realizó durante 1.000 horas de acuerdo con la norma ASTM G-53.

La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió usando un Análisis Mecánico Dinámico; y

El Coeficiente Lineal de Expansión Térmica se midió usando un analizador termomecánico duPont (TMA) de acuerdo con ASTM E 228-95.

En la presente memoria, se usaron las siguientes abreviaturas:

CHDM: 1,4-ciclohexano-dimetanol;

Des N 3400: dímero de diisocianato de hexametileno al 60 % y trímero de diisocianato de hexametileno al 40 % disponible en el mercado en Bayer;

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 1.000 g/mol disponible en el mercado en Solvay;

5 Policarbonato diol 1: policarbonato diol KM-10-1733 preparado a partir de hexanodiol que tiene un peso molecular de 1.000 g/mol disponible en el mercado en Stahl;

Policarbonato diol 2: policarbonato diol KM10-1667 preparado a partir de hexanodiol que tiene un peso molecular de 1.000 g/mol disponible en el mercado en Stahl;

TMDI: diisocianato de trimetilhexametileno;

TMP: trimetilolpropano; y

10 TMXDI: diisocianato de meta-tetrametilxilileno.

Ejemplo A

Los poli(ureauretano)s de las Formulaciones 128-130 se prepararon a partir de los componentes en las cantidades mostradas en las Tablas 15-18.

15 Los poli(ureauretano)s (formulaciones que incluyen agua) se prepararon en un hervidor de vidrio bajo una capa de nitrógeno con agitación. El poliisocianato se precalentó hasta una temperatura de aproximadamente 60 °C

20 Para las formulaciones 128-130, se añadieron aproximadamente 0,15 equivalentes de trimetilolpropano al poliisocianato y se mantuvo la temperatura durante aproximadamente 120 minutos para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato. Se añadieron los otros componentes y se calentó la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 120 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 4 horas

Se desgasificó cada una de las mezclas de poli(ureauretano) para retirar el dióxido de carbono y se coló en una celda de colada de 30,5 cm x 33 cm x 0,3 cm que se había precalentado hasta una temperatura de aproximadamente 121 °C. A continuación, se curó la celda llena en un horno durante un periodo de aproximadamente 48 horas a aproximadamente 121 °C.

Tabla 15

Formulación N°	Poliisocianato		Poliol ramificado		Diol		Contenido de uretano (% en peso)	Contenido ciclico (% en peso)	Peso molecular por reticulación (g/mol)	Contenido de segmento duro (% en peso)	Agua (Equiv.)
	Tipo	Equiv.	Tipo	Equiv.	Tipo	Equiv.					
128	Des W	1,00	TMP	0,30	Diol 1	0,6	31,25	42,91	1.888		0,1
129	Des W	1,00	TMP	0,90	CHDM		31,24	47,00	1.723		0,1
130	Des W	1,00	TMP	0,30	CHDM	0,55	31,79	43,64	1.856		0,15

Tabla 16

Formulación N°	Transmitancia de luz (%)	Índice de amarillamiento	Índice de refracción	Densidad (g/cm ³)
128				1,113
129				1,128
130				1,113

Tabla 17

Formulación N°	Abrasión de Taber		Abrasión de Bayer % turbidez	Factor K (lb/pulg ^{3/2}) /kN/m ^{3/2}	Módulo de tracción en lím. elástico (lb/pulg ²) / MPa	Alargam. en lím. elástico (%)	Resistencia al impacto de Gardner (In-lbs)/ J	Módulo de tracción en lím. elástico (10 ⁶ kPa)
	N° de ciclos	% de turbidez						
128				(853) 937	(369000) 2.597	16	(56) 6,3	2,55
129				(686) 754	(441000) 3.104	7,5	(8) 0,9	3,04
130				(766) 842	(389000) 2.738	15	(37) 4,2	2,38

5

Tabla 18

Formulación N°	Resistencia al impacto Dynatup	Dureza Shore O	Temp. transición vítrea	Coefficiente de expansión térmica (cm/cm)
128	3,31		161	
129	3			
130	8,67		153	

Las muestras anteriores presentaron un bajo amarillamiento, una alta transmitancia de la luz, una alta resistencia al impacto y una buena resistencia balística.

Ejemplos de poli(ureauretano)

Ejemplo G4

- 10 Se cargaron los siguientes reactivos: 318,26 gramos de Desmodur W y 0,84 gramos de trimetilolpropano que contenía 0,5 % de diacetato de dibutylestano en un hervidor de vidrio, y se calentaron y agitaron a 75 °C. Se añadió agua desionizada (4,37 gramos), se mezcló y se hizo reaccionar para formar segmentos duros de poliurea en el prepolímero de poliuretano. Se retiró la espuma de dióxido de carbono al vacío. Seguidamente, se elevó la temperatura hasta 80 °C y se hizo reaccionar durante 30 minutos. Se realizó una desgasificación usando 2 mm de mercurio de vacío, y se añadieron 63,42 gramos de 1,5-pentanodiol junto con 32,76 gramos de trimetilolpropano. Se agitó la mezcla, y se aumentó el vacío lentamente. La temperatura exotérmica alcanzó 95 °C, momento en el que se vertió la mezcla en un molde de vidrio 15,2 cm x 15,2 cm x 0,3 cm. Se curó el material a 143 °C durante 48 horas. Se desmoldó el material a temperatura ambiente (25 °C), produciendo un plástico claro muy transparente.

Ejemplo G5

- 20 Se hicieron reaccionar los siguientes reactivos: 2,23 gramos de trimetilolpropano con 76,133 gramos de Desmodur W que contenía 10 ppm de diacetato de dibutylestano a 80 °C para formar un poliuretano ramificado terminado con grupos isocianato. Se añadió agua (0,9 gramos) al lote tras bajar la temperatura hasta 60 °C, y se hizo reaccionar durante 2 horas para formar la porción de poliurea del prepolímero de poliurea de poliuretano. Entonces se eliminó el dióxido de carbono al vacío, y se añadieron 38 gramos de trimetilolpropano, se mezclaron, desgasificaron al vacío y se vertieron en un molde de vidrio como se ha descrito anteriormente a 75 °C. Después de curar durante 48 horas a

25

143 °C, se retiró el plástico del molde a temperatura ambiente (25 °C), produciendo un plástico de alto módulo muy transparente. El módulo de Young fue de 3.087 MPa medido en una máquina de ensayo Instron a una velocidad de la cruceta 15,6 cm/minuto.

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

5 Poliuretano reforzado con fibra de vidrio

Se cargaron los siguientes reactivos: 208 gramos de 1,10-decanodiol (2,39 equivalentes) y 45,7 gramos de trimetilolpropano (1,02 equivalentes) en un matraz y se calentaron hasta 125 °C bajo una capa de nitrógeno con agitación. Cuando se formó un fundido transparente y homogéneo, se enfrió la mezcla hasta 105 °C y se añadieron 446 gramos (3,41 equivalentes) de DESMODUR W. Tras mezclar durante 15 minutos y recalentar hasta 10 aproximadamente 90 °C, la mezcla se aclaró. Tras controlar la temperatura a 90 °C durante aproximadamente 10 minutos, se transfirió aproximadamente un 50 % del líquido al vacío a un molde de 50,8 cm x 50,8 cm x 0,3 cm de espesor que contenía 4 capas de malla de fibra de vidrio-E bidireccional cubiertas por un tejido de desmoldeo y malla de flujo dentro de una bolsa de vacío. Antes de empezar la transferencia, se precalentaron el molde y el vidrio hasta 105 °C.

15 Tras aproximadamente 15 minutos, se transfirió suficiente material para llenar completamente la bolsa y humedecer la fibra de vidrio. Entonces se calentaron la bolsa y el molde hasta 143 °C durante 48 horas. La temperatura del material compuesto de fibra de vidrio-uretano resultante se redujo después hasta 120 °C y se mantuvo durante 1 hora, tras lo que se volvió a reducir la temperatura hasta 38 °C. Tras una hora manteniendo a 38 °C, se enfrió el sistema hasta la temperatura ambiente y se desmontó. La pieza resultó ser rígida, incolora y libre de huecos.

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

Material compuesto multicapa de película colada sobre acrílico estirado

Se construyó una celda de colada usando 1,3 cm de acrílico estirado Policast 84® y 0,6 cm de vidrio que tenía un revestimiento de desmoldeo de dimetildiclorosilano. Se aplicó un imprimador al acrílico estirado para obtener una buena adhesión del uretano. La celda era de 15 cm x 15 cm con un hueco de 1,5 mm entre el vidrio y el acrílico estirado, que se mantuvo constante con una junta de caucho de silicona. Se sujetaron los bordes. Se mezcló una composición usando 0,3 equivalentes de trimetilolpropano, 0,7 equivalentes de 1,5-pentanodiol y 1,0 equivalentes de DESMODUR W y se desgasificó a 99 °C y se vertió en la celda de colada descrita. Se curó la composición a 82 °C durante 3 días, se dejó que se enfriara hasta la temperatura ambiente, y después se separó el plástico colado en forma de película de la placa de desmoldeo de vidrio. Se produjo un material compuesto de alta calidad óptica que tenía una excelente adhesión al sustrato y alta resistencia a los disolventes, así como resistencia al agrietamiento por tensión. Se tensó el material compuesto hasta 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 hasta 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

40 Con referencia a la Tabla 30 que se presente a continuación, se preparó un poliuretano termoestable de la siguiente manera:

Se dotó un recipiente de reacción de un agitador, termopar, entrada de nitrógeno, recipiente de destilación y bomba de vacío. Entonces, se añadió la carga A y se agitó con calentamiento hasta 80 °C-100 °C al vacío y se mantuvo durante 1 hora. Seguidamente, se enfrió la mezcla de reacción hasta 80 °C, se desconectó el vacío y se añadió la carga B al recipiente. A continuación, se calentó la mezcla de reacción hasta 80 °C al vacío y se dejó que alcanzara una exotermia de 110 °C-120 °C. Después se coló la mezcla de reacción en su sitio entre dos placas de vidrio flotado de 13 cm por 13 cm por 5 mm que se unieron con juntas en tres lados y se sujetaron con abrazaderas. Ambas placas de vidrio tenían un revestimiento de desmoldeo de silano sobre las caras que estaban en contacto con el poliuretano. El espacio entre las placas era de aproximadamente 1,3 cm. Se precalentó la celda de colada hasta una temperatura de aproximadamente 120 °C antes de la colada. Tras la colada, la pieza recibió 24 horas de curado a 120 °C y después un curado de 16 horas a 143 °C. Una vez completado el curado, la celda recibió un ciclo de enfriamiento gradual de dos horas desde la temperatura de 143 °C hasta 45 °C mientras permanecía en el horno. Se retiró la celda del horno y se separaron las placas de vidrio del poliuretano.

Tabla 30

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

Ejemplo V (que no son ejemplos de la presente invención)

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 V1Infusión de ortosilicato de tetrametilo en metanol

Se sumergió el poliuretano termoestable del Ejemplo A 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. Se retiró el poliuretano de la solución de metanol/TMOS y se puso en agua desionizada durante tres días. Seguidamente, se colocó el poliuretano en un horno de vacío a 100 °C durante 2 horas. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) indicó que las partículas de sílice se habían infundido en la fase de poliuretano. Las partículas de sílice habían generado 250 µm en el sustrato de poliuretano. La morfología de las nanopartículas de sílice era prácticamente esférica y el tamaño de partícula variaba de 10 a 20 nm. En esta muestra de ensayo, se observaron partículas diferenciadas y agrupaciones de partículas.

Ejemplo V2Infusión de ortosilicato de tetraetilo en etanol

Se sumergió el poliuretano termoestable del Ejemplo A 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. Se retiró el poliuretano de la solución de etanol/TEOS y se puso en una solución acuosa al 14 % de hidróxido de amonio durante cuatro horas. Se aclaró el poliuretano con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. La 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 V3Infusión de ortosilicato de tetrametilo en xileno

Se sumergió el poliuretano termoestable del Ejemplo A 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. Se retiró el poliuretano de la solución de xileno/TMOS y se puso en una solución acuosa al 14 % de hidróxido de amonio durante cuatro horas. Se aclaró el poliuretano con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. La 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 V4Infusión de ortosilicato de tetrametilo en acetato de etilo

Se sumergió el poliuretano termoestable del Ejemplo A 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. Se retiró el poliuretano de la solución de acetato de etilo/TMOS y se puso en una solución acuosa al 14 % de hidróxido de amonio durante cuatro horas. Se aclaró el poliuretano con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. La TEM indicó que las nanopartículas de sílice se habían infundido en la fase de poliuretano.

Ejemplo V5Infusión de ortosilicato de tetrametilo en dimetilsulfóxido

5 Se sumergió el poliuretano del Ejemplo A 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. Se retiró el poliuretano de la solución de DMSO/TMOS y se puso en una solución acuosa al 14 % de hidróxido de amonio durante cuatro horas. Se aclaró el poliuretano con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. La 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 V610 Infusión de ortosilicato de tetrametilo en una película de poliéster reticulado

Se sumergió una pieza de película de poliéster reticulado 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. Se retiró la película de la solución de metanol/TMOS y se puso en una solución acuosa al 14 % de hidróxido de amonio durante dos horas. Se aclaró la película con agua durante 15 minutos y se dejó secar hasta 15 la temperatura ambiente durante 17 horas. Se infundió una fase particulada de sílice en la fase polimérica. La TEM indicó que las nanopartículas variaban en tamaño de 7 a 300 nm.

Ejemplo V7Infusión de diisopropóxido de bis(etilacetoacetato) de titanio en acetato de etilo

20 Se sumergió el poliuretano termoestable del Ejemplo A 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(etilacetoacetato) de titanio durante 24 horas. Se retiró el poliuretano de la solución de acetato de etilo/diisopropóxido de bis(etilacetoacetato) de titanio y se puso en una solución acuosa al 14 % de hidróxido de amonio durante cuatro horas. Se aclaró el poliuretano con agua y se puso en un horno a 143 °C durante cuatro horas. Se infundió una fase particulada de titanio en la fase de poliuretano. La TEM indicó que las nanopartículas variaban en tamaño de 5 a 200 nm.

25 **Ejemplo V8**Infusión de acetilacetato de circonio (IV) en acetato de etilo

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

Ejemplos W_(que no son ejemplos de la presente invención)Síntesis de polímeros de silano acrílicos

35 Para cada uno de los Ejemplos A a C en la Tabla 23, se dotó un matraz de reacción de un agitador, termopar, entrada de nitrógeno y un condensador. Seguidamente, se añadió la carga A y se agitó con calor hasta la temperatura de reflujo (75 °C-80 °C) en atmósfera de nitrógeno. Al etanol a reflujo, se añadieron simultáneamente la carga B y la carga C durante tres horas. Se mantuvo la mezcla de reacción en condiciones de reflujo durante dos horas. Entonces se añadió la carga D durante un periodo de 30 minutos. Se mantuvo la mezcla de reacción en condiciones de reflujo durante dos horas y posteriormente se enfrió hasta 30 °C.

40

Tabla 31

	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C
<u>Carga A (peso en gramos)</u>			
Etanol SDA 40B ¹	360,1	752,8	1440,2
<u>Carga B (peso en gramos)</u>			
Metacrilato de metilo	12,8	41,8	137,9
Ácido acrílico	8,7	18,1	34,6
Silquest A-174 ²	101,4	211,9	405,4
Metacrilato de 2-hidroxietilo	14,5	0,3	0,64
Acrilato de <i>n</i> -butilo	0,2	0,3	0,64
Acrilamida	7,2	-	-
Sartomer SR 355 ³	-	30,3	-
Etanol SDA 40B	155,7	325,5	622,6
<u>Carga C (peso en gramos)</u>			
Vazo 67 ⁴	6,1	12,8	24,5
Etanol SDA 40B	76,7	160,4	306,8
<u>Carga D (peso en gramos)</u>			
Vazo 67	1,5	2,1	6,1
Etanol SDA 40B	9,1	18,9	36,2
% Sólidos	7,9	19,5	19,1
Valor de ácido (100 % sólidos de la resina)	51,96	45,64	45,03
Mn	-	3.021 ⁵	5.810
¹ Alcohol etílico desnaturalizado puro, disponible en Archer Daniel Midland Co.			
² gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, disponible en GE silicones.			
³ Tetraacrilato de di-trimetilolpropano, disponible en Sartomer Company Inc.			
⁴ 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo), disponible en E.I. duPont de Nemours & Co., Inc.			
⁵ Mn de la porción soluble; el polímero no es completamente soluble en tetrahidrofurano.			

Ejemplo W1

Se combinó la resina de silano acrílico del Ejemplo A (8,5 gramos) con polivinilpirrolidona (0,1 gramos) y agua (1,5 gramos). Se almacenó la formulación a temperatura ambiente durante 225 minutos. Se cargó una porción de la solución resultante en una jeringa de 10 ml y se administró mediante una bomba de jeringa a una velocidad de 1,6 mililitros por hora a la hilera como se ha descrito en el Ejemplo 1. Las condiciones para el electrohilado fueron como se ha descrito el Ejemplo 1. Se recogieron las nanofibras con forma de cinta que tenían un espesor de 100-200 nanómetros y una anchura de 1.200-5.000 nanómetros sobre una lámina de aluminio deslustrada y se caracterizaron por microscopía óptica y microscopía electrónica de exploración. Se secó una muestra de la nanofibra en un horno a 110 °C durante dos horas. No se observó una pérdida medible de peso. Esto indica que las nanofibras estaban completamente reticuladas.

Ejemplos W2 y W3

Se prepararon artículos de material compuesto transparentes que comprendían una matriz de poliuretano y fibras electrohiladas del Ejemplo 1 de la siguiente manera:

Para cada uno de los Ejemplos 2 y 3, véase la siguiente Tabla 32, se dotó un recipiente de reacción de un agitador, termopar, entrada de nitrógeno, recipiente de destilación y bomba de vacío. Después se añadió la carga A y se agitó con calentamiento hasta 80 °C-100 °C al vacío y se mantuvo durante 1 hora. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta 80 °C, se desconectó el vacío y se añadió la carga B al recipiente. Entonces se calentó la mezcla de reacción hasta 80 °C al vacío y se dejó que alcanzara una exotermia de 110 °C-120 °C. A continuación, se coló la mezcla de reacción en su sitio entre dos placas de vidrio flotado de 13 cm por 13 cm por 5 mm que se unieron con

juntas en tres lados y se sujetaron con abrazaderas. Ambas placas de vidrio tenían un revestimiento de desmoldeo de silano sobre las caras que estaban en contacto con las fibras electrohiladas y el poliuretano. Se hilaron las fibras sobre las placas tratadas antes de ensamblarlas en una celda de colada. Se ensambló la celda de colada a la placa cubierta por la nanofibra electrohilada en el interior de la celda de colada. El espacio entre las placas era de aproximadamente 1,3 cm. Se precalentó la celda de colada hasta una temperatura de aproximadamente 120 °C antes de la colada. Tras la colada, las piezas recibieron un curado de 24 horas a 120 °C y después un curado de 16 horas a 143 °C. Una vez completado el curado, las celdas recibieron un ciclo de enfriamiento gradual de dos horas desde la temperatura de 143 °C hasta 45 °C mientras permanecían en el horno. Se retiraron las celdas del horno y se separaron las placas de vidrio del artículo de material compuesto.

10 **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 ¹	131,00	131,00
¹ Bis(4-isocianatociclohexil)metano de Bayer Material Science.		

15 Se analizó cada artículo de material compuesto en cuanto a 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 of Chicago, Illinois. El papel abrasivo usado fue WETORDRY™ PRODUCTION™ 281Q de 3M en láminas de papel de pulido de 9 micrómetros, que están disponibles en el mercado en 3M Company de St. Paul, Minnesota.

20 Tras completar el ensayo de arañado con un aparato Crockmeter usando un abrasivo de 9 µm, se midió el aumento en la rugosidad media en la superficie de la zona arañada usando un perfilómetro óptico. La superficie de la zona arañada se exploró perpendicularmente a la dirección de arañado del Crockmeter; es decir, a través de los arañazos. Se realizó una exploración idéntica en una zona no arañada para medir la rugosidad media de la superficie del artículo original. Se calculó el cambio en la rugosidad superficial media para cada artículo restando la rugosidad media de la superficie no arañada de la rugosidad media de la superficie arañada. Se compararon los artículos transparentes sin nanofibras con los artículos compuestos transparentes que contenían fibras electrohiladas del Ejemplo 3.

30 Además, a modo de comparación, se prepararon artículos de material compuesto según lo descrito en general anteriormente para el Ejemplo 3, pero en los que se electrohilaron y usaron fibras de fluoruro de polivinilideno (KYNAR) y nylon-6 en lugar de las fibras del Ejemplo 3. Se evaluó la resistencia al arañado de los artículos de material compuesto como se ha descrito anteriormente. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 33 que se presenta 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

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*

- 5 Se preparó una pieza de plástico de uretano mediante el siguiente procedimiento. Se depositó dimetil-diclorosilano en fase vapor sobre la superficie de dos piezas de vidrio templado y se limpió el exceso con isopropanol. Se puso una junta de caucho (5 mm de diámetro) entre las dos piezas de vidrio y se sujetaron las piezas de vidrio de manera que un extremo del molde estaba abierto. Se preparó el prepolímero 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, en el que se mantuvo durante 30 minutos. Se enfrió el contenido del matraz hasta 80 °C y se añadieron 1.084 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. Se introdujo el molde en un horno a 120 °C durante 24 horas y 143 °C durante 16 horas. Se hizo descender la temperatura hasta 43 °C durante una hora y se retiró el molde del horno. Se desmontó el molde para retirar la pieza de plástico de uretano colada.
- 10
- 15 Se preparó una solución que comprendía un 75 % en volumen de ortosilicato de tetrametilo (TMOS) y un 25 % en volumen de metanol en un recipiente sellado. Se puso una pieza de plástico de uretano en el recipiente sellado y se lavó el recipiente abundantemente con gas nitrógeno seco. Se empapó el plástico de uretano en la solución de TMOS/metanol durante 4 o 24 horas. Se retiró el plástico de uretano 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 NH₄OH en agua durante una hora y agua durante una hora. Seguidamente, se recocieron las muestras de ensayo 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 situadas a diferentes profundidades del plástico.
- 20

REIVINDICACIONES

1. Un poli(ureauretano) que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:
 - (a) al menos un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato que comprende el producto de reacción de:
 - 5 (1) al menos un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende el producto de reacción de:
 - (i) una primera cantidad de al menos un poliisocianato; y
 - (ii) una primera cantidad de al menos un poliol ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo; y
 - 10 (2) agua, para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato; y
 - (b) una segunda cantidad de al menos un poliisocianato y una segunda cantidad de al menos un poliol ramificado.
2. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliisocianato está seleccionado de entre el grupo que consiste en diisocianatos, trisocianatos, dímeros, trimeros y mezclas de los mismos.
- 15 3. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el poliisocianato es 4,4'-metilen-bis-(diclohexil isocianato).
4. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliol ramificado está seleccionado de entre el grupo que consiste en glicerol, glicerina, tetrametilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitano, derivados alcoxilados de los mismos y mezclas de los mismos.
- 20 5. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de poliol ramificado usada para formar el poliuretano es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,9 equivalentes.
6. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes del producto de reacción comprenden además al menos un diol alifático que tiene de 2 a 18 átomos de carbono.
- 25 7. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el diol alifático está seleccionado de entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-etanodiol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, dodecanodiol, sorbitol, manitol, ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, 1,4-bencenodimetanol, xilenglicol, alcohol hidroxibencílico, bis(2-hidroxietil)tereftalato de dihidroxitolueno, 1,4-bis(hidroxietil)piperazina, *N,N'*bis(2-hidroxietil)oxamida y mezclas de los mismos.
- 30 8. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la cantidad de diol usada para formar el poliuretano es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7 equivalentes.
9. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes del producto de reacción comprenden además uno o más polioles de poliuretano, acrilamidas, alcoholes polivinílicos, acrilatos con funcionalidad hidroxilo, metacrilatos con funcionalidad hidroxilo, alcoholes alílicos, dihidroxioxamidas, dihidroxiamidas, dihidroxipiperidinas, dihidroxifalatos, dihidroxietilhidroquinonas y mezclas de los mismos.
- 35 10. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliol de poliéster.
11. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de poliol de poliéter.
- 40 12. El poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de agente de curado de amina.
13. Un artículo que comprende el poli(ureauretano) de la reivindicación 1.
14. El artículo de acuerdo con la reivindicación 13, siendo el artículo un artículo moldeado.
- 45 15. El artículo de acuerdo con la reivindicación 13, estando el artículo seleccionado de entre el grupo que consiste en elementos transparentes, artículos ópticos, artículos fotocromáticos, artículos con resistencia balística y acristalamientos.
16. Un laminado que comprende:
 - (a) al menos una capa de poli(ureauretano) de la reivindicación 1; y

(b) al menos una capa de un sustrato seleccionado de entre el grupo que consiste en papel, vidrio, cerámica, madera, mampostería, producto textil, metal o material polimérico orgánico y combinaciones de los mismos.

17. Una composición de revestimiento que comprende el poli(ureauretano) de la reivindicación 1.

5 18. Un procedimiento para preparar un poli(ureauretano) de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende 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 uretano con funcionalidad isocianato;

(b) hacer reaccionar el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato con agua y poliisocianato para formar un prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato; y

10 (c) hacer reaccionar los componentes del producto de reacción que comprenden el prepolímero de ureauretano con funcionalidad isocianato con al menos un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo,

en el que los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de agente de curado de amina.