

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 893**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
C08G 18/52 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2006 PCT/US2006/018889**
87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2017 WO06130339**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2006 E 06770424 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 1885763**

54 Título: **Polisulfuros de poli (uretano urea) de alto impacto**

30 Prioridad:

31.05.2005 US 141636

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOJKOVA, NINA V.;
SMITH, DR. ROBERT A.;
HEROLD, ROBERT D.;
RAO, CHANDRA B.;
MCDONALD, WILLIAM H.;
NAGPAL, VIDHU J.;
GRAHAM, MARVIN J.;
YU, PHILLIP C.;
SAWANT, SURESH G. y
OKOROAFOR, DR. MICHAEL O.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 637 893 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

Polisulfuros de poli (uretano urea) de alto impacto

5 La presente invención se refiere a poliureauretanos que contienen azufre y a métodos para su preparación.

Se han desarrollado una serie de materiales poliméricos orgánicos, tales como plásticos, como alternativas y reemplazos para el vidrio en aplicaciones tales como lentes ópticas, fibra óptica, ventanas y transparencias automotrices, náuticas y de aviación. Estos materiales poliméricos pueden proporcionar ventajas con respecto al vidrio, incluyendo, resistencia a la rotura, peso más ligero para una aplicación dada, facilidad de moldeo y facilidad para colorearlo. Sin embargo, los índices de refracción de muchos materiales poliméricos son en general inferiores a los del vidrio. En aplicaciones oftálmicas, el uso de un material polimérico que tiene un índice de refracción inferior requerirá una lente más gruesa con respecto a un material que tenga un índice de refracción más alto. Una lente más gruesa no es deseable.

15 En el documento WO 03/011925 se describen composiciones polimerizables que comprenden: (a) una mezcla de monómeros funcionales de tio(met)acrilato que comprende (a) (i) un primer monómero funcional de tio(met)acrilato y (ii) un segundo monómero funcional de tio(met)acrilato, que se extiende en cadena; y (b) un comonómero polimerizable por radicales que tiene al menos dos grupos (met)acrilato seleccionados entre (b) (i) dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, (b) (ii) dimetacrilato de poli (etilenglicol), (b) (iii) trimetacrilato de trimetilolpropano y (b) (iv) mezclas de los mismos.

Por lo tanto, existe la necesidad en la técnica de desarrollar un material polimérico que tenga un índice de refracción adecuado y buena resistencia/resiliencia al impacto.

25 La presente invención está dirigida a un poliureauretano que contiene azufre que tiene un índice de refracción de al menos 1,57, un número de Abbe de al menos 32, ambos medidos de acuerdo con la norma ASTM-D792 y una densidad de menos de 1,3 gramos/cm³ como se mide acuerdo con la norma ASTM-D792, al menos parcialmente curado, que se prepara mediante la reacción de:

30 (I)

(a) un prepolímero de poliuretano que contiene azufre;
en el que
el prepolímero de poliuretano que contiene azufre comprende la reacción de:

35

(i) un poliisocianato; y
(ii) un material de hidrógeno activo que contiene azufre, y

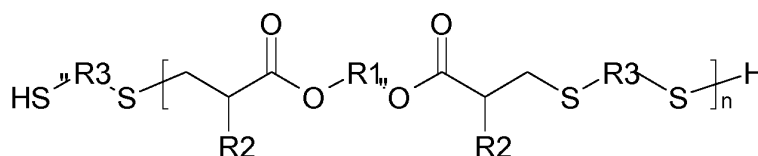
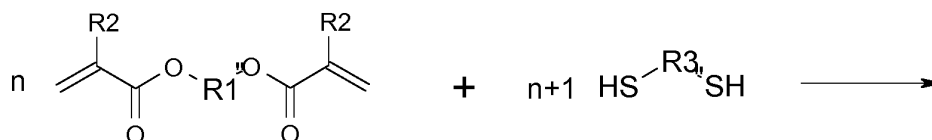
40

(b) un agente de curado que contiene amina, o

(II)

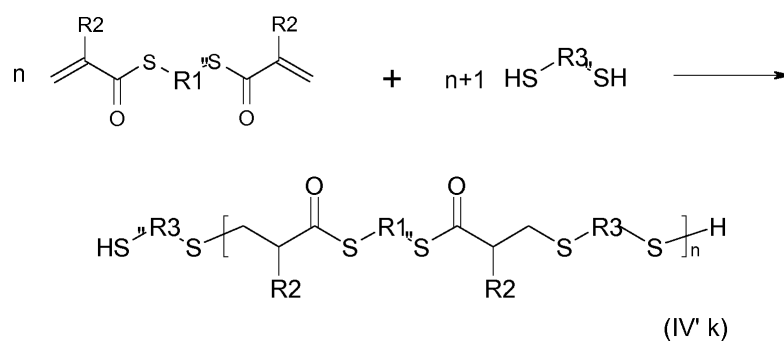
45 (a) un poliisocianato;
(b) un material de hidrógeno activo que contiene azufre; y
(c) un agente de curado que contiene amina;

en el que el material de hidrógeno activo que contiene azufre es un politol que comprende al menos un material representado por las siguientes fórmulas estructurales y esquemas de reacción:



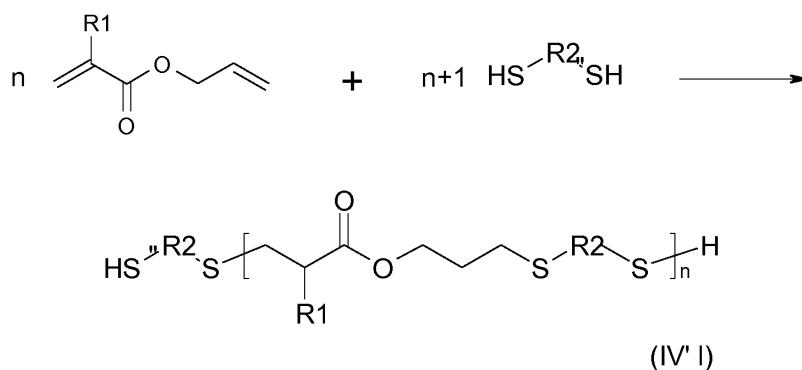
(IV' j)

50



5 en las que en (IV' j) y (IV' k) n es un número entero de 1 a 20; R₁ y R₃ es n-alquileo C₁ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arileno C₆ a C₈, alquilo C₆ a C₁₀ arileno, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos, -[(CH₂)_p-X-]_q-(-CH₂)_r-, en la que X es O o S, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, r es un número entero de 0 a 10; R₂ es hidrógeno o metilo;

y



10 en la que n es un número entero de 1 a 20; R₁ es hidrógeno o metilo; R₂ es n-alquileo C₂ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arileno C₆ a C₈, alquilarileno C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos -[(CH₂)_p-O-]_q-(-CH₂)_r-, en el que X es O o S, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, r es un número entero de 0 a 10.

20 A los efectos de esta memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretende obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería ser interpretado al menos a la luz del número de dígitos significativos reportados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

30 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene intrínsecamente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

35 Tal como se usa en el presente documento y las reivindicaciones, el término "cianato" se refiere a materiales isocianato y materiales isotiocianato que están desbloqueados y capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo funcional tiol, hidroxilo o amina. En una realización no limitante, el policianato de la presente invención puede contener al menos dos grupos funcionales seleccionados entre isocianato (NCO), isotiocianato (NCS) y combinaciones de grupos funcionales isocianato e isotiocianato. El término "isocianato" se refiere a un cianato que está libre de azufre. El término "isotiocianato" se refiere a un cianato que contiene azufre.

40 En realizaciones alternativas no limitantes, el poliureauretano de la invención, cuando se polimeriza, puede producir un polimerizado que tiene un índice de refracción de al menos 1,57, o al menos 1,58, o al menos 1,60, o al menos 1,62. En otras realizaciones alternativas no limitantes, el poliureauretano de la invención, cuando se polimeriza, puede producir un polimerizado que tiene un número de Abbe de al menos 32, o al menos 35, o al menos 39, o al

menos 40, o al menos 40, o al menos 44. El índice de refracción y el número de Abbe se pueden determinar por métodos conocidos en la técnica tales como el Método de Ensayo Estándar Americano (ASTM) Número D 542-00. Además, el índice de refracción y el número de Abbe se pueden determinar usando varios instrumentos conocidos. En una realización no limitante 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) analizar una o dos muestras/especímenes en vez del mínimo de tres especímenes especificados en la Sección 7.3; y (ii) analizar las muestras sin acondicionar en lugar de acondicionar las muestras o especímenes antes del ensayo, como se especifica en la Sección 8.1. Además, en una realización no limitante, se puede usar un refractómetro Abbe Digital de Atago, Modelo DR-M2 Multi-Wavelength Digital Abbe Refractometer para medir el índice de refracción y el número de Abbe de las muestras/especímenes.

En realizaciones alternativas no limitantes, la relación de equivalentes de (NCO + NCS) (SH + OH + NR), en la que R puede ser hidrógeno o alquilo, puede ser mayor que 1,0: 1,0, o al menos de 2,0: 1,0, o al menos de 2,5: 1, o menos de 4,5: 1,0, o menos de 5,5: 1,0.

Los policianatos útiles en la preparación del poliureauretano de la presente invención son numerosos y muy variados. Policianatos adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir, pero no están limitados a policianatos poliméricos y lineales C₂-C₂₀, ramificados, cíclicos y aromáticos. Ejemplos no limitantes pueden incluir poliisocianatos y poliisotiocianatos que tienen enlaces de cadena principal seleccionados entre enlaces de uretano (-NH-C(O)-O-), enlaces tiouretano (-NH-C(O)-S-), enlaces tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces ditiouretano (-NH-C(S)-S-) y combinaciones de los mismos.

El peso molecular del policianato puede variar ampliamente. En realizaciones alternativas no limitantes, el peso molecular promedio en número (Mn) puede ser de al menos 100 gramos/mol, o al menos 150 gramos/mol, o menos de 15.000 gramos/mol, o menos de 5000 gramos/mol. El peso molecular promedio en número se puede determinar usando métodos conocidos. Los valores del peso molecular promedio en número citados en este documento y las reivindicaciones se determinaron mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

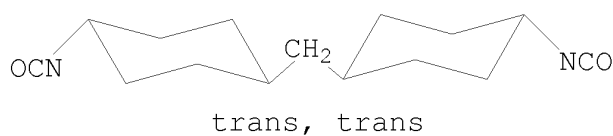
Ejemplos no limitantes de policianatos adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, poliisocianatos que tienen al menos dos grupos isocianato; isotiocianatos que tienen al menos dos grupos isotiocianato; mezclas de los mismos; y combinaciones de los mismos, tal como un material que tiene funcionalidad isocianato e isotiocianato.

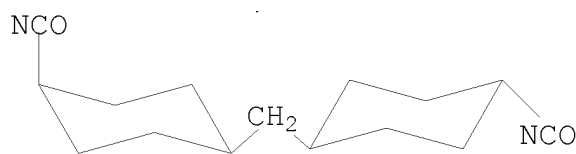
Ejemplos de poliisocianatos no limitantes pueden incluir, pero no están limitados a los poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo cicloalifático, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo cicloalifático, poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático, y poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático. Cuando se utiliza un poliisocianato aromático, en general se debe tener cuidado al seleccionar un material que no provoque que el poliureauretano se coloree (por ejemplo, amarillee).

En una realización no limitante de la presente invención, el poliisocianato puede incluir pero no limitado a diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, sus dímeros cíclicos y trímeros cíclicos, y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados pueden incluir, pero no están limitados a Desmodur N 3300 (trímero de hexametilén diisocianato), que está disponible en el mercado en Bayer; desmodur N 3400 (dímero de hexametilén diisocianato al 60 % y trímero de hexametilén diisocianato al 40 %).

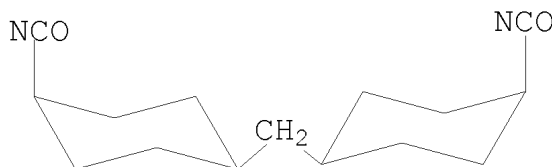
En una realización no limitante, el poliisocianato puede incluir dicitohexilmetandiisocianato y mezclas isoméricas de los mismos. Tal como se utiliza en este documento y las reivindicaciones, el término "mezclas isoméricas" se refiere a una mezcla de los isómeros cis-cis, trans-trans y cis-trans del poliisocianato. Ejemplos no limitantes de mezclas isoméricas para su uso en la presente invención pueden incluir el isómero trans-trans de 4,4'-metilénbis-(ciclohexilisocianato), en lo sucesivo denominado "PICM" (ciclohexilmetano paraisocianato), el isómero cis-trans de PICM, el isómero cis-cis de PICM y mezclas de los mismos.

En una realización no limitante, se muestran a continuación tres isómeros adecuados de 4,4'-metilénbis-(ciclohexilisocianato) para su uso en la presente invención.





cis, trans



cis, cis

5 En una realización no limitante, el PICM utilizado en esta invención se puede preparar fosgenando la 4,4'-metilenbis-(ciclohexilamina) (PACM) mediante procedimientos bien conocidos en la técnica tales como los procedimientos descritos en las Patentes de EE.UU. 2.644.007 y 2.680.127. Las mezclas de isómeros PACM, después de la fosgenación, pueden producir PICM en una fase líquida, parcialmente líquida o una fase sólida a temperatura ambiente. Las mezclas de isómeros PACM se pueden obtener por hidrogenación de metilendianilina y/o por
10 cristalización fraccionada de mezclas de isómeros PACM en presencia de agua y alcoholes tales como metanol y etanol.

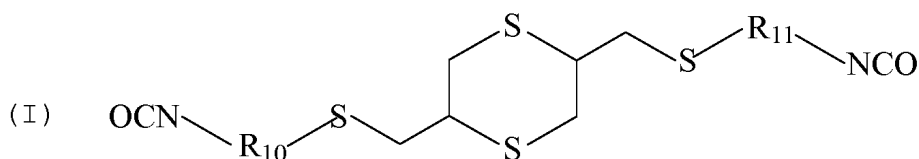
En una realización no limitante, la mezcla isomérica puede contener desde el 10-100 por ciento del isómero trans, trans de 4,4'-metilenbis-(ciclohexilisocianato) (PICM).

15 Los diisocyanatos alifáticos y cicloalifáticos adicionales que se pueden usar en realizaciones no limitantes alternativas de la presente invención incluyen isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo ("IPDI") que está disponible en el mercado en Arco Chemical y meta- tetrametilxilen diisocianato (1,3-bis-(1-isocianato-1-metiletil)-benceno) que está disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. bajo el nombre comercial TMXDI®
20 (Meta)isocianato alifático.

Tal como se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones, los términos diisocyanatos alifáticos y cicloalifáticos se refieren a 6 a 100 átomos de carbono unidos en una cadena lineal o ciclados que tienen dos grupos terminales reactivos con diisocyanatos. En una realización no limitante de la presente invención, los diisocyanatos alifáticos y cicloalifáticos para su uso en la presente invención pueden incluir TMXDI y compuestos de la fórmula R-(NCO)₂ en la que R representa un grupo alifático o un grupo cicloalifático.

Otros ejemplos no limitantes de policianatos adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, poliisocyanatos y poliisotiocianatos alifáticos; poliisocyanatos y poliisotiocianatos etilénicamente insaturados; poliisocyanatos y poliisotiocianatos alicíclicos; poliisocyanatos y poliisotiocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo, α,α'-xilen diisocianato; poliisocyanatos y poliisotiocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo bencen diisocianato; poliisocyanatos y poliisotiocianatos alifáticos que contienen enlaces sulfuro; poliisocyanatos y poliisotiocianatos aromáticos que contienen enlaces sulfuro o disulfuro; poliisocyanatos y poliisotiocianatos aromáticos que contienen enlaces sulfona; poliisocyanatos y poliisotiocianatos de tipo éster sulfónico, por ejemplo, éster de 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianato-fenol; poliisocyanatos y poliisotiocianatos de tipo amida sulfónica aromática; poliisocyanatos y poliisotiocianatos heterocíclicos que contienen azufre, por ejemplo, tiofeno-2,5-diisocianato; derivados halogenados, alquilados, alcoxlados, nitrados, modificados con urea y modificados con biuret de sus policianatos; y productos dimerizados y trimerizados de sus policianatos.

En otra realización no limitante, se puede usar un material de la siguiente fórmula general (i) en la preparación del prepolímero de poliuretano:



45 en la que R₁₀ y R₁₁ son cada uno independientemente alquilo C₁ a C₃.

Otros ejemplos no limitantes de poliisocyanatos alifáticos pueden incluir etilen diisocianato, trimetilen diisocianato,

tetrametilen diisocianato, hexametilen diisocianato, octametilen diisocianato, nonametilen diisocianato, 2,2'-dimetilpentan diisocianato, 2,2,4-trimetilhexan diisocianato, decametilen diisocianato, 2,4,4-trimetilhexametilen diisocianato, 1,6,11-undecanetriisocianato, 1,3,6-hexametilen triisocianato, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil) octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil)octano, bis(isocianatoetil)carbonato, éter de bis (isocianatoetilo), 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster metílico de lisindiisocianato y éster metílico de lisintriisocianato.

Ejemplos de poliisocianatos etilénicamente insaturados pueden incluir pero no están limitados a buten diisocianato y 1,3-butadieno-1,4-diisocianato. Los poliisocianatos alicíclicos pueden incluir, pero no están limitados a, isoforon diisocianato, ciclohexan diisocianato, metilciclohexan diisocianato, bis-(isocianatometil) ciclohexano, bis-(isocianatociclohexil) metano, bis-(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis-(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo-[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometilbiciclo-[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo-[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometilbiciclo-[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.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático pueden incluir pero no están limitados a bis-(isocianatoetil) benceno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxilen diisocianato, 1,3 bis (1-isocianato-1-metiletil) benceno, bis-(isocianatobutil) benceno, bis-(isocianatometil) naftaleno, bis-(isocianatometil) difenil éter, bis-(isocianatoetil) ftalato, mesitilen triisocianato y 2,5-di-(isocianatometil) furano. Los poliisocianatos aromáticos que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático pueden incluir, pero no están limitados a, fenilen diisocianato, etilfenilen diisocianato, isopropilfenilen diisocianato, dimetilfenilen diisocianato, dietilfenilen diisocianato, diisopropilfenilen diisocianato, trimetilbencen triisocianato, benceno triisocianato, naftalen diisocianato, metilnaftalen diisocianato, bifenilo diisocianato, orto-tolilidina diisocianato, orto-tolilidina diisocianato, orto-tolilen diisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, bis (3-metil-4-isocianatofenil) metano, bis(isocianatofenil) etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, trifenilmetan triisocianato, 4,4'-difenilmetan diisocianato polimérico, naftaleno triisocianato, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-penta-isocianato, difeniléter diisocianato, bis (isocianatofeniléter) etilenglicol, bis (isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, benzofenon diisocianato, carbazol diisocianato, etilcarbazol diisocianato y diclorocarbazol diisocianato.

Otros ejemplos no limitantes de diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos que se pueden usar en la presente invención incluyen 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato ("IPDI") que está disponible en el mercado en Arco Chemical y meta (1,3-bis-(1-isocianato-1-metiletil)-benceno) que está disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. bajo el nombre comercial TMXDI® (Meta) isocianato alifático.

En una realización no limitante de la presente invención, los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos para su uso en la presente invención pueden incluir TMXDI y compuestos de la fórmula $R-(NCO)_2$ en la que R representa un grupo alifático o un grupo cicloalifático.

Ejemplos no limitantes de poliisocianatos pueden incluir poliisocianatos alifáticos que contienen enlaces sulfuro tales como tiodietilo diisocianato, tiodipropilo diisocianato, ditiidihexilo diisocianato, dimetildissimetilo diisocianato, ditiodimetilo diisocianato, ditiodietilo diisocianato, ditiodipropilo diisocianato y diciclohexilsulfuro-4,4'-diisocianato.

Ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos que contienen enlaces sulfuro o disulfuro incluyen, pero no están limitados a, difenilsulfuro-2,4'-diisocianato, difenilsulfuro-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencilo tioéter, bis (4-isocianatometilbenceno)-sulfuro, difenildisulfuro-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenildisulfuro-4,4'-diisocianato y 4,4'-dimetoxidifenildisulfuro-3,3'-diisocianato.

Ejemplos no limitantes de poliisocianatos pueden incluir poliisocianatos aromáticos que contienen enlaces sulfona tales como 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.

Ejemplos no limitantes de poliisocianatos de tipo amida sulfónica aromática para su uso en la presente invención pueden incluir 4-metil-3-isocianato-benceno-sulfonilnilida-3'-metil-4'-isocianato, dibencenosulfonil-etilendiamina-4,4'-diisocianato, 4,4'-metoxibencenosulfonil-etilendiamina-3,3'-diisocianato y 4-metil-3-isocianato-bencenosulfonilnilida-4-etil-3'-isocianato.

En realizaciones alternativas no limitantes, el poliisotiocianato puede incluir poliisotiocianatos alifáticos; poliisotiocianatos alicíclicos, tales como, pero no limitados a, ciclohexan diisotiocianatos; poliisotiocianatos aromáticos donde los grupos isotiocianato no se unen directamente al anillo aromático, tales como pero no limitados a α,α' -xileno diisotiocianato; poliisotiocianatos aromáticos en los que los grupos isotiocianato están unidos

directamente al anillo aromático, tales como, pero no limitados a, fenilen diisotiocianato; poliisotiocianatos heterocíclicos, tales como, pero no limitados a, 2,4,6-triisotiocianato-1,3,5-triazina y tiofeno-2,5-diisotiocianato; poliisotiocianatos de carbonilo; poliisotiocianatos alifáticos que contienen enlaces sulfuro, tales como, pero no limitados a, tiobis-(3-isotiocianatopropano); poliisotiocianatos aromáticos que contienen átomos de azufre además de los de los grupos isotiocianato; derivados halogenados, alquilados, alcoxilados, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret de estos poliisotiocianatos; y productos dimerizados y trimerizados de estos poliisotiocianatos.

Los ejemplos no limitantes de poliisotiocianatos alifáticos incluyen 1,2-diisotiocianatoetano, 1,3-diisotiocianatopropano, 1,4-diisotiocianatobutano y 1,6-diisotiocianatohexano. Los ejemplos no limitantes de poliisotiocianatos aromáticos que tienen grupos isotiocianato unidos directamente al anillo aromático puede incluir, pero no limitados a 1,2-diisotiocianatobenceno, 1,3-diisotiocianatobenceno, 1,4-diisotiocianatobenceno, 2,4-diisotiocianatotolueno, 2,5-diisotiocianato-m-xileno, 4,4'-diisotiocianato-1,1'-bifenilo, 1,1'-metilenbis-(4-isotiocianatobenceno), 1,1'-metilenbis-(4-isotiocianato-2-metilbenceno), 1,1'-metilenbis-(4-isotiocianato-3-metilbenceno), 1,1'-(1,2-etano-diil) bis-(4-isotiocianatobenceno), 4,4'-diisotiocianatobenzofenona, 4,4'-diisotiocianato-3,3'-dimetilbenzofenona, benzanilida-3,4'-diisotiocianato, difeniléter-4,4'-diisotiocianato y difenilamina-4,4'-diisotiocianato.

Los poliisotiocianatos de carbonilo adecuados pueden incluir, pero no están limitados a hexano-dioilo diisotiocianato, nonanodioil diisotiocianato, diisotiocianato carbónico, 1,3-bencenodicarbonil diisotiocianato, 1,4-bencenodicarbonil diisotiocianato y (2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarbonil diisotiocianato. Ejemplos no limitantes de poliisotiocianatos aromáticos que contienen átomos de azufre además de los de los grupos isotiocianato, pueden incluir, pero no están limitados a 1-isotiocianato-4-[(2-isotiocianato)sulfonil]benceno, tiobis-(4-isotiocianatobenceno), sulfonilbis-(4-isotiocianatobenceno), sulfonilbis-(4-isotiocianatobenceno), ditiobis-(4-isotiocianatobenceno), 4-isotiocianato-1-[(4-isotiocianatofenil) sulfonil]-2-metoxi-benceno, éster de fenilo de 4-metil-3-isotiocianatobenceno-sulfonil-4'-isotiocianato y 4-metil-3-isotiocianatobenceno-sulfonil-anilida-3'-metil-4'-isotiocianato.

Ejemplos no limitantes de policianatos que tienen grupos isocianato e isotiocianato pueden incluir alifáticos, alicíclicos, aromáticos, heterocíclicos, o que contienen átomos de azufre además de los de los grupos isotiocianato.

Ejemplos no limitantes de tales policianatos incluyen, pero no están limitados a, 1-isocianato-3-isotiocianatopropano, 1-isocianato-5-isotiocianatopentano, 1-isocianato-6-isotiocianatohexano, isocianatocarbonil isotiocianato, 1-isocianato-4-isotiocianatociclohexano, isocianato-4-isotiocianatobenceno, 4-metil-3-isocianato-1-isotiocianatobenceno, 2-isocianato-4,6-diisotiocianato-1,3,5-triazina, sulfuro de 4-isocianato-4'-isotiocianato-difenilo y disulfuro de 2-isocianato-2'-isotiocianato-dimetilo.

En una realización, el policianato se hace reaccionar con un material que contiene hidrógeno activo que contiene azufre para formar un prepolímero de poliuretano. Los materiales que contienen hidrógeno que contiene azufre son variados y conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes pueden incluir materiales que contienen azufre tales como, pero no limitados a polisulfuros funcionales hidroxilo, y los materiales que contienen -SH tales como, pero no limitados a politioles; y materiales que tienen ambos grupos funcionales hidroxilo y tiol.

Un ejemplo no limitante de un material de hidrógeno activo que contiene azufre adecuado para su uso en la presente invención incluye 4,4'-tiobisfenol.

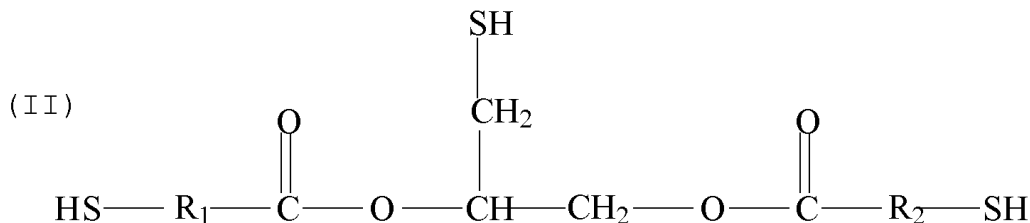
En realizaciones alternativas no limitantes, el prepolímero de poliuretano puede tener un peso molecular promedio en número (Mn) inferior a 50.000 gramos/mol, o inferior a 20.000 gramos/mol, o inferior a 10.000 gramos/mol. El Mn se puede determinar usando varios métodos conocidos. En una realización no limitante, el Mn se puede determinar por cromatografía de permeación de gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

En una realización no limitante, el material de hidrógeno activo que contiene azufre para su uso en la presente invención puede incluir un material que contiene SH, tal como, pero no limitado a, un politiol que tiene al menos dos grupos tiol. Ejemplos no limitantes de politioles adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, politioles alifáticos, politioles cicloalifáticos, politioles aromáticos, politioles heterocíclicos, politioles poliméricos, politioles oligoméricos y mezclas de los mismos. El material que contiene hidrógeno puede tener enlaces que incluyen, pero no están limitados a, enlaces éter (-O-), enlaces sulfuro (-S-), enlaces polisulfuro (-S_x-, en el que x es al menos 2, o de 2 a 4) y combinaciones de tales enlaces. Como se usa en el presente documento y las reivindicaciones, los términos "tiol", "grupo tiol", "mercapto" o "grupo mercapto" se refieren a un grupo -SH que es capaz de formar un enlace tiouretano, (es decir, -NH-C(O)-S-) con un grupo isocianato o un enlace de ditiouretano (es decir, -NH-C(S)-S-) con un grupo isotiocianato.

Ejemplos no limitantes de politioles adecuados pueden incluir, pero no están limitados a 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano, dimercaptoetilsulfuro, tetraquis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetraquis (2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, 4-mercaptometil-3,6-ditio-1,8-octanoditio, 4-terc-butil-1,2-bencenoditio, 4,4-tiodibencenoditio, etanoditio, bencenoditio, di-(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, di-(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, di-(2-mercaptoacetato) de poli(etilenglicol) y di-(3-mercaptopropionato) de poli(etilenglicol), dimercaptodietilsulfuro (DMDS), 3,6-dioxa-1,8-

octanoditiol, éter 2-mercaptoetílico, y mezclas de los mismos.

En una realización no limitante, el politiol se puede seleccionar entre los materiales representados por la siguiente fórmula general,



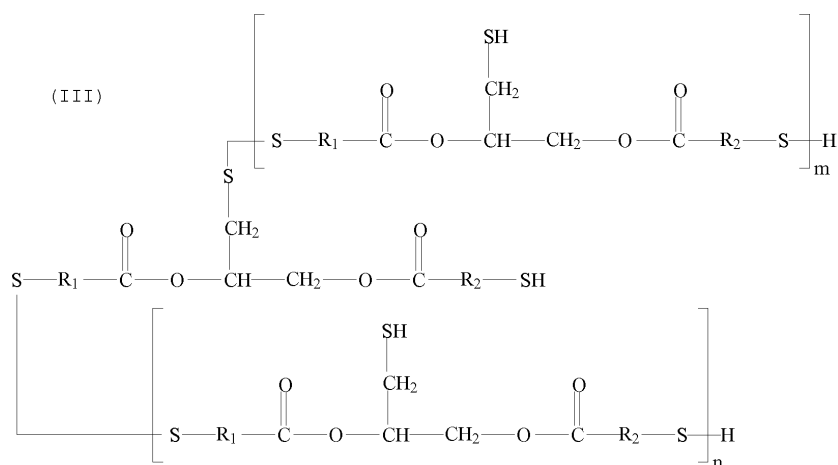
10 en la que R₁ y R₂ se pueden seleccionar cada uno independientemente entre alquileo lineal o de cadena ramificada, alquileo cíclico, fenileno y alquilo C₁-C₉ sustituido con fenileno. Los ejemplos no limitantes de alquileo de cadena lineal o ramificada pueden incluir, pero no están limitados a metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,2-butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, deceno, undecileno, octadecileno e icosileno. Los ejemplos no limitantes de alquileos cíclicos pueden incluir, pero no están limitados a ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, y derivados sustituidos con alquilo de los mismos. En una realización no limitante, los grupos divalentes que unen R₁ y R₂ se pueden seleccionar entre fenileno y fenileno sustituido con alquilo, tal como fenileno sustituido con metilo, etilo, propilo, isopropilo y nonilo. En una realización no limitante adicional, R₁ y R₂ son cada uno metileno o etileno.

20 El politiol representado por la fórmula general II se puede preparar por cualquier método conocido. En una realización no limitante, el politiol de fórmula (II) se puede preparar a partir de una reacción de esterificación o transesterificación entre el 3-mercapto-1,2-propanodiol (N.º de Registro Chemical Abstract Service (CAS) 96-27-5) y un ácido carboxílico o un éster de ácido carboxílico con funcionalidad tiol en presencia de un catalizador de ácido fuerte, tal como, pero sin limitación, ácido metanosulfónico, con la eliminación simultánea de agua o alcohol de la mezcla de reacción. Un ejemplo no limitante de un politiol de fórmula II incluye una estructura en la que R₁ y R₂ son cada uno metileno.

25 En una realización no limitante, el politiol representado por la fórmula general II puede ser bis-(2-mercaptoacetato) de tioglicerol. Tal como se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término "bis-(2-mercaptoacetato) de tioglicerol" se refiere a cualquier composición oligomérica de coproducto relacionada y composiciones de monómeros de politiol que contienen materiales de partida residuales. En una realización no limitante, el acoplamiento oxidativo de grupos tiol puede ocurrir cuando se lava la mezcla de reacción resultante de la esterificación de 3-mercapto-1,2-propanodiol y un ácido carboxílico con funcionalidad tiol, tal como, pero sin limitación, ácido 2-mercaptoacético, con un exceso de base, tal como, pero sin limitación, amoniaco acuoso. Dicho acoplamiento oxidativo puede dar lugar a la formación de especies oligoméricas de politiol que tienen enlaces disulfuro, tales como, pero no limitados a, enlaces -S-S-.

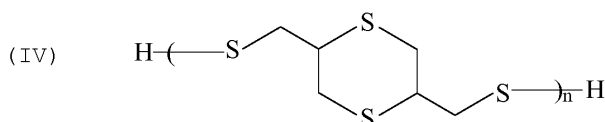
35 Los politioles adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir, pero no están limitados a, oligómeros de politiol que tienen enlaces disulfuro, que se pueden preparar a partir de la reacción de un politiol que tiene al menos dos grupos tiol y azufre en presencia de un catalizador básico. En una realización no limitante, la relación de equivalentes de monómero de politiol a azufre puede ser de m a (m-1) en la que m puede representar un número entero de 2 a 21. El politiol se puede seleccionar entre los ejemplos mencionados anteriormente, tales como, pero no limitados a 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano. En realizaciones alternativas no limitantes, el azufre puede estar en forma cristalina, coloidal, de polvo y sublimado, y puede tener una pureza de al menos el 95 por ciento o al menos el 98 por ciento.

45 Ejemplos no limitantes de especies oligoméricas de coproducto pueden incluir materiales representados por la siguiente fórmula general:



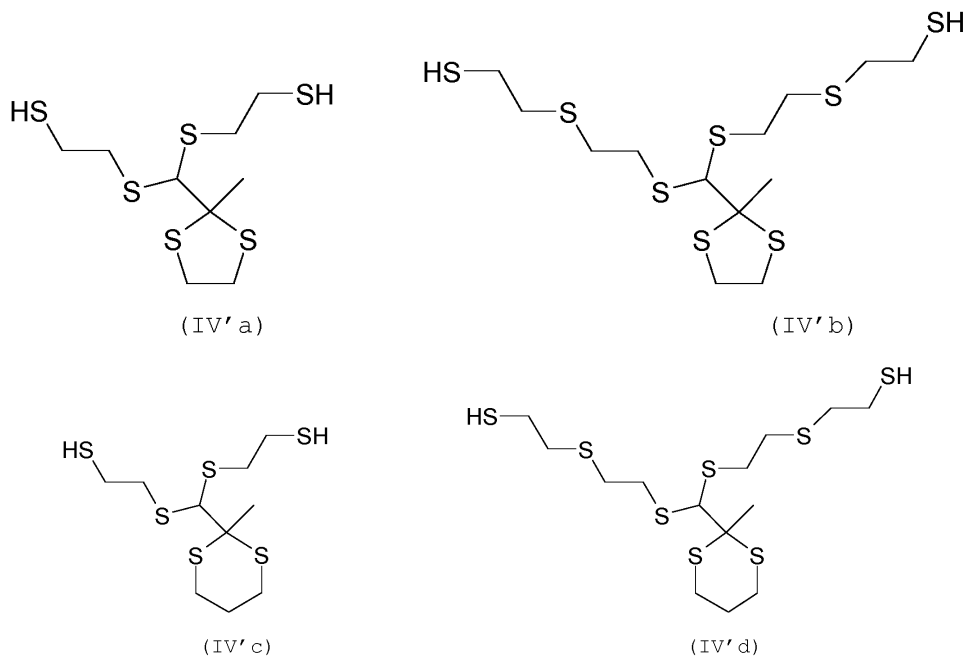
en la que R_1 y R_2 pueden ser como se ha descrito anteriormente, n y m puede ser independientemente un número entero de 0 a 21 y $(n + m)$ puede ser al menos 1.

5 En otra realización no limitante, el oligómero de politiol puede tener enlaces disulfuro y puede incluir materiales representados por la siguiente fórmula general IV,



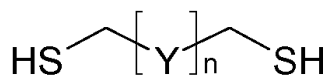
10 en el que n puede representar un número entero de 1 a 21. En una realización no limitante, el oligómero de politiol representado por la fórmula general IV se puede preparar mediante la reacción de 2,5-dimeracaptometil-1,4-ditiano con azufre en presencia de un catalizador básico, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

15 En una realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención, puede incluir al menos un politiol representado por las siguientes fórmulas estructurales.



20 Los politioles que contienen sulfuro que comprenden 1,3-ditiolano (por ejemplo, fórmulas IV' a y b) o 1,3-ditiano (por ejemplo, fórmulas IV' c y d) se pueden preparar por reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano, y a continuación hacer reaccionar el producto de reacción con el polimercaptoalquilsulfuro, el polimercaptano o mezclas de los mismos.

Ejemplos no limitantes de polimercaptanos adecuados para su uso en la reacción con dicloroacetona asimétrica pueden incluir, pero no están limitados a, materiales representados por la siguiente fórmula,



1

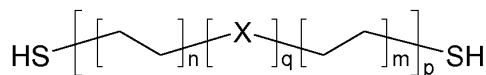
5 en la que Y puede representar CH₂ o (CH₂-S-CH₂), y n puede ser un número entero de 0 a 5. En una realización no limitante, el polimercaptano para la reacción con dicloroacetona asimétrica en la presente invención se puede seleccionar entre etanoditiol, propanoditiol y mezclas de los mismos.

10 La cantidad de dicloroacetona asimétrica y polimercaptano adecuada para llevar a cabo la reacción anterior puede variar. En una realización no limitante, la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano pueden estar presentes en la mezcla de reacción en una cantidad tal que la relación molar de dicloroacetona a polimercaptano puede ser de 1: 1 a 1:10.

15 Las temperaturas adecuadas para la reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano pueden variar. En una realización no limitante, la reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano se puede llevar a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 0 a 100 °C.

20 Ejemplos no limitantes de polimercaptanos adecuados para su uso en la reacción con el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano, pueden incluir, pero no están limitados a materiales representados por la anterior fórmula general 1, polimercaptanos aromáticos, cicloalquilo polimercaptanos, polimercaptanos heterocíclicos, polimercaptanos ramificados, y mezclas de los mismos.

25 Ejemplos no limitantes de polimercaptoalquilsulfuros adecuados para su uso en la reacción con el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano pueden incluir, pero no están limitados a, materiales representados por la siguiente fórmula,



2

30 en la que X puede representar O, S o Se, n puede ser un número entero de 0 a 10, m puede ser un número entero de 0 a 10, p puede ser un número entero de 1 a 10, q puede ser un número entero de 0 a 3, y con la condición de que (m + n) sea un número entero de 1 a 20.

35 Ejemplos no limitantes de polimercaptoalquilsulfuros adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir polimercaptoalquilsulfuros ramificados. En una realización no limitante, el polimercaptoalquilsulfuro para su uso en la presente invención puede ser dimercaptoetilsulfuro.

40 La cantidad de polimercaptano, polimercaptoalquilsulfuro, o mezclas de los mismos, adecuados para reaccionar con el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano, puede variar. En una realización no limitante, el polimercaptano, el polimercaptoalquilsulfuro, o una mezcla de los mismos, puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad tal que la relación equivalente del producto de reacción al polimercaptano, al polimercaptoalquilsulfuro o una mezcla de los mismos pueda ser de 1: 1,01 a 1: 2. Además, las temperaturas adecuadas para llevar a cabo esta reacción pueden variar. En una realización no limitante, la reacción de polimercaptano, polimercaptoalquilsulfuro, o una mezcla de los mismos, con el producto de reacción se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 0 a 100 °C.

45 En una realización no limitante, la reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador ácido. El catalizador ácido se puede seleccionar entre una amplia variedad conocida en la técnica, tal como, pero sin limitación, ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted. Ejemplos no limitantes de catalizadores ácidos adecuados pueden incluir los descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a edición, 1992, volumen A21, páginas 673 a 674. En otras realizaciones alternativas no limitantes, el catalizador ácido se puede seleccionar entre eterato de trifluoruro de boro, cloruro de hidrógeno, ácido toluenosulfónico y mezclas de los mismos.

55 La cantidad de catalizador ácido puede variar. En una realización no limitante, una cantidad adecuada de catalizador ácido puede ser del 0,01 al 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción.

En otra realización no limitante, el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano se puede hacer reaccionar con polimercaptoalquilsulfuro, polimercaptano o mezclas de los mismos, en presencia de una base. La base se puede seleccionar entre una amplia variedad conocida en la técnica, tal como, pero sin limitación, bases de Lewis y bases de Bronsted. Ejemplos no limitantes de bases adecuadas pueden incluir las descritas en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, 1992, volumen A21, páginas 673 a 674. En otra realización no limitante, la base puede ser hidróxido de sodio.

La cantidad de base puede variar. En una realización no limitante, una proporción equivalente adecuada de base a producto de reacción de la primera reacción, puede ser de 1: 1 a 10: 1.

En otra realización no limitante, la preparación de estos politioles que contienen sulfuro puede incluir el uso de un disolvente. El disolvente se puede seleccionar entre una amplia variedad conocida en la técnica.

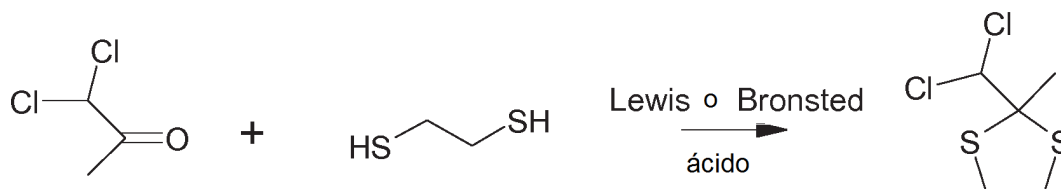
En una realización no limitante adicional, la reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente. El disolvente se puede seleccionar entre una amplia variedad de materiales conocidos. En una realización no limitante, el disolvente se puede seleccionar entre, pero no está limitado a, disolventes orgánicos, incluyendo disolventes orgánicos inertes. Ejemplos no limitantes de disolventes adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, éter dietílico, benceno, tolueno, ácido acético y mezclas de los mismos. En aún otra realización, la reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano se puede llevar a cabo en presencia de tolueno como disolvente.

En otra realización, el producto de reacción de la dicloroacetona asimétrica y el polimercaptano se puede hacer reaccionar con un polimercaptoalquilsulfuro, un polimercaptano o mezclas de los mismos, en presencia de un disolvente, en el que el disolvente se puede seleccionar entre, pero sin limitación, disolventes orgánicos, incluyendo disolventes orgánicos inertes. Ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos e inertes adecuados pueden incluir alcoholes tales como, pero no limitados a, metanol, etanol y propanol; disolventes de hidrocarburos aromáticos tales como, pero no limitados a, benceno, tolueno, xileno; cetonas tales como, pero no limitadas a, metil etil cetona; agua y sus mezclas. En una realización no limitante adicional, esta reacción se puede llevar a cabo en presencia de una mezcla de tolueno y agua como sistema disolvente. En otra realización no limitante, la reacción se puede llevar a cabo en presencia de etanol como disolvente.

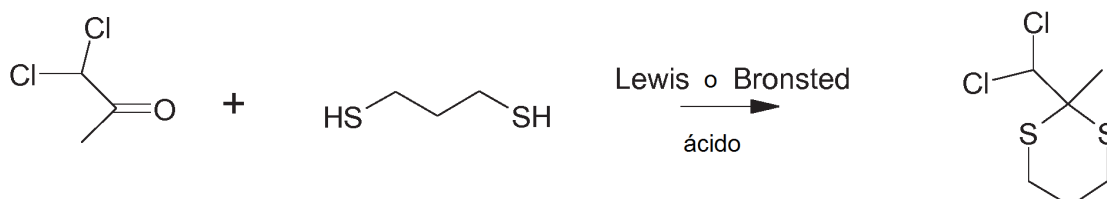
La cantidad de disolvente puede variar ampliamente. En una realización no limitante, una cantidad adecuada de disolvente puede ser del 0 al 99 por ciento en peso de la mezcla de reacción. En una realización no limitante adicional, la reacción se puede llevar a cabo pura, es decir, sin disolvente.

En otra realización no limitante, la reacción de la dicloroacetona asimétrica con el polimercaptano se puede llevar a cabo en presencia de un reactivo deshidratante. El reactivo deshidratante se puede seleccionar entre una amplia variedad conocida en la técnica. Los reactivos deshidratantes adecuados para su uso en esta reacción pueden incluir, pero no están limitados a, sulfato de magnesio. La cantidad de reactivo deshidratante puede variar ampliamente de acuerdo con la estequiometría de la reacción de deshidratación.

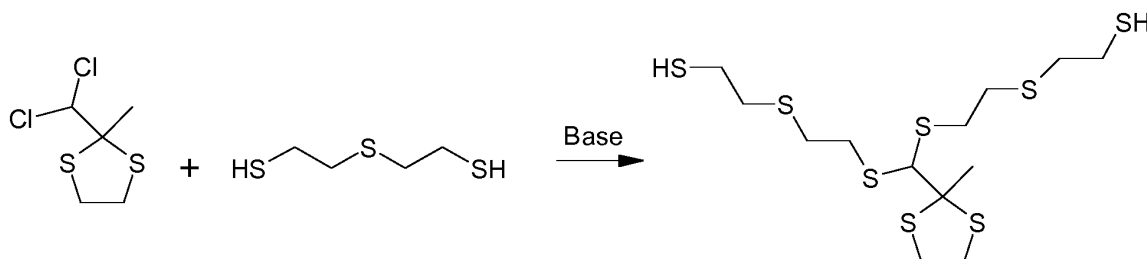
En una realización no limitante, se puede preparar un politiol de la presente invención que contiene sulfuro haciendo reaccionar 1,1-dicloroacetona con 1,2-etanoditiol para producir 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano, como se muestra a continuación.



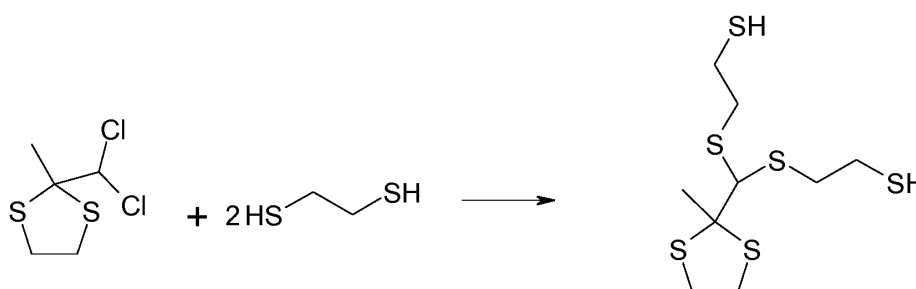
En otra realización no limitante, la 1,1-dicloroacetona se puede hacer reaccionar con 1,3-propanoditiol para producir un 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano, como se muestra a continuación.



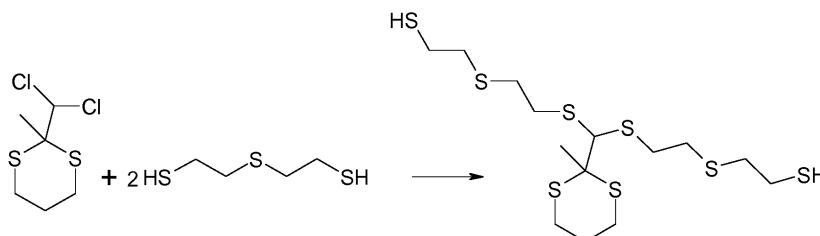
En otra realización no limitante, el 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano se puede hacer reaccionar con sulfuro de dimercaptoetilo para producir un derivado de dimercapto-1,3-ditiolano de la presente invención, como se muestra a continuación.



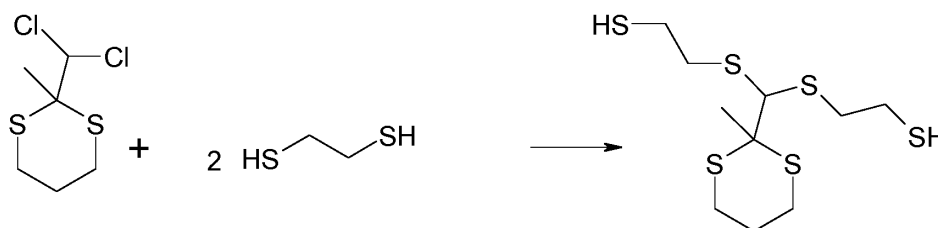
En otra realización no limitante, el 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano se puede hacer reaccionar con 1,2-etanoditiol para producir un derivado de dimercapto-1,3-ditiolano de la presente invención, como se muestra a continuación.



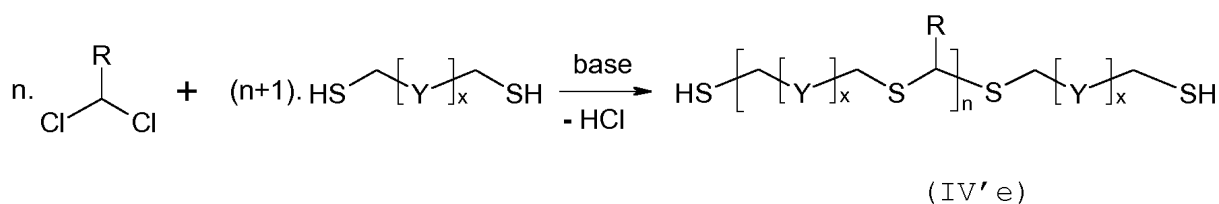
En otra realización no limitante, el 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano se puede hacer reaccionar con sulfuro de dimercaptoetilo para producir un derivado de dimercapto-1,3-ditiano de la presente invención como se muestra a continuación.



En otra realización no limitante, el 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano se puede hacer reaccionar con 1,2-etanoditiol para producir un derivado de dimercapto-1,3-ditiano de la presente invención como se muestra a continuación.



En otra realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención puede incluir al menos un politiol oligomérico preparado por reacción de un derivado asimétrico de dicloro con un polimercaptoalquilsulfuro como sigue.



en la que R puede representar CH₃, CH₃CO, alquilo C₁ a C₁₀, cicloalquilo, arilalquilo, o alquilo-CO; Y puede representar alquilo C₁ a C₁₀, cicloalquilo, arilo C₆ a C₁₄, (CH₂)_p(S)_m(CH₂)_q, (CH₂)_p(Se)_m(CH₂)_q, (CH₂)_p(Te)_m(CH₂)_q en las que m puede ser un número entero de 1 a 5 y, p y q pueden ser cada uno un número entero de 1 a 10; n puede ser un número entero de 1 a 20; y x puede ser un número entero de 0 a 10.

5 En una realización no limitante adicional, un ditiol oligomérico de politioéter se puede preparar haciendo reaccionar dicloroacetona asimétrica con polimercaptoalquilsulfuro, en presencia de una base. Ejemplos no limitantes de polimercaptoalquilsulfuros apropiados para su uso en esta reacción pueden incluir, pero no están limitados a, aquellos materiales representados por la fórmula general 2 como se ha citado anteriormente. Las bases adecuadas para su uso en esta reacción pueden incluir las citadas anteriormente en la presente memoria.

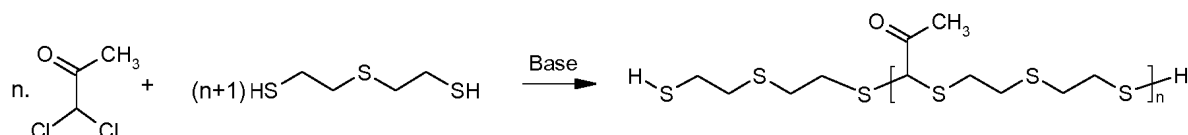
Otros ejemplos no limitantes de polimercaptoalquilsulfuros apropiados para su uso en la presente invención pueden incluir polimercaptoalquilsulfuros ramificados. En una realización no limitante, el polimercaptoalquilsulfuro puede ser dimercaptoetilsulfuro.

15 En una realización no limitante, la reacción del derivado asimétrico de di-cloro con el polimercaptoalquilsulfuro se puede llevar a cabo en presencia de una base. Ejemplos no limitantes de bases adecuadas pueden incluir las citadas anteriormente en la presente memoria.

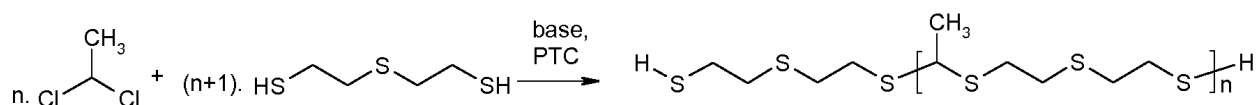
20 En otra realización no limitante, la reacción de un derivado asimétrico de dicloro con un polimercaptoalquilsulfuro se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores de transferencia de fase adecuados para su uso en la presente invención son conocidos y variados. Ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no están limitados a, sales de tetraalquilamonio y sales de tetraalquilfosfonio. En una realización no limitante adicional, esta reacción se puede llevar a cabo en presencia de bromuro de tetrabutilfosfonio como catalizador de transferencia de fase. La cantidad de catalizador de transferencia de fase puede variar ampliamente. En una realización no limitante, la cantidad de catalizador de transferencia de fase puede ser del 0 al 50 por ciento equivalente, o del 0 al 10 por ciento equivalente, o del 0 al 5 por ciento equivalente, a los reactivos de polimercaptoalquilsulfuro.

30 En otra realización no limitante, la preparación del ditiol oligomérico de politioéter puede incluir el uso de disolvente. Ejemplos no limitantes de disolventes adecuados pueden incluir los citados anteriormente en la presente memoria.

35 En una realización no limitante, se pueden hacer reaccionar "n" moles de 1,1-dicloroacetona con "n + 1" moles de polimercaptoetilsulfuro en la que n puede representar un número entero de 1 a 20, para producir un ditiol oligomérico de politioéter tal como sigue.

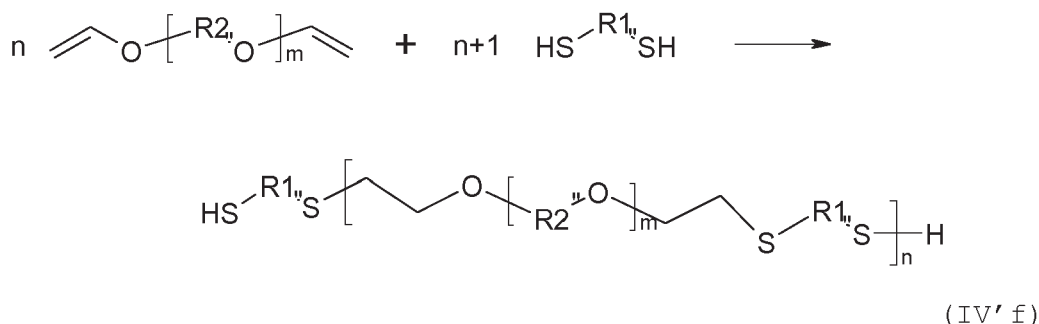


40 En una realización no limitante adicional, se puede preparar un ditiol oligomérico de politioéter de la presente invención introduciendo "n" moles de 1,1-dicloroetano junto con "n + 1" moles de polimercaptoetilsulfuro como sigue,



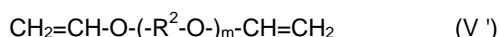
45 en la que n puede representar un número entero de 1 a 20.

En una realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención puede incluir al menos un politiol oligomérico representado por la siguiente fórmula estructural y preparado por el siguiente método



en las que n puede ser un número entero de 1 a 20; R₁ puede ser un grupo n-alquileo C₂ a C₆, un grupo alquileo ramificado C₃ a C₆, que tiene uno o más grupos colgantes que pueden incluir, pero no están limitados a grupos hidroxilo, grupos alquilo tales como grupos metilo o etilo; grupos alcoxi, o cicloalquileo C₆ a C₈; R₂ puede ser n-alquileo C₂ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈ o un grupo alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀ o -[(CH₂)_p-O]_q-(CH₂)_r, y m puede ser un número racional de 0 a 10, p puede ser independientemente un número entero de 2 a 6, q puede ser independientemente un número entero de 1 a 5, y r puede ser independientemente un número entero de 2 a 10.

Varios métodos de preparación del politiol de fórmula (IV' f) se describen en detalle en la Patente de EE.UU. 6.509.418B1, Columna 4, línea 52 hasta la columna 8, línea 25. En general, el politiol de fórmula (IV' f) se puede preparar haciendo reaccionar reactivos que comprenden uno o más monómeros de éter de polivinilo, y uno o más materiales de politiol. Monómeros de polivinil éter útiles pueden incluir, pero no están limitados a éteres de divinilo representados por la fórmula estructural (V'):



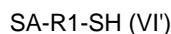
en la que R₂ puede ser n-alquileo C₂ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈ o un grupo alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀ o -[(CH₂)_p-O]_q-(CH₂)_r, y m puede ser un número racional de 0 a 10, p puede ser independientemente un número entero de 2 a 6, q puede ser independientemente un número entero de 1 a 5, y r puede ser independientemente un número entero de 2 a 10.

En una realización no limitante, m puede ser cero (0).

Ejemplos no limitantes de monómeros de éteres de polivinilo adecuados para su uso pueden incluir monómeros de divinil éter, tales como, pero no limitados a, divinil éter de etilenglicol, divinil éter de dietilenglicol y diviniléter de butanodiol.

En realizaciones alternativas no limitantes, el monómero de polivinil éter puede incluir del 20 a menos del 50 por ciento molar de los reactivos usados para preparar el politiol, o del 30 a menos del 50 por ciento molar.

El éter de divinilo de la fórmula (V') se puede hacer reaccionar con un politiol tal como, pero no está limitado a un ditiol que tiene la fórmula (VI'):



en la que R₁ puede ser un grupo n-alquileo C₂ a C₆; un grupo alquileo ramificado C₃ a C₆, que tiene uno o más grupos colgantes que pueden incluir pero no están limitados a, grupos hidroxilo, grupos alquilo tales como grupos metilo o etilo; grupos alcoxi, o cicloalquileo C₆ a C₈.

Ejemplos no limitantes de politioles adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercapto, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, tetraquis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetraquis-(2-mercptoacetato) de pentaeritritol, tris-(2-mercptoacetato) de trimetilolpropano y mezclas de los mismos. En una realización no limitante, el politiol de fórmula (VI') puede ser dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

En realizaciones alternativas no limitantes, el material de politiol puede tener un peso molecular promedio en número de al menos 90 g/mol, o inferior o igual a 1000 gramos/mol, o de 90 a 500 gramos/mol.

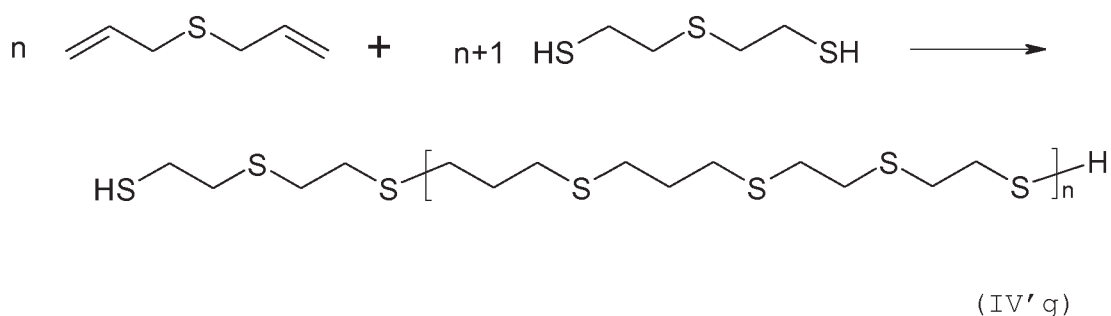
En otra realización no limitante, la relación estequiométrica de materiales de politiol a divinil éter puede ser inferior a un equivalente de polivinil éter a un equivalente de poli (tiol).

En una realización no limitante, los reactivos pueden incluir además uno o más catalizadores de radicales libres. Ejemplos no limitantes de catalizadores de radicales libres adecuados pueden incluir compuestos azo, tales como compuestos de azobis-nitrilo tales como, pero no limitados a, azo (bis) isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como, pero no limitados a, peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; peróxidos inorgánicos y generadores de radicales libres similares.

5

En realizaciones alternativas no limitantes, la reacción se puede efectuar por irradiación con luz ultravioleta, bien con o sin un resto fotoiniciador catiónico.

10 En una realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención puede incluir un material que tiene la siguiente fórmula estructural preparada por la siguiente reacción:



15 en las que n puede ser un número entero de 1 a 20.

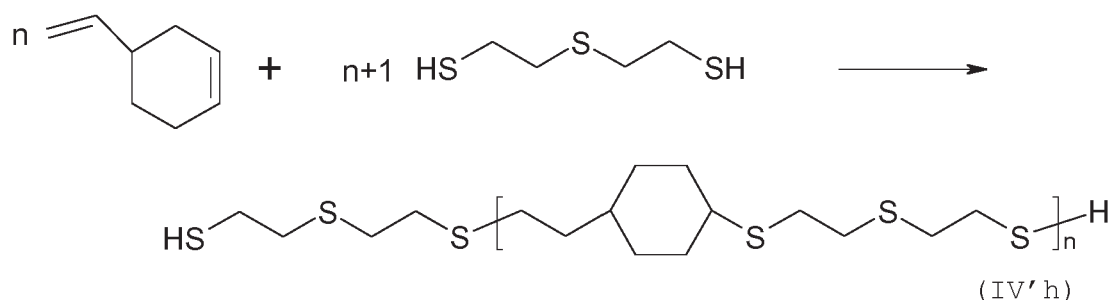
Varios métodos de preparación del politiol de la fórmula (IV' g) se describen en detalle en el documento WO 03/042270, página 2, línea 16 a página 10, línea 7. En una realización no limitante, el politiol puede incluir un prepolímero que tiene un peso molecular promedio en número que varía de 100 a 3000 gramos/mol, el prepolímero que está libre de enlaces disulfuro (-S-S-) y se puede preparar por polimerización ultravioleta (UV) catalizada por radicales libres en presencia de un fotoiniciador adecuado. Los fotoiniciadores adecuados para su uso pueden variar ampliamente e incluyen los conocidos en la técnica. La cantidad de fotoiniciador utilizada puede variar ampliamente y puede incluir las cantidades habituales conocidas por los expertos en la materia. En una realización no limitante, la 1-hidrox ciclohexilfenilcetona (Irgacure 184) se puede utilizar en una cantidad del 0,05 % al 0,10 % en peso, basado en el peso total de los monómeros polimerizables presentes en la mezcla.

20

25

En una realización no limitante, el politiol de la fórmula (IV' g) se puede preparar haciendo reaccionar "n" moles de sulfuro de alilo y "n + 1" moles de dimercaptodietilsulfuro como se muestra anteriormente.

30 En una realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención puede incluir un material representado por la siguiente fórmula estructural y preparado por la siguiente reacción:



35 en las que n puede ser un número entero de 1 a 20.

Varios métodos para preparar el politiol de fórmula (IV' h) se describen en detalle en el documento WO/01/66623A1, de la página 3, línea 19 a la página 6, línea 11. En general, este politiol se puede preparar por reacción de un tiol tal como un ditiol, y un dieno alifático no conjugado que contiene un anillo, en presencia de un catalizador. Ejemplos no limitantes de tioles adecuados para su uso en la reacción pueden incluir, pero no están limitados a, alquilen-tioles inferiores tales como etanoditiol, vinilciclohexilditiol, dicitlopentadienoditiol, dipenteno dimercaptano y hexanoditiol; aril tioles tales como benceno ditiol; ésteres de poliol de ácido tioglicólico y ácido tiopropiónico.

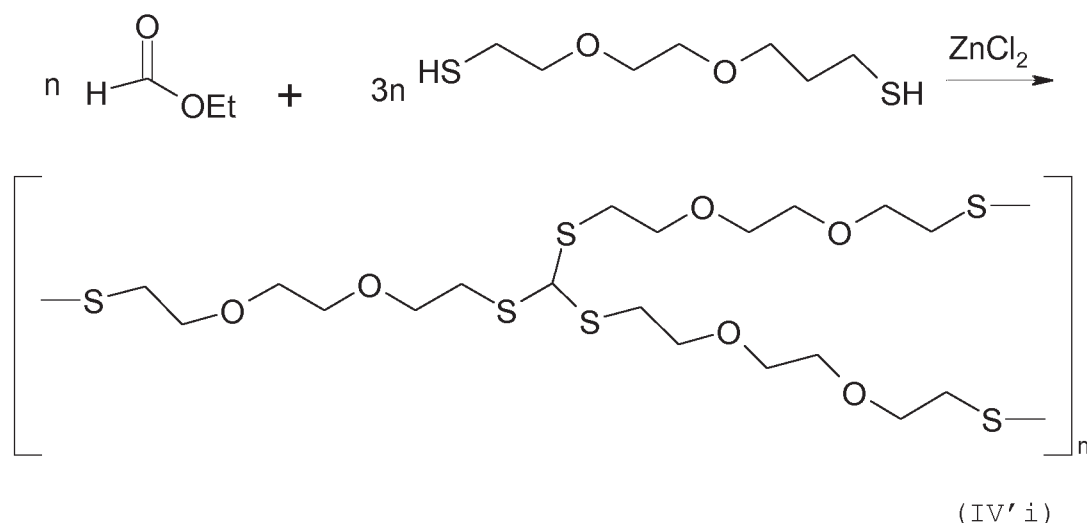
40

Ejemplos no limitantes de ciclodienos adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, vinilciclohexeno, dipenteno, dicitopentadieno, ciclododecadieno, ciclooctadieno, 2-ciclopenten-1-il-éter, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno.

5 Ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados para la reacción pueden incluir iniciadores de radicales libres azo o peróxido tales como el azobisalquilenonitrilo disponible en el mercado en DuPont bajo el nombre comercial VAZO™.

10 En otra realización no limitante, el dimercaptoetilsulfuro se puede hacer reaccionar con 4-vinil-1-ciclohexeno, como se muestra anteriormente, con catalizador VAZO-52.

En otra realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención puede incluir un material representado por la siguiente fórmula estructural y reacción:



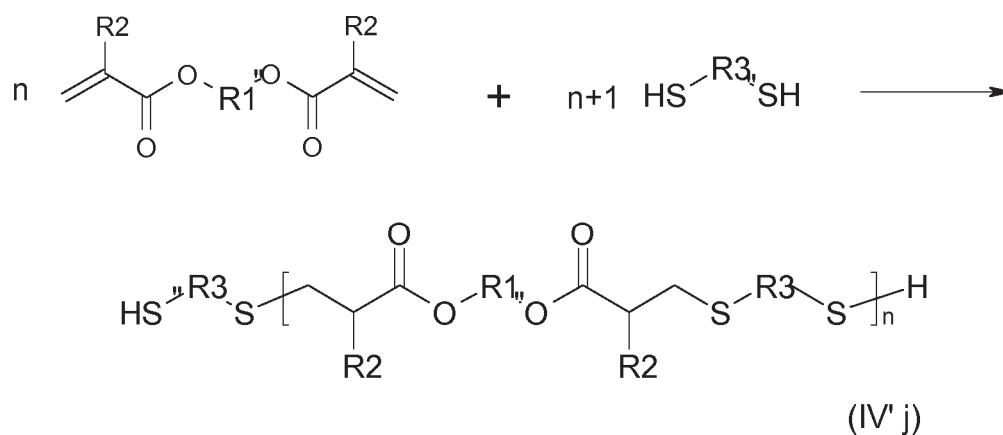
15

en las que n puede ser un número entero de 1 a 20.

20 Se describen en detalle diversos métodos de preparación del politiol de la fórmula (IV' i) en la Patente de EE.UU. 5.225.472, de la columna 2, línea 8 a la columna 5, línea 8.

En una realización no limitante, el 1,8-dimercapto-3,6-dioxaooctano (DMDO) se puede hacer reaccionar con formiato de etilo, como se muestra anteriormente, en presencia de cloruro de cinc anhidro.

25 En una realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención puede incluir un material representado por la siguiente fórmula estructural y esquema de reacción:



30 en la que R1 puede ser n-alquileo C₁ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arilo C₆ a C₈, alquilarilo C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces

éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos, $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(-CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que X puede ser O o S, p puede ser un número entero de 2 a 6, q puede ser un número entero de 1 a 5, r puede ser un número entero de 0 a 10; R2 puede ser hidrógeno o metilo; y R3 puede ser n-alquileo C₁ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arilo C₆ a C₈, alquilarilo C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o

5 enlaces tioéster o enlaces éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos, $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(-CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que X puede ser O o S, p puede ser un número entero de 2 a 6, q puede ser un número entero de 1 a 5, r puede ser un número entero de 0 a 10.

En general, el politiol de estructura (IV' j) se puede preparar por reacción de monómero de di-(met)acrilato y uno o

10 más poliotoles. Los ejemplos no limitantes de adecuado monómeros de di-(met)acrilato pueden variar ampliamente y pueden incluir los conocidos en la técnica, tales como, pero no limitados a etilenglicol di-(met)acrilato, 1,3-butilenglicol di-(met)acrilato, 1,4-butanodiol di-(met)acrilato, 2,3-dimetilpropano 1,3-di-(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di-(met)acrilato, propilenglicol di-(met)acrilato, dipropilenglicol di-(met)acrilato, tripropilenglicol di-(met)acrilato, tetrapropilenglicol di-(met)acrilato, hexanodiol di-(met)acrilato etoxilado, hexanodiol di-(met)acrilato propoxilado,

15 neopentilglicol di-(met)acrilato, neopentilglicol di-(met)acrilato alcoxilado, hexilenglicol di-(met)acrilato, dietilenglicol di-(met)acrilato, polietilenglicol di-(met)acrilato, polibutadieno di-(met)acrilato, tiodietilenglicol di-(met)acrilato, trimetilenglicol di-(met)acrilato, trietilenglicol di-(met)acrilato, hexanodiol di-(met)acrilato alcoxilado, neopentilglicol di-(met)acrilato alcoxilado, pentanodiol di-(met)acrilato, ciclohexano dimetanol di-(met)acrilato, bis-fenol A di-(met)acrilato etoxilado.

Los ejemplos no limitantes de poliotoles adecuados para su uso en la preparación del politiol de estructura (IV' j) pueden variar ampliamente y pueden incluir los conocidos en la técnica, tales como, pero no limitados a, 1,2-etanoditiole, 1,2-propanoditiole, 1,3-propanoditiole, 1,3-butanoditiole, 1,4-butanoditiole, 2,3-butanoditiole, 1,3-pentanoditiole, 1,5-pentanoditiole, 1,6-hexanoditiole, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexiditiole (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro (DMDS), dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 3,6-dioxa-1,8-octanoditiole, 2-mercaptoetil éter, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano (DMMD), (2-mercaptoacetato) de etilenglicol, di-(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, 4-terc-butil-1,2-bencenoditiole, benceno ditiol, 4,4'-tiodibencenotiole, tetraquis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetraquis-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris-(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, y

20 mezclas de los mismos

En una realización no limitante, el di-(met)acrilato usado para preparar el politiol de fórmula (IV' j) puede ser di-(met)acrilato de etilenglicol.

En otra realización no limitante, el politiol utilizado para preparar el politiol de fórmula (IV' j) puede ser dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

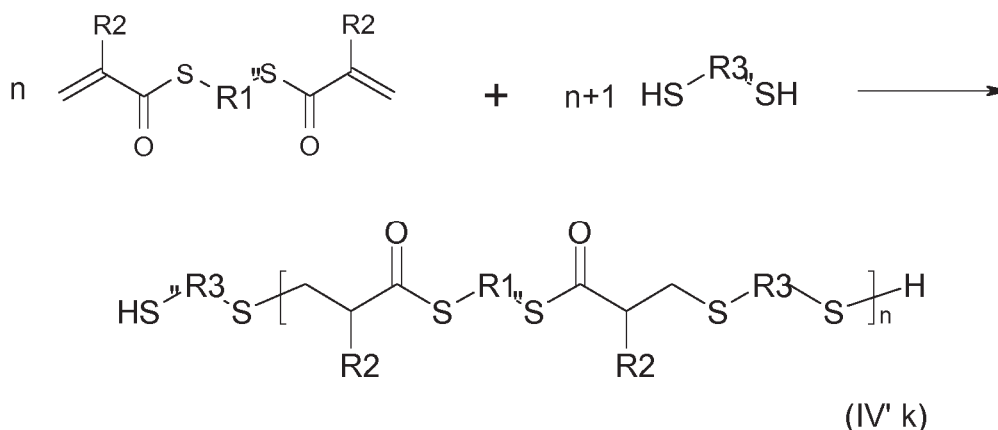
En una realización no limitante, la reacción para producir el politiol de fórmula (IV' j) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador básico. Los catalizadores básicos adecuados para su uso en esta reacción pueden variar ampliamente y se pueden seleccionar entre los conocidos en la técnica. Ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no están limitados a, bases de amina terciarias tales como 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU) y N,N-dimetilbencilamina. La cantidad de catalizador básico utilizada puede variar ampliamente. En una realización no limitante, el catalizador básico puede estar presente en una cantidad del 0,001 al 5,0 % en peso de la mezcla de

40 reacción.

Sin pretender estar ligados a ninguna teoría en particular, se cree que a medida que se hace reaccionar la mezcla de politiol, monómero de di-(met)acrilato y catalizador básico, los dobles enlaces se pueden consumir al menos parcialmente por reacción con los grupos SH del politiol. En una realización no limitante, la mezcla se puede hacer reaccionar durante un periodo de tiempo tal que los dobles enlaces se consumen esencialmente y se consiga un valor teórico deseado para el contenido de SH. En una realización no limitante, la mezcla se puede hacer reaccionar durante un periodo de tiempo de 1 hora a 5 días. En otra realización no limitante, la mezcla se puede hacer reaccionar a una temperatura de 20 °C a 100 °C. En otra realización no limitante, la mezcla se puede hacer reaccionar hasta que se alcance un valor teórico para el contenido de SH del 0,5 % al 20 %.

El peso molecular promedio en número (M_n) del oligómero de politiol resultante puede variar ampliamente. En una realización no limitante, el peso molecular promedio en número (M_n) del oligómero de politiol se puede determinar por la estequiometría de la reacción. En realizaciones alternativas no limitantes, el M_n del oligómero de politiol puede ser de al menos 400 g/mol, o inferior a o igual a 5000 g/mol, o de 1000 a 3000 g/mol.

En una realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención puede incluir un material representado por la siguiente fórmula estructural y esquema de reacción:



en la que R1 y R3 Pueden ser cada uno independientemente n-alquileo C₁ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arilo C₆ a C₈, alquilarilo C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos, -(CH₂)_p-X-(-CH₂)_r-, en la que X puede ser O o S, p puede ser un número entero de 2 a 6, q puede ser un número entero de 1 a 5, r puede ser un número entero de 0 a 10; R2 puede ser hidrógeno o metilo.

En general, el politiol de estructura (IV' k) se puede preparar haciendo reaccionar monómero de politio(met)acrilato y uno o más politioles. Ejemplos no limitantes de monómeros de politio(met)acrilato adecuados pueden variar ampliamente y pueden incluir los conocidos en la técnica, tales como, pero no limitados a, el di-(met)acrilato de 1,2-etanoditiol incluyendo oligómeros de los mismos, el di-(met)acrilato de dimercaptodietilo (es decir, el di-(met)acrilato de 2,2'-tioetanoditiol), incluyendo sus oligómeros, el di-(met)acrilato de 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol incluyendo sus oligómeros, el di-(met)acrilato de 2-mercaptoetil éter, incluyendo sus oligómeros, el di-(met)acrilato de 4,4'-tiodibenzenotiol y mezclas de los mismos.

El monómero de politio(met)acrilato se puede preparar a partir de politiol empleando métodos conocidos por los expertos en la materia, incluyendo pero sin limitación los métodos descritos en US 4.810.812, US 6.342.571; y el documento WO 03/011925. Ejemplos no limitantes de materiales de politiol adecuados para su uso en la preparación del politiol de estructura (IV' k) pueden incluir una amplia variedad de politioles conocidos en la técnica, tales como, pero no limitados a, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol, 2-mercaptoetil éter, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano (DMMD), di-(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, di-(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, 4-terc-butil-1,2-benzenoditiol, benceno ditiol, 4,4'-tiodibencenotiol, tetraquis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetraquis-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris-(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, y mezclas de los mismos

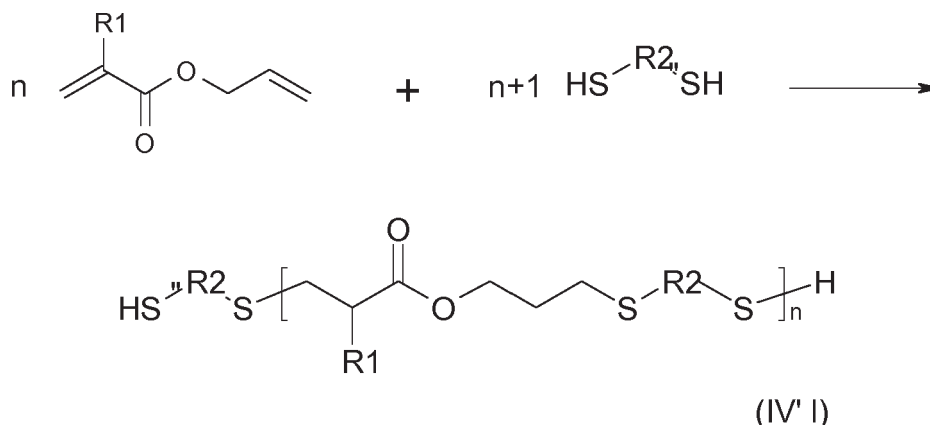
En una realización no limitante, el politio(met)acrilato usado para preparar el politiol de fórmula (IV' k) puede ser el di-(met)acrilato de dimercaptodietilsulfuro, es decir, dimetacrilato de 2,2'-tiodietanotiol. En otra realización no limitante, el politiol utilizado para preparar el politiol de fórmula (IV' k) puede ser dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

En una realización no limitante, esta reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador básico. Ejemplos no limitantes de catalizadores básicos adecuados para su uso pueden variar ampliamente y se pueden seleccionar entre los conocidos en la técnica. Ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no están limitados a, bases de amina terciarias tales como 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU) y N,N-dimetilbencilamina.

La cantidad de catalizador básico utilizada puede variar ampliamente. En una realización no limitante, el catalizador básico puede estar presente en una cantidad del 0,001 al 5,0 % en peso de la mezcla de reacción. En una realización no limitante, la mezcla se puede hacer reaccionar durante un periodo de tiempo de 1 hora a 5 días. En otra realización no limitante, la mezcla se puede hacer reaccionar a una temperatura de 20 °C a 100 °C. En una realización no limitante adicional, la mezcla se puede calentar hasta que se consiga un valor teórico para el contenido de SH del 0,5 % al 20 %.

El peso molecular promedio en número (M_n) del oligómero de politiol resultante puede variar ampliamente. En una realización no limitante, el peso molecular promedio en número (M_n) del oligómero de politiol se puede determinar por la estequiometría de la reacción. En realizaciones alternativas no limitantes, el M_n del oligómero de politiol puede ser de al menos 400 g/mol, o inferior a o igual a 5000 g/mol, o de 1000 a 3000 g/mol.

En una realización no limitante, el politiol para su uso en la presente invención puede incluir un material representado por la siguiente fórmula estructural y reacción:



5 en las que R₁ puede ser hidrógeno o metilo, y R₂ puede ser n-alquileo C₁ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arilo C₆ a C₈, alquilarilo C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces éster o combinaciones de los mismos, o -(CH₂)_p-X_q-(-CH₂)_r-, en la que X puede ser O o S, p puede ser un número entero de 2 a 6, q puede ser un número entero de 1 a 5, r puede ser un número entero de 0 a 10.

En general, el politiol de estructura (IV' 1) se puede preparar mediante la reacción de alil (met)acrilato, y uno o más politioles. Ejemplos no limitantes de politioles adecuados para su uso en la preparación del politiol de estructura (IV' 1) pueden incluir una amplia variedad de politioles conocidos tales como, pero no limitados a 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol, 2-mercaptoetil éter, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano, di-(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, di-(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, 4-terc-butil-1,2-bencenoditiol, benceno ditiol, 4,4'-tiodibencenotiol, tetraquis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetraquis-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris-(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, y mezclas de los mismos.

En una realización no limitante, el politiol utilizado para preparar el politiol de fórmula (IV'1) puede ser dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

En una realización no limitante, los dobles enlaces (met)acrílicos de alil (met)acrilato se pueden hacer reaccionar primero con politiol en presencia de un catalizador básico. Ejemplos no limitantes de catalizadores básicos adecuados pueden variar ampliamente y se pueden seleccionar entre los conocidos en la técnica. Ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no están limitados a, bases de amina terciarias tales como 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU) y N,N-dimetilbencilamina. La cantidad de catalizador básico utilizada puede variar ampliamente. En una realización no limitante, el catalizador básico puede estar presente en una cantidad del 0,001 al 5,0 % en peso de la mezcla de reacción. En una realización no limitante, la mezcla se puede hacer reaccionar durante un periodo de tiempo de 1 hora a 5 días. En otra realización no limitante, la mezcla se puede hacer reaccionar a una temperatura de 20 °C a 100 °C. En otra realización no limitante, después de la reacción de los grupos SH del politiol con esencialmente todos los dobles enlaces de (met)acrilato disponibles del alil (met)acrilato, los dobles enlaces de alilo se pueden hacer reaccionar entonces con los grupos SH restantes en presencia de iniciador de radicales. No pretendiendo estar limitado por ninguna teoría en particular, se cree que a medida que se calienta la mezcla, los dobles enlaces de alilo se pueden consumir al menos parcialmente por reacción con los grupos SH restantes. Ejemplos no limitantes de iniciadores de radicales adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, iniciadores de radicales libres de tipo azo o peróxido tales como azobisalquilenonitrilos. En una realización no limitante, el iniciador de radicales libres puede ser azobisalquilenonitrilo que está disponible en el mercado en DuPont bajo el nombre comercial VAZO™. En realizaciones alternativas no limitantes, se pueden usar los catalizadores VAZO-52, VAZO-64, VAZO-67, o VAZO-88 como iniciadores de radicales.

En una realización no limitante, la mezcla se puede calentar durante un periodo de tiempo tal que los dobles enlaces se consuman esencialmente y se consiga un valor teórico deseado para el contenido de SH. En una realización no limitante, la mezcla se puede calentar durante un periodo de tiempo de 1 hora a 5 días. En otra realización no limitante, la mezcla se puede calentar a una temperatura de 40 °C a 100 °C. En una realización no limitante ante

adicional, la mezcla se puede calentar hasta que se consiga un valor teórico para el contenido de SH del 0,5 % al 20 %.

5 El peso molecular promedio en número (M_n) del oligómero de politiol resultante puede variar ampliamente. En una realización no limitante, el peso molecular promedio en número (M_n) del oligómero de politiol se puede determinar por la estequiometría de la reacción. En realizaciones alternativas no limitantes, el M_n del oligómero de politiol puede ser de al menos 400 g/mol, o inferior a o igual a 5000 g/mol, o de 1000 a 3000 g/mol.

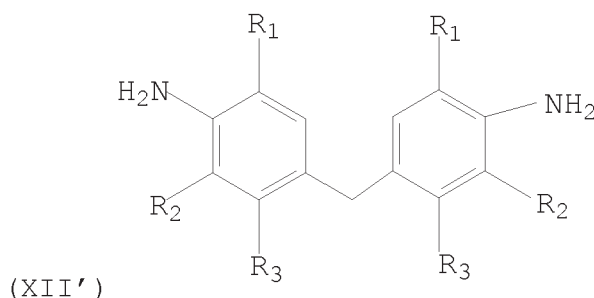
10 Los ejemplos no limitantes de materiales adecuados que tienen tanto grupos hidroxilo como tiol pueden incluir, pero no están limitados a 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1,2-propanodiol, bis-(2-mercaptoacetato) de glicerina, bis-(3-mercaptopropionato) de glicerina, 1-hidroxi-4-mercaptociclohexano, 2,4-dimercaptofenol, 2-mercaptohidroquinona, 4-mercaptofenol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercapto-1-propanol, 1,2-dimercapto-1,3-butanodiol, bis-(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, bis-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, mono-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, bis-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, mono-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, bis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, hidroximetil-tris-(mercaptoetiltiometil)-metano, 1-hidroxietiltio-3-mercaptoetiltiobenceno, 4-hidroxi-4'-mercaptodifenilsulfona, mono-(3-mercaptopropionato) de dihidroxietilsulfuro e hidroxietiltiometil-tris-(mercaptoetiltio)metano.

20 En una realización no limitante de la presente invención, el policianato y el material que contiene hidrógeno activo se pueden hacer reaccionar para formar un prepolímero de poliuretano, y el prepolímero de poliuretano se puede hacer reaccionar con un agente de curado que contiene amina. En otra realización no limitante, el material que contiene hidrógeno activo puede incluir al menos un material seleccionado entre poliol, politiol y oligómero de politiol. En otra realización no limitante adicional, el prepolímero de poliuretano se puede hacer reaccionar con un agente de curado de amina y un material que contiene hidrógeno activo, en el que dicho material que contiene hidrógeno activo puede incluir al menos un material seleccionado entre poliol, politiol y oligómero de politiol. En otra realización no limitante, el policianato, el material que contiene hidrógeno activo y el agente de curado que contiene amina se pueden hacer reaccionar juntos en un proceso en "un solo reactor". En una realización adicional no limitante, el material que contiene hidrógeno activo puede incluir al menos un material seleccionado entre politiol y oligómero de politiol.

30 Los agentes de curado que contienen amina para su uso en la presente invención son numerosos y muy variados. Ejemplos no limitantes de agentes de curado que contienen amina adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y mezclas de las mismas. En realizaciones alternativas no limitantes, el agente de curado que contiene amina puede ser una poliamina que tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados independientemente entre amina primaria (-NH₂), amina secundaria (-NH-) y combinaciones de las mismas. En otra realización no limitante, el agente de curado que contiene amina puede tener al menos dos grupos amino primarios. En otra realización no limitante, el agente de curado que contiene amina puede comprender una mezcla de una poliamina y al menos un material seleccionado entre un politiol y un poliol. Ejemplos no limitantes de polioles y polioles adecuados incluyen los citados anteriormente en la presente memoria. En otra realización no limitante más, el agente de curado que contiene amina puede ser un agente de curado que contiene amina que contiene azufre. Un ejemplo no limitante de un agente de curado que contiene amina que contiene azufre puede incluir Ethacure 300 que está disponible en el mercado en Albemarle Corporation.

45 En una realización en la que es deseable producir un poliureauretano de baja coloración, el agente de curado de amina se puede seleccionar de manera que tenga un color relativamente bajo y/o se pueda fabricar y/o almacenar de manera que se evite que la amina desarrolle color (por ejemplo, amarillee).

50 Los agentes de curado que contienen amina adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir, pero no están limitados a, materiales que tienen la siguiente fórmula química:



en la que R₁ y R₂ cada uno se puede seleccionar independientemente entre metilo, etilo, propilo, e isopropilo, y R₃ se puede seleccionar entre hidrógeno y cloro. Ejemplos no limitantes de agentes de curado que contienen amina

para su uso en la presente invención incluyen los siguientes compuestos, fabricados por Lonza Ltd. (Basilea, Suiza):

LONZACURE® M-DIPA: $R_1 = C_3H_7$; $R_2 = C_3H_7$; $R_3 = H$

LONZACURE® M-DMA: $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = H$

5 LONZACURE® M-MEA: $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_2H_5$; $R_3 = H$

LONZACURE® M-DEA: $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = C_2H_5$; $R_3 = H$

LONZACURE® M-MIPA: $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_3H_7$; $R_3 = H$

LONZACURE® M-CDEA: $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = C_2H_5$; $R_3 = Cl$

10 en las que R_1 , R_2 y R_3 corresponden a la fórmula química anteriormente mencionada.

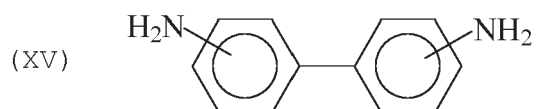
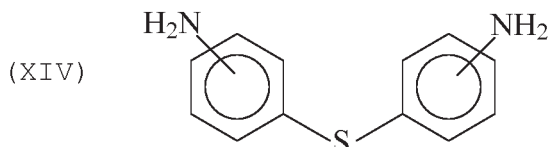
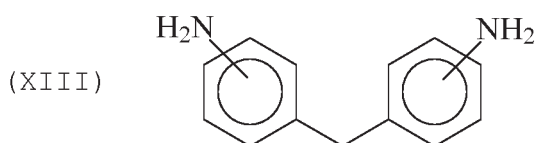
En una realización no limitante, el agente de curado que contiene amina puede incluir, pero no está limitado a, un agente de curado de diamina tal como 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina), (Lonzacure® M-CDEA), que está disponible en los Estados Unidos en Air Products and Chemical, Inc. (Allentown, PA). En realizaciones alternativas no limitantes, el agente de curado que contiene amina para su uso en la presente invención puede incluir 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno y sus mezclas (colectivamente "dietiltoluendiamina" o "DETDA"), que está disponible en el mercado en Albemarle Corporation bajo el nombre comercial Ethacure 100; dimetiltoluenodiamina (DMTDA), que está disponible en el mercado en Albemarle Corporation bajo el nombre comercial Ethacure 300; 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina) que está disponible en el mercado en Kingyorker Chemicals bajo el nombre comercial MOCA. La DETDA puede ser un líquido a temperatura ambiente con una viscosidad de 156 cPs a 25 °C. La DETDA puede ser iso mérica, constituyendo el intervalo de isómeros 2,4 del 75 al 81 por ciento mientras que el intervalo de isómeros 2,6 puede ser del 18 al 24 por ciento.

En una realización no limitante, en la presente invención se puede usar la versión estabilizada en color de Ethacure 100 (es decir, formulación que contiene un aditivo para reducir el color amarillo), que está disponible bajo el nombre de Ethacure 100S.

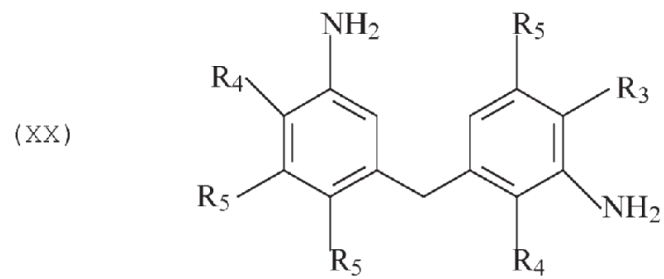
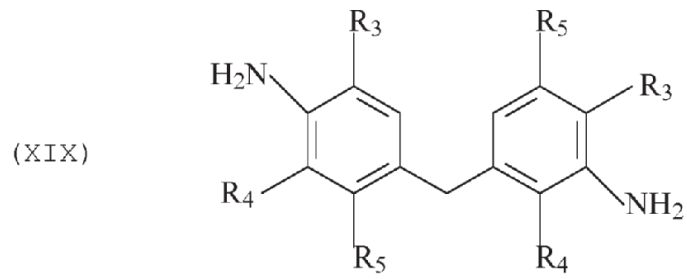
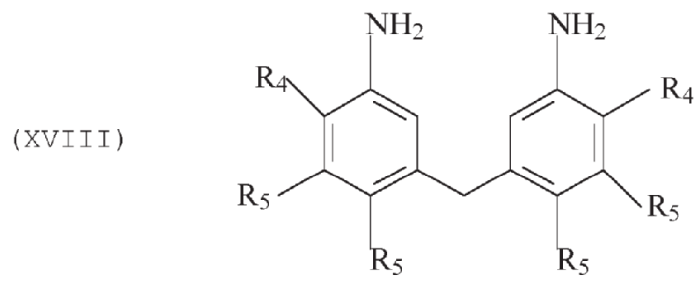
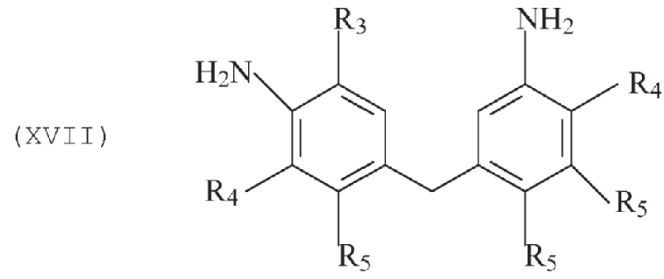
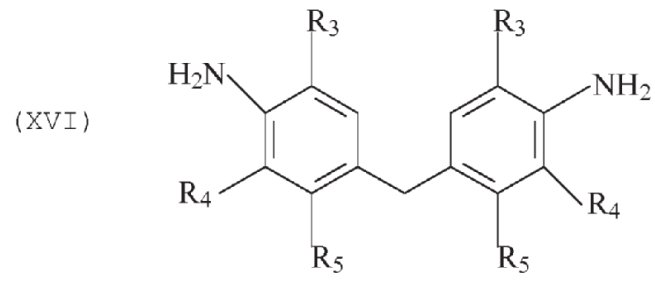
En una realización no limitante, el agente de curado que contiene amina puede actuar como catalizador en la reacción de polimerización y puede incorporarse en el polimerizado resultante.

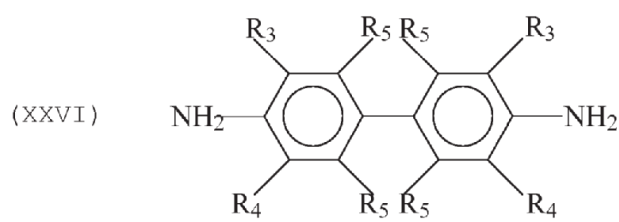
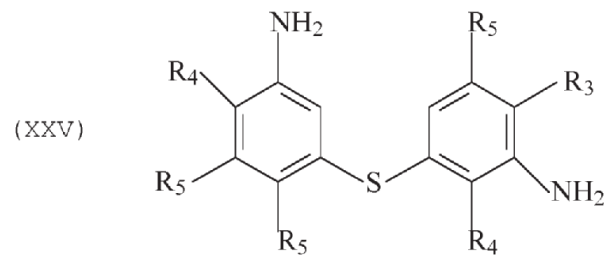
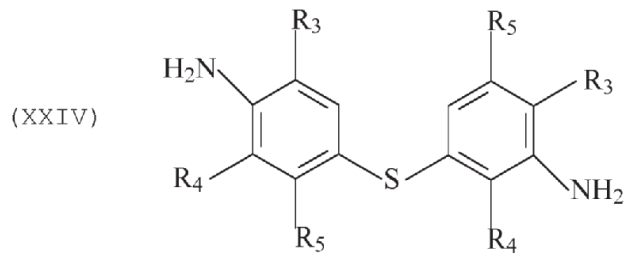
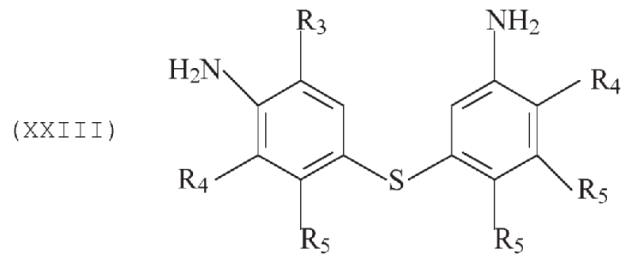
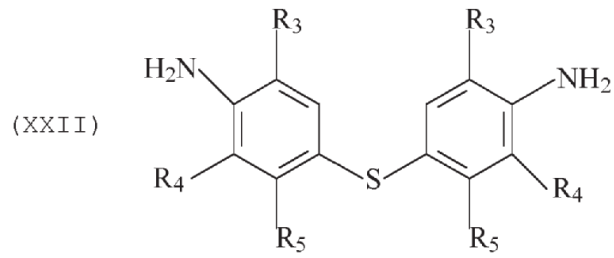
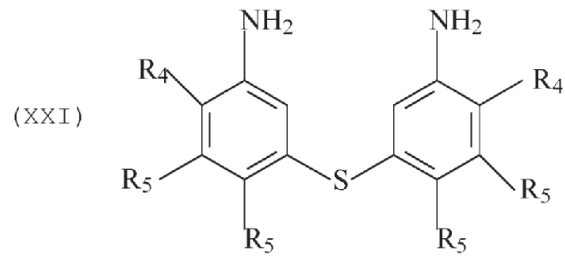
30 Ejemplos no limitantes del agente de curado que contiene amina pueden incluir etilenaminas. Etilenaminas adecuadas pueden incluir pero no están limitadas a etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina sustituida, piperidina, piperidina sustituida, dietilendiamina (DEDA), y 2-amino-1-etilpiperazina. En realizaciones alternativas no limitantes, el agente de curado que contiene amina se puede seleccionar entre uno o más isómeros de dialquil C_1 - C_3 toluendiamina, tales como, pero no limitados a 3,5-dimetil-2,4-toluendiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluendiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluendiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluendiamina, y sus mezclas. En realizaciones alternativas no limitantes, el agente de curado que contiene amina puede ser metilendianilina o di-(para-aminobenzoato) de trimetilenglicol.

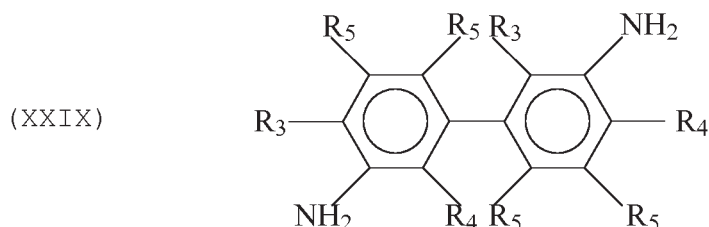
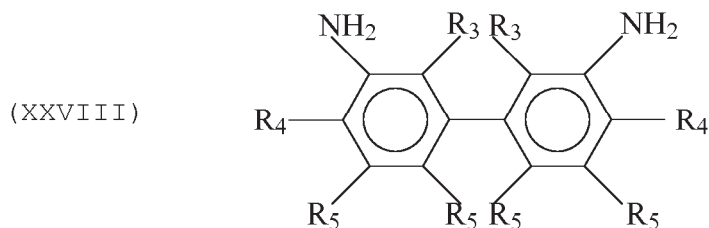
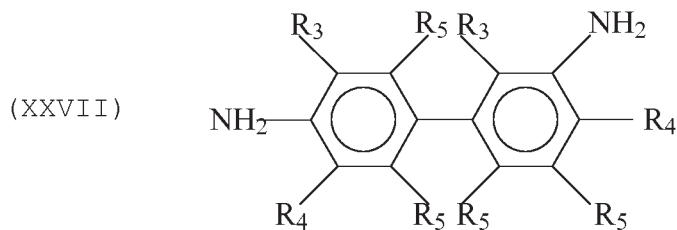
40 En realizaciones alternativas no limitantes de la presente invención, el agente de curado que contiene amina puede incluir una de las siguientes estructuras generales:



45 En otras realizaciones alternativas no limitantes, el agente de curado que contiene amina puede incluir una o más metileno-bis-anilinas que pueden estar representadas por las fórmulas generales XVI-XX, uno o más sulfuros de anilina que pueden estar representados por las fórmulas generales XXI-XXV, y/o una o más bianilinas que pueden estar representadas por las fórmulas generales XXVI-XXVIX,





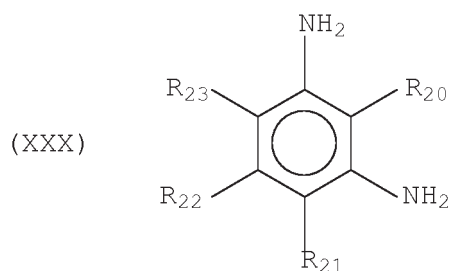


en las que R₃ y R₄ se representan cada uno independientemente alquilo C₁ a C₃, y R₅ se puede seleccionar entre hidrógeno y halógeno, tal como, pero no limitado a, cloro y bromo. La diamina representada por la fórmula general XV se puede describir en general como una 4,4'-metilen-bis-(dialquilanilina). Ejemplos no limitantes adecuados de diaminas que se pueden representar por la fórmula general XV incluyen, pero no están limitados a, 4,4'-metilen-bis-(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilen-bis-(2-etil-6-metil-anilina), 4,4'-metilen-bis-(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metilen-bis-(2-isopropil-6-metil-anilina) y 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietil-3-cloroanilina).

5

10

En otra realización no limitante, el agente de curado que contiene amina puede incluir materiales que pueden estar representados por la siguiente estructura general (XXX):



en la que R₂₀, R₂₁, R₂₂ y R₂₃ se pueden seleccionar independientemente entre H, alquilo C₁ a C₃, CH₃-S- y halógeno, tal como, pero no limitado a, cloro o bromo. En una realización no limitante de la presente invención, el agente de curado que contiene amina que se puede representar por la fórmula general XXX puede incluir dietil tolueno diamina (DETDA), en la que R₂₃ es metilo, R₂₀ y R₂₁ son cada uno etilo y R₂₂ es hidrógeno. En otra realización no limitante, el agente de curado que contiene amina puede incluir 4,4'-metilendianilina.

15

20

El poliureauretano que contiene azufre de la presente invención se puede polimerizar usando varias técnicas conocidas en la materia. En una realización no limitante, en la que el poliureauretano se puede preparar introduciendo conjuntamente un policianato y un material que contiene hidrógeno activo para formar un prepolímero de poliuretano y a continuación introducir el agente de curado que contiene amina, el poliureauretano que contiene azufre se puede polimerizar por desgasificación del prepolímero al vacío, y desgasificación del agente de curado que contiene amina. En una realización no limitante adicional, estos materiales se pueden desgasificar al vacío. El

25

agente de curado que contiene amina se puede mezclar con el prepolímero usando varios métodos y equipos, tales como, pero no limitados a, un impulsor o extrusor.

5 En otra realización no limitante, en la que el poliureauretano que contiene azufre se puede preparar mediante un proceso en un solo reactor, el poliureauretano que contiene azufre se puede polimerizar mediante la introducción conjunta del policianato, del material que contiene hidrógeno activo y del agente de curado que contiene amina, y la desgasificación de la mezcla. En una realización no limitante adicional, esta mezcla se puede desgasificar al vacío.

10 En otra realización no limitante, en la que se puede formar una lente, la mezcla desgasificada se puede introducir en un molde y el molde se puede calentar usando varias técnicas convencionales conocidas en la técnica. El ciclo de curado térmico puede variar dependiendo, por ejemplo, de la reactividad y la relación molar de los reaccionantes y la presencia de catalizador(es). En una realización no limitante, el ciclo de curado térmico puede incluir calentar el prepolímero y la mezcla de agente de curado, o el policianato, el material que contiene hidrógeno activo y la mezcla de agente de curado, desde temperatura ambiente hasta 200 °C durante un periodo de 0,5 horas a 72 hora s.

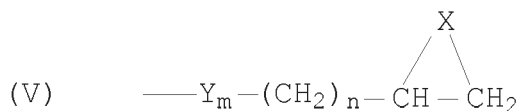
15 En una realización no limitante, en la presente invención se puede usar un catalizador formador de uretano para mejorar la reacción de los materiales que forman poliuretano. Los catalizadores que forman uretano adecuados pueden variar; por ejemplo, los catalizadores que forman uretano adecuados pueden incluir aquellos catalizadores que son útiles para la formación de uretano por reacción de los materiales que contienen NCO y OH y que tienen poca tendencia a acelerar las reacciones secundarias que conducen a la formación de alofonato e isocianato. Ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados se pueden seleccionar del grupo de bases de Lewis, ácidos de Lewis y catalizadores de inserción como se describe en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, 20 1992, volumen A21, páginas 673 a 674. En una realización no limitante, el catalizador puede ser una sal estannosa de un ácido orgánico, tal como, pero sin limitación, octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, mercapturo de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, diacetato de dimetilestaño, dilaurato de dimetilestaño, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2] octano y mezclas de los mismos. En realizaciones alternativas no limitantes, el catalizador puede ser octoato de cinc, bismuto o acetilacetato férrico.

25 Otros ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados pueden incluir aminas terciarias tales como, pero no limitados a, trietilamina, triisopropilamina y N,N-dimetilbencilamina. Dichas aminas terciarias adecuadas se describen en la Patente de EE.UU. 5.693.738 en la columna 10, líneas 6-38.

30 En una realización no limitante, el catalizador se puede seleccionar entre fosfinas, sales de amonio terciario y aminas terciarias, tales como, pero no limitadas a, trietilamina; triisopropilamina y N,N-dimetilbencilamina. Ejemplos adicionales no limitantes de aminas terciarias adecuadas se describen en la Patente de EE.UU. 5.693.738 en la columna 10, líneas 6 a 38.

35 En una realización no limitante, en la que el poliureauretano que contiene azufre se puede preparar introduciendo juntos un prepolímero de poliuretano y un agente de curado que contiene amina, el prepolímero de poliuretano se puede hacer reaccionar con al menos un material que contiene episulfuro antes de ser introducido junto con el agente de curado que contiene amina. Los materiales que contienen episulfuro adecuados pueden variar, y pueden incluir, pero no están limitados a, materiales que tienen al menos uno o dos o más grupos funcionales de episulfuro. En una realización no limitante, el material que contiene episulfuro puede tener dos o más restos representados por la siguiente fórmula general:

45



50 en la que X puede ser S o O; Y puede ser alquilo C₁-C₁₀, O, o S; m puede ser un número entero de 0 a 2 y n puede ser un número entero de 0 a 10. En una realización no limitante, la relación numérica de S es del 50 % o más, en promedio, del total del S y O que constituyen un anillo de tres miembros.

55 El material que contiene episulfuro que tiene dos o más restos representados por la fórmula (V) se puede unir a un esqueleto acíclico y/o cíclico. El esqueleto acíclico puede ser ramificado o no ramificado, y puede contener enlaces sulfuro y/o éter. En una realización no limitante, el material que contiene episulfuro se puede obtener sustituyendo el oxígeno en un material acíclico que contiene un anillo epoxi usando azufre, tiourea, tiocianato, sulfuro de trifenilfosfina u otros reactivos de este tipo conocidos en la técnica. En otra realización no limitante, se pueden obtener materiales que contienen episulfuro de tipo alquilsulfuro haciendo reaccionar varios polioles acíclicos conocidos con epiclorhidrina en presencia de un álcali para obtener un material epoxi de tipo alquilsulfuro; y a continuación reemplazar el oxígeno en el anillo epoxi como se ha descrito anteriormente.

60

En realizaciones alternativas no limitantes, el esqueleto cíclico puede incluir los siguientes materiales:

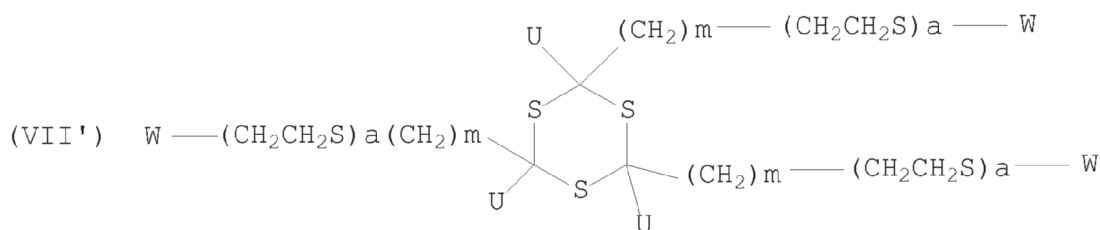
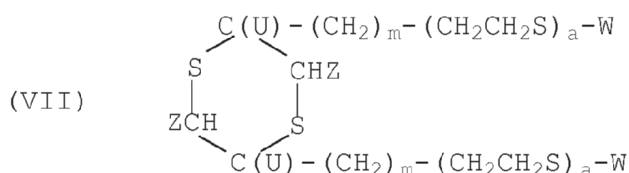
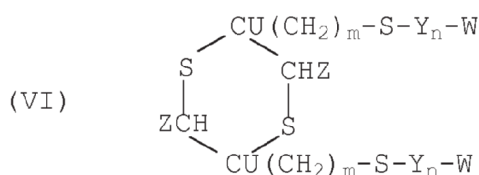
- 5 (a) un material que contiene episulfuro en el que el esqueleto cíclico puede ser un esqueleto alicíclico,
 (b) un material que contiene episulfuro en el que el esqueleto cíclico puede ser un esqueleto aromático y
 (c) un material que contiene episulfuro en el que el esqueleto cíclico puede ser un esqueleto heterocíclico que incluye un átomo de azufre como heteroátomo.

En otras realizaciones no limitantes, cada uno de los materiales anteriores puede contener un enlace de un sulfuro, un éter, una sulfona, una cetona y/o un éster.

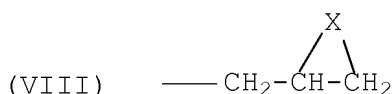
10 Ejemplos no limitantes de materiales adecuados que contienen episulfuro que tienen un esqueleto alicíclico pueden incluir pero no están limitados a 1,3- y 1,4-bis-(β-epitiopropiltio) ciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(β-epitiopropiltiometil) ciclohexano, bis [4-(β-epitiopropiltio) ciclohexil] metano, 2,2-bis [4-(β-epitiopropiltio) ciclohexil] propano, bis [4-(β-epitiopropiltio) ciclohexil]sulfuro, 4-vinil-1-ciclohexeno diepisulfuro, 4-epitioetil-1-ciclohexeno sulfuro, 4-epoxi-1,2-ciclohexeno sulfuro, 2,5-bis (β-epitiopropiltio)-1,4-ditiano, y 2,5-bis (β-epitiopropiltioetilmetil)-1,4-ditiano.

20 Ejemplos no limitantes de materiales adecuados que contienen episulfuro que tienen un esqueleto aromático pueden incluir pero no están limitados a 1,3- y 1,4 bis-(β-epitiopropiltio) benceno, 1,3- y 1,4 bis (β-epitiopropiltiometil) benceno, bis [4-(β-epitiopropiltio) fenil] metano, 2,2-bis [4-(β-epitiopropiltio) fenil] propano, bis [4-(β-epitiopropiltio) fenil] sulfuro, bis [4-(β-epitiopropiltio) fenil] sulfona y 4,4-bis-(β-epitiopropiltio) bifenilo.

25 Ejemplos no limitantes de materiales que contienen episulfuro adecuados que tienen un esqueleto heterocíclico que incluye el átomo de azufre como heteroátomo pueden incluir, pero no están limitados a, los materiales representados por las siguientes fórmulas generales:



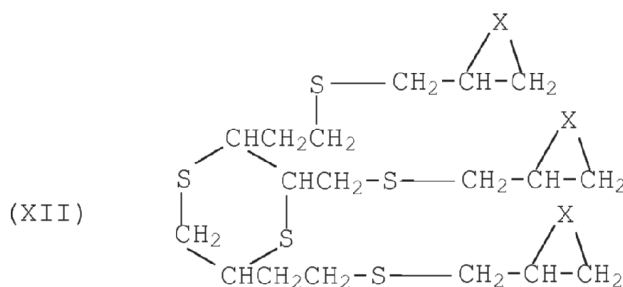
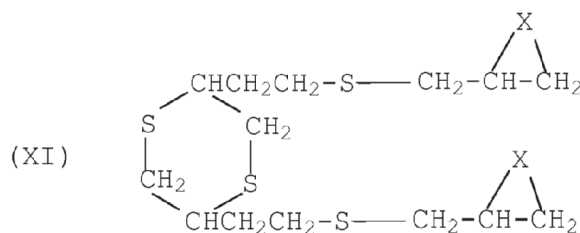
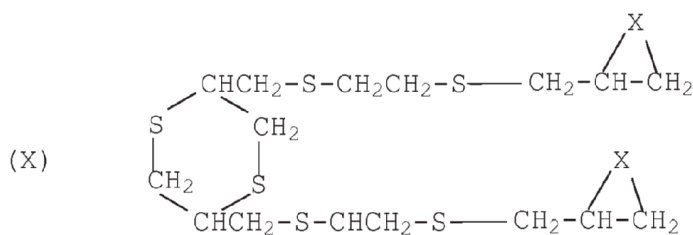
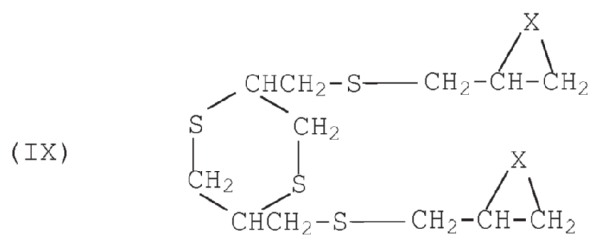
30 en el que m puede ser un número entero de 1 a 5; n puede ser un número entero de 0 a 4; a puede ser un número entero de 0 a 5; u puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; Y puede ser -(CH₂CH₂S)-; Z se puede seleccionar entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o -(CH₂)_mSY_nW; W puede ser un grupo epitiopropilo representado por la siguiente fórmula:



35 en la que X puede ser O o S.

Ejemplos adicionales no limitantes de materiales que contienen episulfuro adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, 2,5-bis-(β-epitiopropiltiometil)-1,4-ditiano; 2,5-bis-(β-epitiopropiltioetilmetil)-1,4-ditiano; 2,5-bis-(β-

epitiopropiltioetil)-1,4-ditiano; 2,3,5-tris-(β-epitiopropiltioetil)-1,4-ditiano; 2,4,6-tris-(β-epitiopropilmetil)-1,3,5-tritiano; 2,4,6-tris-(β-epitiopropiltioetil)-1,3,5-tritiano; 2,4,6-tris-(β-epitiopropiltioetil)-1,3,5-tritiano; 2,4,6-tris-(β-epitiopropiltioetil)-1,3,5-tritiano;

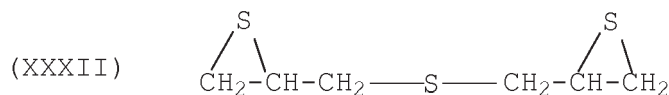


5 en la que X puede ser como se ha definido anteriormente.

En realizaciones alternativas no limitantes, el poliureauretano que contiene azufre de la presente invención puede tener una relación de equivalentes de (-NH₂ + -NH- + -OH + SH) a (NCO + NCS) de al menos 0,4: 1, o al menos 0,8: 1, o 1,0: 1, o 2: 0: 1,0 o menos.

10 En realizaciones alternativas no limitantes, el material que contiene episulfuro puede estar presente en una cantidad tal que la relación de episulfuro a (NCO + OH + SH) puede ser de al menos 0,01: 1, o 1: 1, o al menos 1,3: 1,0 o 4,0: 1,0 o menos, o 6,0: 1,0 o menos.

15 En una realización no limitante, el prepolímero de poliuretano se puede hacer reaccionar con un material que contiene episulfuro de la fórmula estructural XXXII:



En realizaciones alternativas no limitantes, se pueden incorporar diversos aditivos conocidos en el poliureauretano que contiene azufre de la presente invención. Dichos aditivos pueden incluir, pero no están limitados a, estabilizadores de luz, estabilizadores de calor, antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, agentes de desmoldeo, colorantes estáticos (no fotocromicos), pigmentos y aditivos flexibilizantes tales como, pero no limitados a, benzoatos de fenol alcoxilados y dibenzoatos de poli (alquilenglicol). Ejemplos no limitantes de aditivos anti-amarillamiento pueden incluir 3-metil-2-butenol, organopirocarbonatos y trifenilfosfito (n.º de registro CAS 101-02-0). Dichos aditivos pueden estar presentes en una cantidad tal que el aditivo constituye menos del 10 por ciento en peso, o menos del 5 por ciento en peso, o menos del 3 por ciento en peso, basado en el peso total del prepolímero. En realizaciones alternativas no limitantes, los aditivos opcionales mencionados anteriormente se pueden mezclar con el policianato. En una realización adicional, los aditivos opcionales se pueden mezclar con material que contiene hidrógeno.

En una realización no limitante, el poliureauretano que contiene azufre resultante de la presente invención cuando está al menos parcialmente curado puede ser sólido y esencialmente transparente de tal manera que sea adecuado para aplicaciones ópticas u oftálmicas. En realizaciones alternativas no limitantes, el poliureauretano que contiene azufre puede tener un índice de refracción de al menos 1,57, o al menos 1,58, o al menos 1,60, o al menos 1,62. En otras realizaciones alternativas no limitantes, el poliureauretano que contiene azufre puede tener 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.

En una realización no limitante, el poliureauretano que contiene azufre cuando está polimerizado y al menos parcialmente curado puede demostrar una buena resistencia/resiliencia al impacto. La resistencia al impacto se puede medir usando varios métodos convencionales conocidos por los expertos en la materia. En una realización no limitante, la resistencia al impacto se mide usando el ensayo de energía de impacto que consiste en analizar una lámina plana de polimerizado que tiene un espesor de 3 mm, dejando caer varias bolas de peso creciente desde una distancia de 1,25 m sobre el centro de la lámina. Se determina que la lámina no ha pasado el ensayo cuando la lámina se fractura. Tal como se usa en la presente memoria, el término fractura se refiere a una grieta a través de todo el espesor de la lámina en dos o más piezas separadas, o el desprendimiento de una o más piezas del lado posterior de la lámina (es decir, el lado de la lámina opuesto al lado del impacto). En esta realización, usando el Ensayo de Energía de Impacto como se describe en este documento, la resistencia al impacto puede ser de al menos 2,0 julios, o al menos 4,95 julios.

Además, el poliureauretano que contiene azufre de la presente invención cuando está al menos parcialmente curado puede tener baja densidad. En una realización no limitante, la densidad puede ser de más de 1,0 a menos de 1,25 gramos/cm³, o de más de 1,0 a menos de 1,3 gramos/cm³. En una realización no limitante, la densidad se mide utilizando un instrumento DensiTECH fabricado por Tech Pro, Incorporated. En una realización no limitante adicional, la densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D297.

Los artículos sólidos que se pueden preparar usando el poliureauretano que contiene azufre de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, lentes ópticas, tales como lentes planas y oftálmicas, lentes solares, ventanas, transparencias para automóviles, tales como parabrisas, luces laterales y luces traseras y transparencias para aeronaves.

En una realización no limitante, el polímero de poliureauretano que contiene azufre de la presente invención se puede usar para preparar artículos fotocromicos, tales como lentes. En una realización adicional, el polimerizado puede ser transparente a la porción del espectro electromagnético que activa la sustancia o las sustancias fotocromicas, es decir, la longitud de onda de la luz ultravioleta (UV) que produce la forma coloreada o abierta de la sustancia fotocromica y la 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.

En la presente invención se puede utilizar una amplia variedad de sustancias fotocromicas. En una realización no limitante, se pueden usar compuestos o sustancias fotocromicas orgánicas. En realizaciones alternativas no limitantes, la sustancia fotocromica puede incorporarse, por ejemplo, disolverse, dispersarse o difundirse en el polimerizado, o aplicarse como un revestimiento al mismo.

En una realización no limitante, la sustancia fotocromica orgánica puede tener un máximo de absorción activada dentro del intervalo visible de más de 590 nanómetros. En una realización no limitante adicional, el máximo de absorción activado dentro del intervalo visible puede estar entre más de 590 y 700 nanómetros. Estos materiales pueden presentar un color azul, verde azulado o púrpura-azulado cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o matriz apropiados. Ejemplos no limitantes de tales sustancias que son útiles en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, espiro (indolin) naftoxazinas y espiro (indolin) benzoxazinas. Estas y otras sustancias fotocromicas adecuadas se describen en las Patentes de EE.UU.: 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 limitante, las sustancias fotocromicas orgánicas pueden tener al menos un máximo de absorción dentro del intervalo visible entre 400 y menos de 500 nanómetros. En otra realización no limitante, la sustancia puede tener dos máximos de absorción dentro de este intervalo visible. Estos materiales pueden presentar

un color amarillo-naranja cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o matriz apropiados. Ejemplos no limitantes de tales materiales pueden incluir ciertos cromenos, tales como, pero no limitados a, benzopiranos y naftopiranos. Muchos de estos cromenos se describen en las Patentes de EE.UU. 3.567.605; 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.

5 En otra realización no limitante, la sustancia fotocromica puede tener un máximo de absorción dentro del intervalo visible entre 400 y 500 nanómetros y un máximo de absorción dentro del intervalo visible entre 500 y 700 nanómetros. Estos materiales pueden presentar color(es) que varía(n) de amarillo/marrón a púrpura/gris cuando se expone(n) a la luz ultravioleta en un disolvente o matriz apropiados. Ejemplos no limitantes de estas sustancias
10 pueden incluir ciertos compuestos de benzopirano que tienen sustituyentes en posición 2 del anillo de pirano y un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, tal como un anillo de benzotieno o benzofurano condensado a la porción de benceno del benzopirano. Otros ejemplos no limitantes de tales materiales se describen en la Patente de EE.UU. n.º 5.429.774.

15 En una realización no limitante, la sustancia fotocromica para su uso en la presente invención puede incluir ditizonatos de organo-metales fotocromicos, tales como, pero no limitados a, arilhidrazidatos (arilazo)-tiofórmicos, tales como, pero no limitados a, ditizonatos de mercurio que se describen por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 3.361.706. En la presente invención se puede usar fulgidas y fulgimidas, tales como, pero no limitados a, 3-furilo y 3-tienil fulgidas y fulgimidas que se describen en Patente de EE.UU. 4.931.220 en la columna 20, línea 5 hasta la
20 columna 21, línea 38.

En realizaciones alternativas no limitantes, los artículos fotocromicos de la presente invención pueden incluir una sustancia fotocromica o una mezcla de más de una sustancia fotocromica. En otra realización alternativa no limitante, se pueden usar diversas mezclas de sustancias fotocromicas para obtener colores activados tales como un
25 color gris o marrón casi neutro.

La cantidad de sustancia fotocromica empleada puede variar. En realizaciones alternativas no limitantes, la cantidad de sustancia fotocromica y la proporción de sustancias (por ejemplo, cuando se usan mezclas) puede ser tal que el polimerizado al que se aplica la sustancia o en el que se incorpora exhiba un color resultante deseado, por ejemplo,
30 un color esencialmente neutro tal como tonos de gris o marrón cuando se activan con luz solar no filtrada, es decir, tan cerca de un color neutro como sea posible dados los colores de las sustancias fotocromicas activadas. En una realización no limitante, la cantidad de sustancia fotocromica utilizada puede depender de la intensidad del color de la especie activada y del color final deseado.

35 En realizaciones alternativas no limitantes, la sustancia fotocromica se puede aplicar o incorporar al polimerizado por diversos métodos conocidos en la técnica. En una realización no limitante, la sustancia fotocromica puede disolverse o dispersarse dentro del polimerizado. En otra realización no limitante, la sustancia fotocromica puede ser embebida en el polimerizado por métodos conocidos en la técnica. El término "imbibición" o "embebido" incluye la penetración de la sustancia fotocromica sola en el polimerizado, la absorción de transferencia asistida por disolvente de la
40 sustancia fotocromica en un polímero poroso, la transferencia en fase de vapor y otros mecanismos de transferencia de este tipo. En una realización no limitante, el método de embebido puede incluir revestir el artículo fotocromico con la sustancia fotocromica; calentar la superficie del artículo fotocromico; y retirar el revestimiento residual de la superficie del artículo fotocromico. En realizaciones alternativas no limitantes, el proceso de imbibición puede incluir sumergir el polimerizado en una solución caliente de la sustancia fotocromica o por transferencia térmica.

45 En realizaciones alternativas no limitantes, la sustancia fotocromica puede ser una capa separada entre capas adyacentes del polimerizado, por ejemplo, como parte de una película de polímero; o la sustancia fotocromica se puede aplicar como un recubrimiento o como parte de un recubrimiento colocado sobre la superficie del polimerizado.

50 La cantidad de sustancia fotocromica o composición que contiene la misma aplicada o incorporada en el polimerizado puede variar. En una realización no limitante, la cantidad puede ser tal que se produzca un efecto fotocromico perceptible a simple vista tras la activación. Dicha cantidad se puede describir en general como una cantidad fotocromica. En realizaciones alternativas no limitantes, la cantidad utilizada puede depender de la
55 intensidad de color deseada tras su irradiación y del método usado para incorporar o aplicar la sustancia fotocromica. En general, cuanto mayor es la sustancia fotocromica aplicada o incorporada, mayor es la intensidad del color. En una realización no limitante, la cantidad de sustancia fotocromica incorporada o aplicada sobre un polímero óptico fotocromico puede ser de 0,15 a 0,35 miligramos por centímetro cuadrado de superficie a la que se incorpora o se aplica la sustancia fotocromica.

60 En otra realización, la sustancia fotocromica se puede añadir al poliureauretano que contiene azufre antes de polimerizar y/o curar el material de moldeo. En esta realización, la sustancia fotocromica utilizada se puede seleccionar de manera que sea resistente a interacciones potencialmente adversas con, por ejemplo, los grupos isocianato, isotiocianato y amina presentes. Dichas interacciones adversas pueden dar lugar a la desactivación de la
65 sustancia fotocromica, por ejemplo, atrapándolas en forma abierta o cerrada.

Otros ejemplos no limitantes 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 los descritos en las Patentes de EE.UU. 4.166.043 y 4.367.170; sustancias fotocromicas orgánicas encapsuladas en un polimerizado orgánico tales como las descritas en la Patente de EE.UU. 4.931.220.

5

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, a menos que se indique lo contrario, se midieron la RMN de ¹H y la RMN de ¹³C en una máquina Varian Unity Plus (200 MHz); los espectros de masas se midieron en un aparato Mariner Bio Systems; el índice de refracción y el número de Abbe se midieron en un refractómetro Abbe de múltiples longitudes de onda Modelo DR-M2 fabricado por ATAGO Co., Ltd.; el índice de refracción y el número de Abbe de líquidos se midieron de acuerdo con la norma ASTM-D1218; el índice de refracción y el número de Abbe de sólidos se midieron de acuerdo con la norma ASTM-D542; la densidad de sólidos se midió de acuerdo con la norma ASTM-D792; y la viscosidad se midió utilizando un viscosímetro Brookfield CAP 2000+.

15

Ejemplo 1 - Preparación del prepolímero de policianato reactivo 1 (RP1)

En un recipiente de reacción equipado con un agitador de tipo paleta, termómetro, entrada de gas y embudo de adición, se cargaron 11.721 gramos (89,30 equivalentes de NCO) de Desmodur W obtenido de Bayer Corporation, 5000 gramos (24,82 equivalentes de OH) de una policaprolactona diol de 400 MW (CAPA 2047A obtenido de Solvay), 1195 gramos (3,22 equivalentes de OH) de policaprolactona diol de 750 MW (CAPA 2077A obtenido de Solvay) y 217,4 gramos (4,78 equivalentes de OH) de trimetilolpropano (TMP). El Desmodur W se obtuvo de Bayer Corporation y representa 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato) que contiene el 20 % del isómero trans,trans y el 80 % de los isómeros cis,cis y cis,trans. El contenido del reactor se agitó a una velocidad de 150 rpm y se aplicó una manta de nitrógeno a medida que los contenidos del reactor se calentaban a una temperatura de 120 °C, momento en el cual la mezcla de reacción comenzó a producir exotermia. Se eliminó el calor y la temperatura subió a un pico de 140 °C durante 30 minutos y después comenzó a enfriarse. Se aplicó calor al reactor cuando la temperatura alcanzó 120 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas. Se tomó una muestra de la mezcla de reacción y se analizó para el % de NCO, de acuerdo con el método descrito más adelante en la realización. El resultado analítico mostró aproximadamente el 13,1 % de grupos NCO libres. Antes de verter el contenido del reactor, se mezclaron en el prepolímero 45,3 g de Irganox 1010 (obtenido de Ciba Specialty Chemicals), un estabilizador térmico y 362,7 g de un estabilizador de UV Cyasorb 5411 (obtenido de Cyte k).

La concentración de NCO del prepolímero se determinó usando el siguiente procedimiento de titulación de acuerdo con la norma ASTM-D-2572-91. El método de titulación consistió en añadir una muestra de 2 gramos de Componente A a un matraz Erlenmeyer. Esta muestra se purgó con nitrógeno y a continuación se añadieron varias perlas de vidrio (5 mm). A esta mezcla se le añadieron 20 ml de dibutilamina 1 N (en tolueno) con una pipeta. La mezcla se agitó y se tapó. El matraz se colocó después sobre una fuente de calentamiento y el matraz se calentó a reflujo leve, se mantuvo durante 15 minutos a esta temperatura y después se enfrió a temperatura ambiente. Obsérvese que se colocó un trozo de Teflón entre el tapón y la junta para evitar la acumulación de presión durante el calentamiento. Durante el ciclo de calentamiento, el contenido se agitó frecuentemente en un intento por completar la solución y la reacción. Se obtuvieron los valores en blanco y se determinó mediante la titulación directa de 20 ml de dibutilamina 1 N pipeteada (DBA) más 50 ml de metanol con ácido clorhídrico 1 N (HCl) usando el autotitulado dinámico Titrino 751. Una vez que se calcularon los valores medios para las normalizaciones de HCl y los blancos de DBA, los valores se programaron en el autotitulado. Después de que la muestra se hubo enfriado, el contenido se transfirió a un vaso de precipitados con aproximadamente 50-60 ml de metanol. Se añadió una barra de agitación magnética y se tituló la muestra con HCl 1 N utilizando el autotitulado Titrino 751 preprogramado. El porcentaje de NCO y el PEI (peso equivalente de isocianato) se calcularon automáticamente de acuerdo con las siguientes fórmulas:

50

$$\% \text{ de NCO} = (\text{ml de blanco} - \text{ml muestra}) (\text{Normalidad de HCl}) (4,2018) / \text{peso de muestra, gramos}$$

$$\text{PEI} = (\text{peso de muestra, gramos}) 1000 / (\text{ml de blanco} - \text{ml de muestra}) (\text{Normalidad de HCl})$$

El valor de la "Normalidad de HCl" se determinó como sigue. A un vaso de precipitados pesado previamente se añadió 0,4 gramos de patrón primario Na_2CO_3 y se registró el peso. A esto se le añadieron 50 ml de agua desionizada y el Na_2CO_3 se disolvió con agitación magnética. Se usó un autotitulado (es decir, un autotitulado dinámico Metrohm GPD Titrino 751 con bureta de 50 ml) equipado con un electrodo de pH de combinación (es decir, electrodo de vidrio de combinación Metrohm n.º 6.02 22.100) para valorar el patrón primario con HCl 1 N y se registró el volumen. Este procedimiento se repitió dos veces más para un total de tres titulaciones y se usó el promedio como normalidad de acuerdo con la siguiente fórmula:

60

$$\text{Normalidad de HCl} = \text{Peso del patrón, Gramos} / (\text{ml de HCl}) (0,053)$$

Ejemplo 2

30,0 g de RP1 y 10,0 g de sulfuro de bis-epitiopropilo (fórmula XXXII) se mezclaron por agitación a 50 °C hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se mezclaron 4,00 g de PTMA, 2,67 g de DETDA y 5,94 g de MDA agitando a 50 °C hasta que se obtuvo la mezcla homogénea. A continuación ambas mezclas se desgasificaron a vacío a 50 °C. A continuación se mezclaron a esta temperatura y se homogeneizaron agitando suavemente durante 1-2 minutos. La mezcla transparente resultante se cargó inmediatamente entre dos moldes planos de vidrio. Los moldes se calentaron a 130 °C durante 5 horas, produciendo una lámina de plástico transparente con el índice de refracción (línea e), número de Abbe, densidad e impacto indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 3

24,0 g de RP1 y 20,0 g de sulfuro de bis-epitiopropilo (fórmula XXXII) se mezclaron por agitación a 50 °C hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se mezclaron 2,00 g de DMDS, 2,14 g de DETDA, 4,75 g de MDA y 0,12 g de Irganox 1010 (obtenido de Ciba Specialty Chemicals) por agitación a 50 °C hasta que se obtuvo la mezcla homogénea. A continuación ambas mezclas se desgasificaron a vacío a 50 °C. A continuación se mezclaron a esta temperatura y se homogeneizaron agitando suavemente durante 1-2 minutos. La mezcla transparente resultante se cargó inmediatamente entre dos moldes planos de vidrio. Los moldes se calentaron a 130 °C durante 5 horas, produciendo una lámina de plástico transparente con el índice de refracción (línea e), número de Abbe, densidad y resistencia al impacto dadas en la Tabla 1.

Ejemplo 4

30,0 g de RP1 y 20,0 g de sulfuro de bis-epitiopropilo (Fórmula XXXII) se mezclaron agitando a 50 °C hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se mezclaron 2,40 g de PTMA, 5,34 g de DETDA y 3,96 g de MDA agitando a 50 °C hasta que se obtuvo la mezcla homogénea. A continuación ambas mezclas se desgasificaron a vacío a 50 °C. A continuación se mezclaron a esta temperatura y se homogeneizaron agitando suavemente durante 1-2 minutos. La mezcla transparente resultante se cargó inmediatamente entre dos moldes planos de vidrio. Los moldes se calentaron a 130 °C durante 5 horas, produciendo una lámina de plástico transparente con el índice de refracción (línea e), número de Abbe, densidad e impacto indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Se mezclaron 24,0 g de RP1 y 20,0 g de sulfuro de bis-epitiopropilo (Fórmula XXXII) por agitación a 50 °C hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se mezclaron 2,85 g de DETDA y 3,96 g de MDA por agitación a 50 °C hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. A continuación ambas mezclas se desgasificaron a vacío a 50 °C. A continuación se mezclaron a esta temperatura y se homogeneizaron agitando suavemente durante 1-2 minutos. La mezcla transparente resultante se cargó inmediatamente entre dos moldes planos de vidrio. Los moldes se calentaron a 130 °C durante 5 horas, produciendo una lámina de plástico transparente con el índice de refracción (línea e), número de Abbe, densidad e impacto indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

Experimento n.º	Índice de refracción (línea e)	Número de Abbe	Densidad (g/cm ³)	Energía de impacto (J)
2	1,58	38	1,195	3,99
3	1,61	36	1,231	2,13
4	1,59	38	1,217	2,47
5	1,60	37	1,222	2,77

Ejemplo 6 - Síntesis de politioéter (PTE) Ditiol (1)

Se disolvió NaOH (44,15 g, 1,01 mol) en 350 ml de H₂O. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadieron 500 ml de tolueno, seguido de la adición de dimercaptoetilsulfuro (135 ml, 159,70 g, 1,04 mol). La mezcla de reacción se calentó a una temperatura de 40 °C, se agitó y después se enfrió a temperatura ambiente. Se disolvió 1,1-dicloroacetona (DCA) (50 ml, 66,35 g, 0,52 mol) en 250 ml de tolueno y después se añadió gota a gota a la mezcla de reacción mientras la temperatura se mantenía entre 20-25 °C. Después de la adición gota a gota, la mezcla de reacción se agitó durante 20 horas más a temperatura ambiente. La fase orgánica se separó, se lavó con 2 x 100 ml de H₂O, 1 x 100 ml de salmuera y se secó sobre MgSO₄ anhidro. El agente de secado se separó por filtración y el tolueno se evaporó usando un rotaevaporador Büchi. El residuo nebuloso se filtró a través de Celite para proporcionar 182 g (96 % de rendimiento) de PTE-ditiol (1) en forma de un líquido aceitoso claro incoloro.

Se llevó a cabo un espectro de masas en una muestra de producto utilizando un aparato Mariner Bio Systems. Los resultados fueron los siguientes: ESI-MS: 385 (M + Na). Por lo tanto, el peso molecular era 362.

5 Se llevó a cabo una RMN sobre una muestra de producto utilizando una máquina Varian Unity Plus. Los resultados fueron los siguientes: RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz): 4,56 (s, 1H), 2,75 (m, 16 H), 2,38 (s, 3H), 1,75 (m, 1,5H)).

10 Los grupos SH dentro del producto se determinaron usando el siguiente procedimiento. Se combinó un tamaño de muestra (0,1 mg) del producto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF)/propilenglicol (80/20) y se agitó a temperatura ambiente hasta que la muestra esencialmente se hubo disuelto. Mientras se agitaba, se añadieron a la mezcla 25,0 ml de solución de yodo 0,1 N (que se obtuvo en el mercado en Aldrich 31, 8898-1) y después se dejó reaccionar durante un periodo de tiempo de 5 a 10 minutos. A esta mezcla se le añadieron 2,0 ml de HCl concentrado. La mezcla se tituló entonces potenciométricamente con tiosulfato de sodio 0,1 N en el modo de milivoltios (mV). Se obtuvo inicialmente un valor en blanco titulando 25,0 ml de yodo (incluyendo 1 ml de ácido clorhídrico concentrado) con tiosulfato sódico de la misma manera que se llevó a cabo con la muestra del producto.

15 % de SH = ml de blanco - ml de muestra) (Normalidad de Na₂S₂O₃)(3,307)/Peso de la muestra, gramo

Se obtuvieron los siguientes resultados: 13,4 % de SH

20 El índice de refracción (línea e) y el número de Abbe se midieron usando un refractómetro Abbe de múltiples longitudes de onda Modelo n.º DR-M2, fabricado por ATAGO Co., Limited, de acuerdo con la norma ASTM 542-00. El índice de refracción fue de 1,618 (20 °C) y el número de Abbe fue 35.

25 La muestra del producto se acetiló mediante el siguiente procedimiento: Se disolvió PTE ditiol (1) (100 mg, 0,28 mmol) en 2 ml de diclorometano a temperatura ambiente. Se añadió anhídrido acético (0,058 ml, 0,6 mmol) a la mezcla de reacción, y se añadieron trietilamina (0,09 ml, 0,67 mmol) y dimetilaminopiridina (1 gota). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 2 horas. Después se diluyó la mezcla con 20 ml de éter etílico, se lavó con NaHCO₃ acuoso y se secó sobre MgSO₄. El agente de secado se separó por filtración, los compuestos volátiles se evaporaron a vacío y el residuo oleoso se purificó por cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (hexano/acetato de etilo 8:2 v/v) para proporcionar 103 mg (83 % de rendimiento) de producto diacetilado.

30 RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz): 4,65 (s, 1H), 3,12-3,02 (m, 4H), 2,75-2,65 (m, 4H), 2,95-2,78 (m, 8H), 2,38 (s, 3H), 2,35 (s, 6H).

ESI-MS: 385 (M + Na).

35 RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz), 4,56 (s, 1H), 2,75 (m, 16 H), 2,38 (s, 3H), 1,75 (m, 1,5H)).

Ejemplo 7 - Síntesis de PTE ditiol (2)

40 Se disolvió NaOH (23,4 g, 0,58 mol) en 54 ml de H₂O. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se añadió DMDS (30,8 g, 0,20 mol). Después de agitar la mezcla, se añadió gota a gota dicloroacetona (19,0 g, 0,15 moles) mientras la temperatura se mantenía entre 20 y 25 °C. Después de completarse la adición de dicloroacetona, la mezcla se agitó durante 2 horas más a temperatura ambiente. La mezcla se acidificó con HCl al 10 % hasta un pH < 9, y a continuación se añadieron 100 ml de diclorometano y la mezcla se agitó. Después de la separación de fases, la fase orgánica se lavó con 100 ml de H₂O, y se secó sobre MgSO₄ anhidro. El agente de secado se separó por filtración y el disolvente se evaporó usando un rotaevaporador Buchi, que proporcionó 35 g (90 %) de líquido transparente viscoso que tiene una viscosidad (73 °C) de 38 mPas (cP); índice de refracción (línea e) de 1,622 (20 °C), número de Abbe de 36, análisis de grupos SH del 8,10 %.

Ejemplo 8 - Síntesis de PTE ditiol 3

50 Se disolvió NaOH (32,0 g, 0,80 mol) en 250 ml de H₂O. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 240 ml de tolueno seguido de la adición de DMDS (77,00 g, 0,50 mol). La mezcla se calentó a una temperatura de 40 °C, se agitó y a continuación se enfrió bajo corriente de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se disolvió DCA (50,8 g, 0,40 mol) en 70 ml de tolueno y se añadió gota a gota a la mezcla con agitación, mientras la temperatura se mantuvo de 20-25 °C. Una vez completada la adición, la mezcla se agitó durante 16 horas más a temperatura ambiente. La fase orgánica se separó, se lavó con 2 x 100 ml de H₂O, 1 x 100 ml de salmuera y se secó sobre MgSO₄ anhidro. El agente de secado se separó por filtración y el tolueno se evaporó usando un rotavaporador para dar 89 g (90 %) de líquido viscoso transparente: viscosidad (73 °C): 58 mPas (cP); índice de refracción (línea e): 1,622 (20 °C), número de Abbe 36; análisis de grupos SH: 3,54 %.

Ejemplo 9 - Síntesis de PTE ditiol 4

65 Se disolvió NaOH (96,0 g, 2,40 mol) en 160 ml de H₂O y la solución se enfrió a temperatura ambiente. Se mezclaron DMDS (215,6 g, 1,40 mol), 1,1-dicloroetano (DCE) (240,0 g, 2,40 mol) y bromuro de tetrabutilfosfonio (8,14 g, 1 % molar) y se añadieron a la mezcla anterior gota a gota bajo corriente de nitrógeno y agitación vigorosa mientras se mantenía la temperatura a 20-25 °C. Una vez completada la adición, la mezcla se agitó durante 15 horas más a temperatura ambiente. La capa acuosa se acidificó y se extrajo para dar 103,0 g de DMDS sin reaccionar. La fase

orgánica se lavó con 2 x 100 ml de H₂O, 1 x 100 ml de salmuera y se secó sobre MgSO₄ anhidro. El agente de secado se separó por filtración y el exceso de DCE se evaporó en rotavaporador para dar 78 g (32 %) de líquido transparente: viscosidad (73 °C): 15 mPas (cP); índice de refracción (línea e): 1,625 (20 °C), número de Abbe 36; análisis de grupos SH 15,74 %.

5

Ejemplo 10 - Síntesis de PTE ditiol 5

Se disolvió NaOH (96,0 g, 2,40 mol) en 140 ml de H₂O y la solución se enfrió a 10 °C y se cargó en un matraz de tres bocas, equipado con agitador mecánico y entrada y salida para nitrógeno. Después se cargó DMDS (215,6 g, 1,40 mol) y se mantuvo la temperatura a 10 °C. A esta mezcla se le añadió gota a gota la solución de bromuro de tetrabutilfosfonio (8,14 g, 1 % molar) en DCE (120 g, 1,2 mol) bajo corriente de nitrógeno y agitación vigorosa. Una vez completada la adición, la mezcla se agitó durante 60 horas más a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 300 ml de H₂O y 50 ml de DCE, la mezcla se agitó bien y después de la separación de fases, se añadieron 200 ml de tolueno a la capa orgánica; luego se lavó con 150 ml de H₂O, 50 ml de HCl al 5 % y 2 x 100 ml de H₂O y se secó sobre MgSO₄ anhidro. El agente de secado se separó por filtración y el disolvente se evaporó sobre rotavaporador para dar 80 g (32 %) de líquido viscoso transparente: viscosidad (73 °C): 56 mPas (cP); índice de refracción (línea e): 1,635 (20 °C), número de Abbe 36; análisis de grupos SH: 7,95 %.

10

15

Ejemplo 11 - Síntesis de prepolímero de poliuretano (PTUPP) 1

Se mezclaron Desmodur W (62,9 g, 0,24 moles) y PTE ditiol [1] (39,4 g, 0,08 moles) y se desgasificaron al vacío durante 2,5 horas a temperatura ambiente. Se añadió entonces dilaurato de dibutilestano (0,01 % en peso) y la mezcla se lavó con nitrógeno y se calentó durante 32 horas a 86 °C. El análisis del grupo SH mostró el consumo completo de los grupos SH. Se detuvo el calentamiento. La mezcla viscosa resultante tenía una viscosidad (73 °C) de 600 mPas (cP) medida en un viscosímetro Brookfield CAP 2000+, índice de refracción (línea e): 1,562 (20 °C), número de Abbe 43; grupos NCO 13,2 % (calculado 13,1 %). El NCO se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 de la presente memoria.

20

25

Ejemplo 12 - Síntesis de PTUPP 2

Se mezclaron Desmodur W (19,7 g, 0,075 mol) y PTE ditiol [2] (20,0 g, 0,025 mol) y se desgasificaron al vacío durante 2,5 horas a temperatura ambiente. Después se añadió dicloruro de dibutilestano (0,01 por ciento en peso) a la mezcla y la mezcla se lavó con nitrógeno y se calentó durante 18 horas a una temperatura de 86 °C. El análisis del grupo SH mostró el consumo completo de los grupos SH. Se detuvo el calentamiento. La mezcla viscosa resultante tenía una viscosidad (a una temperatura de 73 °C) de 510 mPas (cP) medida por un viscosímetro Brookfield CAP 2000+, índice de refracción (línea e): 1,574 (20 °C), número de Abbe 42; grupos NCO 10,5 % (calculado 10,6 %).

30

35

Ejemplo 13 - Síntesis de PTUPP 3

Se mezclaron Desmodur W (31,0 g, 0,118 mol) y PTE ditiol [3] (73,7 g, 0,039 mol) y se desgasificaron al vacío durante 2,5 horas a temperatura ambiente. Se añadió entonces dicloruro de dibutilestano (0,01 por ciento en peso) a la mezcla y la mezcla se lavó con nitrógeno y se calentó durante 37 horas a una temperatura de 64 °C. El análisis del grupo SH mostró el consumo completo de los grupos SH. Se detuvo el calentamiento. La mezcla viscosa resultante tenía una viscosidad (a una temperatura de 73 °C) de 415 mPas (cP) medida con un viscosímetro Brookfield CAP 2000+, índice de refracción (línea e): 1,596 (20 °C), número de Abbe 39; grupos NCO 6,6 % (calculado 6,3 %).

40

45

Ejemplo 14 - Extensión de cadena del prepolímero de poliuretano con amina aromática

El PTUPP [1] (30 g) se desgasificó a vacío a una temperatura de 70 °C durante 2 horas. Se mezclaron DETDA (7,11 g) y PTE ditiol [1] (1,0 g) y se desgasificaron al vacío a una temperatura de 70 °C durante 2 horas. Las dos mezclas a continuación se mezclaron a la misma temperatura y se cargaron entre el molde de placas de vidrio precalentadas. El material se curó en un horno precalentado a una temperatura de 130 °C durante 5 horas. El material curado era transparente y tenía un índice de refracción (línea e): 1,585 (20 °C), número de Abbe de 39 y una densidad de 1,174 g/cm³. La densidad se determinó de acuerdo con la norma ASTM D792.

50

55

Ejemplo 15

El PTUPP 2 (25 g) se desgasificó al vacío a 65 °C durante 3 horas. Se mezclaron DETDA (3,88 g) y PTE ditiol 1 (3,83 g) y se desgasificaron a vacío a 65 °C durante 2 horas. A continuación, las dos mezclas se mezclaron a la misma temperatura y se cargaron entre el molde de placas de vidrio precalentadas. El material se curó en un horno precalentado a 130 °C durante 10 horas. El material curado es transparente y tiene índice de refracción (línea e): 1,599 (20 °C), número de Abbe de 39 y una densidad de 1,202 g/cm³.

60

65

Ejemplo 16

El PTUPP 3 (40 g) se desgasificó al vacío a 65 °C durante 2 horas. Se mezclaron DETDA (3,89 g) y PTE ditiol 1 (3,84 g) y se desgasificaron al vacío a 65 °C durante 2 horas. A continuación, las dos mezclas se mezclaron a la misma temperatura y se cargaron entre el molde de placas de vidrio precalentadas. El material se curó en un horno precalentado a 130 °C durante 10 horas. El material curado es transparente y tiene índice de refracción (línea e): 1,609 (20 °C), número de Abbe de 39 y una densidad d_4^{20} de 1,195 g/cm³.

Ejemplo 17 - Síntesis de 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano

En un matraz de tres bocas equipado con un agitador magnético y con una manta de nitrógeno a la entrada y salida, se añadieron 13,27 gramos (0,104 mol) de 1,1-dicloroacetona, 11,23 gramos (0,119 mol) de 1,2-etanoditiol, 20 gramos de MgSO₄ anhidro, y 5 gramos de Montmorillonite K-10 (obtenida en el mercado en Aldrich, EE.UU.) en 200 ml de tolueno. La mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. El producto insoluble se separó por filtración y el tolueno se evaporó a vacío para dar 17,2 gramos (80 % de rendimiento) de un 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano en bruto.

El producto bruto se destiló dentro de un intervalo de temperaturas de 102 a 112 °C a 12 mm Hg. Se midió la RMN ¹H y RMN ¹³C del producto destilado usando una máquina Varian Unity Plus (200 MHz). Los resultados fueron los siguientes: RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz): 5,93 (s, 1H); 3,34 (s, 4H); 2,02 (s, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz): 80,57; 40,98; 25,67.

Ejemplo 18 - Síntesis de PTE ditiol 6 (DMDS/VCH, relación molar 1: 2)

En un matraz de 1 litro y 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un termómetro y dos adaptadores de paso de gas (uno para la entrada y otro para la salida) se cargó sulfuro de 2-dimercaptoetilo (DMDS) (888,53 g, 5,758 moles). El matraz se enjuagó con nitrógeno seco y se añadió 4-vinil-1-ciclohexeno (VCH) (311,47 g, 2,879 moles) con agitación durante un periodo de tiempo de 2 h y 15 min. La temperatura de reacción aumentó desde temperatura ambiente a 62 °C después de 1 hora de adición. Después de la adición del vinilciclohexeno, la temperatura de reacción era de 37 °C. La mezcla de reacción se calentó a continuación a una temperatura de 60 °C y se añadieron cinco porciones de 0,25 g del iniciador de radicales libres Vazo-52 (2,2'-azobis-(2,4-dimetilpentanonitrilo) obtenido de DuPont). Cada porción se añadió después de un intervalo de una hora. La mezcla de reacción se evacuó a 60 °C/4-5 mm Hg durante una hora para dar 1,2 kg (rendimiento: 100 %) de un líquido incoloro, con las siguientes propiedades:

Viscosidad 300 mPas (cps) a 25 °C (Brookfield CAP 2000+, husillo n.º 3, 500 rpm); índice de refracción (línea e) = 1,597 (20 °C); Número de Abbe = 39; contenido de grupos SH 16,7 %.

Ejemplo 19 - Síntesis de PTE ditiol 7 (DMDS/VCH, relación molar 5: 4)

En un recipiente de vidrio con agitador magnético se mezclaron 21,68 gramos (0,20 moles) de 4-vinil-1-ciclohexeno (VCH) de Aldrich y 38,6 gramos (0,25 moles) de sulfuro de 2-mercaptoetilo (DMDS) de Nisso Maruzen. La mezcla tenía una temperatura de 60 °C debido a la exotermicidad de la reacción. La mezcla se colocó en un baño de aceite a una temperatura de 47 °C y se agitó bajo una corriente de nitrógeno durante 40 horas. La mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente. Se obtuvo un producto oligomérico viscoso, incoloro, con las siguientes propiedades:

Viscosidad 10860 mPas cps a 25 °C (Brookfield CAP 2000+, husillo n.º 3, 50 rpm); índice de refracción (línea e) = 1,604 (20 °C); Número de Abbe = 41; contenido de grupos SH 5,1 %.

Ejemplo 20 - Síntesis de Polímero Estrella (SP)

En un reactor revestido de vidrio de 7500 libras de capacidad, se añadieron 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO) (1772,43 kg (3907,54 lb), 21,43 moles), formato de etilo (320 kg (705,53 lb), 9,53 moles), y cloruro de cinc anhidro (41 kg (90,45 lb), 0,66 moles). La mezcla se agitó a una temperatura de 85 °C durante 20 horas, después se enfrió a una temperatura de 52 °C. Se añadió a la mezcla 43,76 kg (96,48 lb) de una solución al 33 % de 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (DABCO) (0,28 moles) durante una hora. La mezcla se enfrió a continuación a una temperatura de 49 °C y se filtró a través de una bolsa de filtro de 200 micrómetros para proporcionar un polioéter líquido con las siguientes propiedades:

Viscosidad, 320 mPas (cps) a 25 °C (Brookfield CAP 2000+, husillo n.º 1, 1000 rpm); n_D^{20} = 1,553; Número de Abbe = 42; y contenido de grupos SH 11,8 % (peso equivalente de tiol: 280).

Ejemplo 21 - Síntesis de aducto 2: 1 de DMDS y dimetacrilato de etilenglicol

Se cargó dimercaptosulfuro de dietilo (42,64 g, 0,276 moles) en un matraz de 4 bocas de 100 ml equipado con un

agitador mecánico, un termómetro y dos adaptadores de paso de gas (uno para la entrada y el otro para la salida). El matraz se enjuagó con nitrógeno seco y se cargó bajo agitación con 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (0,035 g) obtenido de Aldrich. Se añadió dimetacrilato de etilenglicol (27,36 g, 0,138 moles) obtenido de Sartomer bajo el nombre comercial SR-206 en solución agitada de ditioil y base durante un periodo de 12 minutos. Debido a la exotermia, la temperatura de reacción se había incrementado desde temperatura ambiente hasta 54 °C durante la etapa de adición. Una vez completada la adición de dimetacrilato, la temperatura de reacción fue de 42 °C. La mezcla de reacción se calentó a 63 °C durante cinco horas y se evacuó a 63 °C/4-5 mm Hg durante 30 minutos para dar 70 g (rendimiento: 100 %) de un líquido incoloro (peso equivalente de tior: 255), y contenido de grupos SH del 12,94 %.

10 Ejemplo 22 - Síntesis de aducto 3: 2 de DMDS y dimetacrilato de etilenglicol

Se cargaron dimercaptosulfuro de dietilo (16,20 gramos, 0,105 moles) y dimetacrilato de etilenglicol (13,83 gramos, 0,0698 moles) en un pequeño frasco de vidrio y se mezclaron juntos utilizando un agitador magnético. Se añadió N,N-dimetilbencilamina (0,3007 gramos) obtenida de Aldrich, y la mezcla resultante se agitó y calentó usando un baño de aceite, a 75 °C durante 52 horas. Se obtuvo un líquido de incoloro a ligeramente amarillo, con un peso equivalente de tior de 314, una viscosidad de 1434 mPas (cps) a 25 °C (Brookfield CAP 2000+, husillo n.º 1, 100 rpm) y un contenido de grupos SH del 10,53 % por peso.

20 Ejemplo 23 - Síntesis de aducto 3: 2 de DMDS y dimetacrilato de 2,2'-tiodietanotiol

Se cargaron dimercaptosulfuro de dietilo (13,30 gramos, 0,0864 moles) y dimetacrilato de 2,2'-tiodietanotiol (16,70 gramos, 0,0576 moles) obtenido de Nippon Shokubai bajo el nombre comercial S2EG en un pequeño frasco de vidrio y se mezclaron juntos usando un agitador magnético. Se añadió N,N-dimetilbencilamina (0,0154 gramos) obtenida de Aldrich y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente (21-25 °C) durante 75 horas. Se obtuvo un líquido de incoloro a ligeramente amarillo, con un peso equivalente de tior de 488, una viscosidad de 1470 mPas (cps) a 25 °C (Brookfield CAP 2000+, husillo n.º 1, 10 0 rpm); índice de refracción $n_D^{20} = 1,6100$, Número de Abbe 36, y un contenido de grupos SH del 6,76 % en peso.

30 Ejemplo 24 - Síntesis de aducto 4: 3 de DMDS y metacrilato de alilo

Se mezclaron metacrilato de alilo (37,8 g, 0,3 moles) y dimercaptosulfuro de dietilo (61,6 g, 0,4 moles) a temperatura ambiente. Se añadieron tres gotas de 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno con agitación. La temperatura de la mezcla aumentó a 83 °C por la exotermicidad de la reacción. La mezcla se puso en un baño de aceite a 65 °C y se agitó a esta temperatura durante 21 horas. Se añadió Irgacure 812 (0,08 g) obtenido de Ciba y la mezcla se irradió con luz UV durante 1 minuto. La fuente de luz UV utilizada fue una lámpara de 300 vatios FUSION SYSTEMS UV, con una bombilla D, que se colocó a una distancia de 19 cm por encima de la muestra. La muestra se pasó por debajo de la fuente de luz UV a una velocidad lineal de 30,5 cm/minuto utilizando un modelo n.º C636R, disponible en el mercado en LESCO, Inc. Una sola pasada bajo la fuente de luz UV como se ha descrito imparte 16 julios/cm² de energía UV (UVA) a la muestra. Un análisis de titulación de SH llevado a cabo 10 minutos después de la irradiación UV, mostró un contenido de grupos SH del 6,4 % en peso y un peso equivalente de SH de 515. La viscosidad de este producto era de 215 mPas a 73 °C (Brookfield CAP 2000+), índice de refracción $n_D = 1,5825$, y número de Abbe 40.

45 Ejemplo 25- Síntesis de PTUPP 4

Se mezclaron 4,4-diciclohexilmetandiisocianato (Desmodur W) de Bayer (20,96 g, 0,08 moles), isoforon diisocianato (IPDI) de Bayer (35,52 g, 0,16 moles) y PTE ditioil 6 (32,0 g, 0,08 moles) y se desgasificaron al vacío durante 2,5 horas a temperatura ambiente. El dilaurato de dibutilestano (0,01 %) obtenido de Aldrich se añadió entonces a la mezcla y la mezcla se lavó con nitrógeno y se calentó durante 16 horas a una temperatura de 90 °C. El análisis del grupo SH mostró el consumo completo de los grupos SH. Se detuvo el calentamiento. La mezcla viscosa transparente resultante tenía una viscosidad (73 °C) de 1800 mPas (cP), índice de refracción (línea e): 1,555 (20 °C), número de Abbe 44; y grupos NCO 14,02 %.

55 Ejemplo 26 - Extensión de cadena de PTUPP 4

El PTUPP 4 (30 g) se desgasificó al vacío a una temperatura de 60 °C durante dos horas. Se mezclaron DETDA (7,57 g) y PTE ditioil 6 (2,02 g) y se desgasificaron al vacío a una temperatura de 60 °C durante 2 horas. A continuación, las dos mezclas se mezclaron a la misma temperatura y se cargaron entre el molde de placas de vidrio precalentadas. El material se curó en un horno precalentado a una temperatura de 130 °C durante cinco horas. El material curado era transparente y tenía un índice de refracción (línea e): 1,574 (20 °C) y número de Abbe 40.

Ejemplo 27 - Síntesis de PTUPP 5

Se mezclaron 4,4-diciclohexilmetandiisocianato (Desmodur W) de Bayer (99,00 g, 0,378 moles), PTE ditioil 6 (47,00 g, 0,118 moles) y polímero de estrella (Ejemplo 6) (4,06 g, 0,0085 moles) y se desgasificaron al vacío durante 2,5

horas a temperatura ambiente. A continuación se añadió dilaurato de dibutilestano (Aldrich) (0,01 %) y la mezcla se purgó con nitrógeno y se calentó durante 16 horas a 90 °C. El análisis del grupo SH mostró el consumo completo de los grupos SH. Se detuvo el calentamiento. La mezcla viscosa transparente resultante tenía una viscosidad (73 °C) de 1820 mPas (cP), índice de refracción (línea e): 1,553 (20 °C), número de Abbe 46; y grupos NCO 13,65 %.

5

Ejemplo 28 - Extensión de cadena de PTUPP 5

10 El PTUPP 5 (30 g) se desgasificó al vacío a una temperatura de 60 °C durante dos horas. Se mezclaron DETDA (6,94 g) y DMDS (1,13 g) y se desgasificaron al vacío a una temperatura de 60 °C durante dos horas. Las dos mezclas se mezclaron entonces a la misma temperatura y se cargaron entre el molde de placas de vidrio precalentadas. El material se curó en un horno precalentado a una temperatura de 130 °C durante cinco horas. El material curado era transparente y tenía un índice de refracción (línea e): 1,575 (20 °C) y un número de Abbe 41.

REIVINDICACIONES

1. Un poliureauretano que contiene azufre que tiene un índice de refracción de al menos 1,57, un número de Abbe de al menos 32, ambos como se miden de acuerdo con la norma ASTM-D542 y una densidad de menos de 1,3 gramos/cm³, medida de acuerdo con la norma ASTM-D792, cuando está al menos parcialmente curado, que se prepara mediante la reacción de:

(I)

(a) un prepolímero de poliuretano que contiene azufre; en donde el prepolímero de poliuretano que contiene azufre comprende el producto de reacción de:

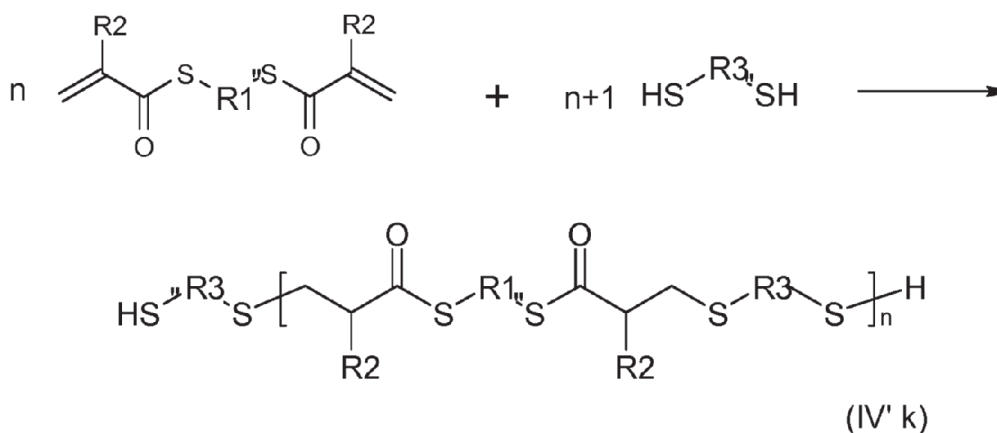
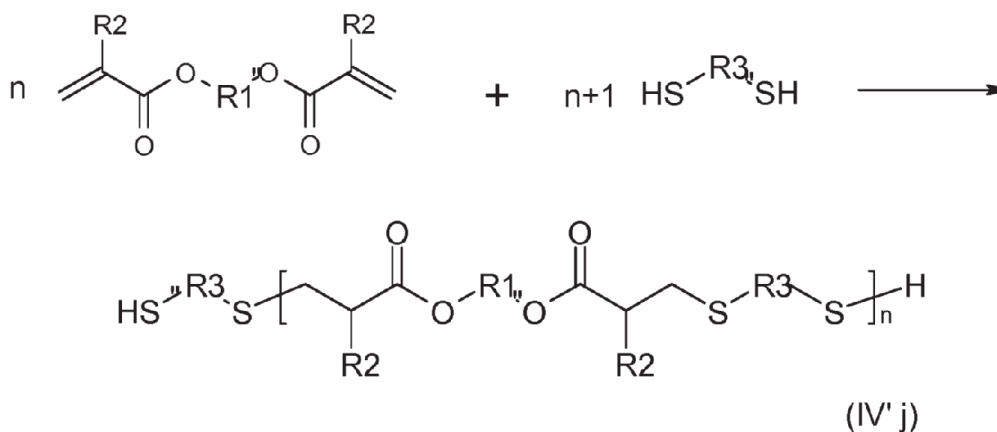
- (i) un poliisocianato; y
- (ii) un material de hidrógeno activo que contiene azufre, y

(b) un agente de curado que contiene amina, o

(II)

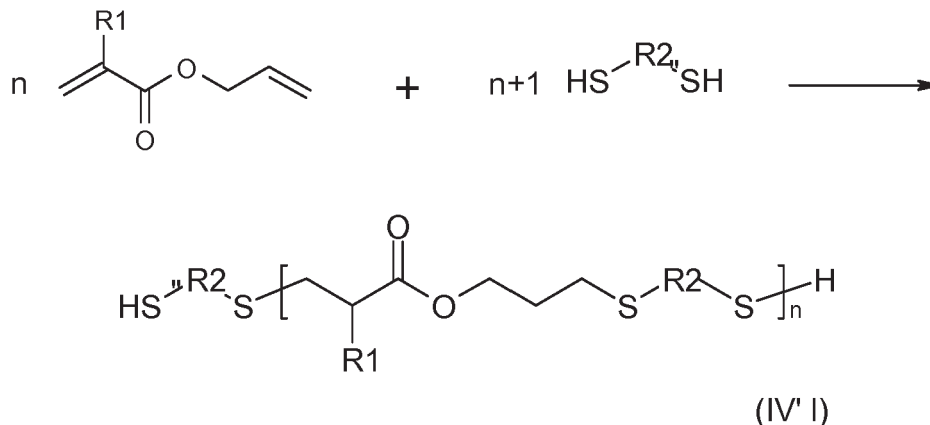
- (a) un poliisocianato;
- (b) un material de hidrógeno activo que contiene azufre; y
- (c) un agente de curado que contiene amina;

en donde el material de hidrógeno activo que contiene azufre es un politiol que comprende al menos un material representado por las siguientes fórmulas estructurales y esquemas de reacción:



en las que en (IV' j) y (IV' k) n es un número entero de 1 a 20; R₁ y R₃ son n-alquileo C₁ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arileno C₆ a C₈, alquilarileno C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos, -[(CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r-, en la que X es O o S, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, r es un número entero de 0 a 10; R₂ es hidrógeno o metilo;

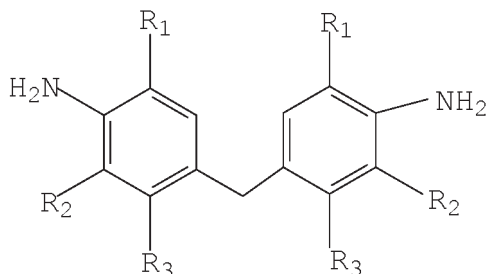
y



- 5 en las que n es un número entero de 1 a 20; R₁ es hidrógeno o metilo; R₂ es n-alquileo C₂ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arileno C₆ a C₈, alquilarileno C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos, $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_q-$, en donde X es O o S, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, r es un número entero de 0 a 10.
- 10 2. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho número de Abbe es al menos 35, preferentemente de 35 a 46.
3. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho índice de refracción es al menos 1,60.
- 15 4. El poliureauretano que contiene azufre de la reivindicación 1, en el que dicha densidad es inferior a 1,25 gramos/cm³.
- 20 5. El poliureauretano que contiene azufre de la reivindicación 1, en el que dicha densidad es de 1,15 a menos de 1,3 gramos/cm³.
- 25 6. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una resistencia al impacto de al menos 2 julios utilizando el ensayo de energía de impacto que consiste en analizar una lámina plana de polimerizado que tiene un espesor de 3 mm, dejando caer varias bolas de peso creciente desde una distancia de 50 pulgadas (1,25 metros) sobre el centro de la lámina.
- 30 7. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliisocianato se selecciona entre poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos y mezclas de los mismos.
- 35 8. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho poliisocianato se selecciona entre diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, sus dímeros cíclicos y trímeros cíclicos y mezclas de los mismos.
9. El material de poliureauretano que contiene azufre de la reivindicación 7, en el que dicho poliisocianato se selecciona entre 4,4'-metilénbis-(ciclohexil isocianato) y mezclas isoméricas de los mismos.
10. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho poliisocianato se selecciona entre el isómero trans, trans del 4,4'-metilénbis-(ciclohexilisocianato).
- 40 11. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho poliisocianato se selecciona entre 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-isocianato; meta-tetrametilxilen diisocianato (1,3-bis-(1-isocianato-1-metiletil)-benceno) y mezclas de los mismos.
- 45 12. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho agente de curado que contiene amina comprende compuestos que contienen amina y compuestos que contienen azufre.
- 50 13. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho agente de curado que contiene amina es una poliamina que tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados independientemente entre amina primaria (-NH₂), amina secundaria (-NH-) y combinaciones de las mismas.

14. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicha poliamina se selecciona entre poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y mezclas de las mismas.

5 15. El poliureauretano que contiene azufre de la reivindicación 13, en el que dicha poliamina está representada por la siguiente fórmula estructural y mezclas de las mismas:



10 en la que R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente entre grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo, y R_3 se selecciona entre hidrógeno y cloro.

16. El poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho agente de curado que contiene amina es 4,4'-metilenbis-(3-cloro-2,6-dietilanilina).

15 17. El poliureauretano que contiene azufre de la reivindicación 13, en el que dicho agente de curado que contiene amina se selecciona entre 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno; 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno y mezclas de los mismos.

18. El poliureauretano que contiene azufre de la reivindicación 13, en el que dicho agente de curado que contiene amina tiene una relación de equivalentes de NCO/NH₂ de 1,0 NCO/0,60 NH₂ a 1,0 NCO/1,20 NH₂.

20 19. Un método para preparar un poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende hacer reaccionar

(I)

25 (a) un prepolímero de poliuretano que contiene azufre, en donde el prepolímero de poliuretano que contiene azufre comprende el producto de reacción de:

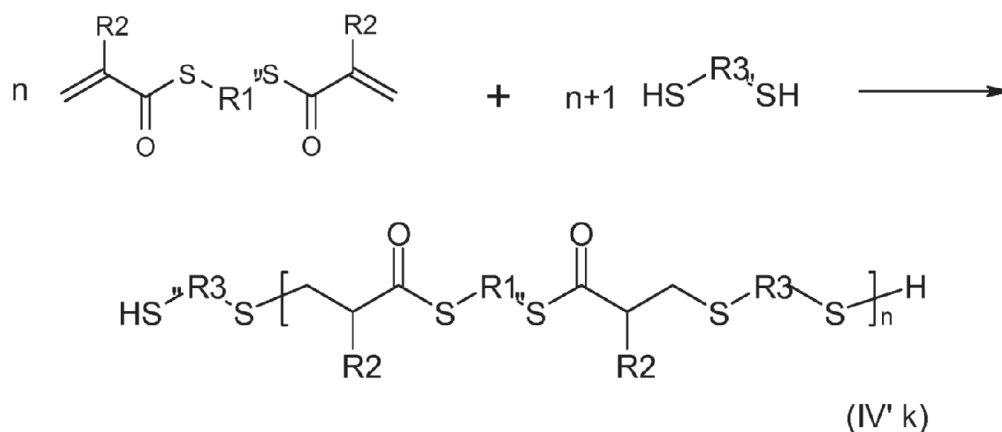
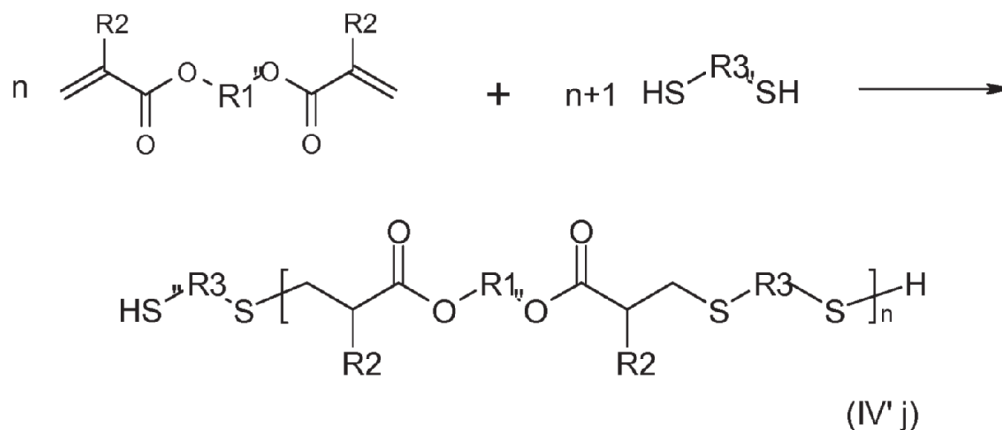
30 (i) un poliisocianato; y
(ii) un material de hidrógeno activo que contiene azufre, y

(b) un agente de curado que contiene amina, o

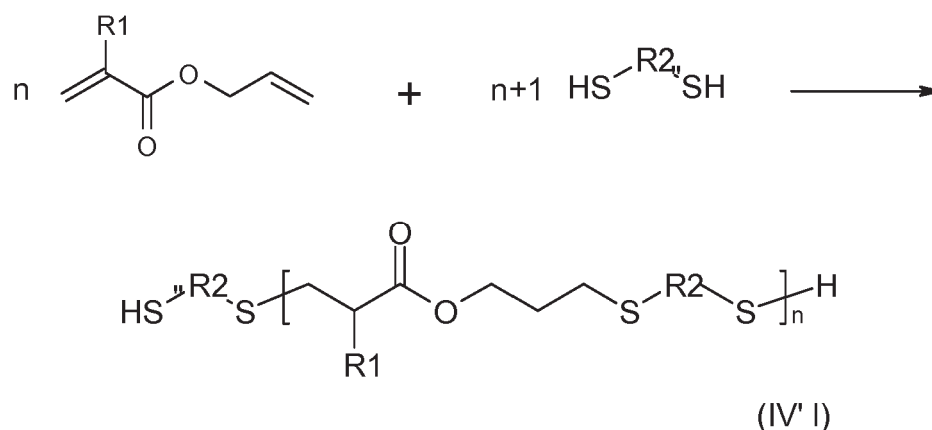
(II)

35 (a) un poliisocianato;
(b) un material de hidrógeno activo que contiene azufre; y
(c) un agente de curado que contiene amina;

40 en donde el material de hidrógeno activo que contiene azufre es un politol que comprende al menos un material representado por las siguientes fórmulas estructurales:



5 en las que en (IV' j) y (IV' k) n es un número entero de 1 a 20; R₁ y R₃ son n-alquileo C₁ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arileno C₆ a C₈, alquilarileno C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos, -[(CH₂)_p-X-]_q-(-CH₂)_r-, en donde X es O o S, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, r es un número entero de 0 a 10; R₂ es hidrógeno o metilo; y



10 en las que n es un número entero de 1 a 20; R₁ es hidrógeno o metilo; R₂ es n-alquileo C₂ a C₆, alquileo ramificado C₂ a C₆, cicloalquileo C₆ a C₈, grupo alquilocicloalquileo C₆ a C₁₀, arileno C₆ a C₈, alquilarileno C₆ a C₁₀, grupos alquilo que contienen enlaces éter o enlaces tioéter o enlaces éster o enlaces tioéster o combinaciones de los mismos -[(CH₂)_p-O-]_q-(-CH₂)_r-, en donde X es O o S, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, r es un número entero de 0 a 10.

15 20. El método de la reivindicación 19, en el que dicho poliisocianato se selecciona entre poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos y mezclas de los mismos.

21. El método de la reivindicación 19, en el que dicho agente de curado que contiene amina es un agente de curado que contiene amina y que contiene azufre.
- 5 22. Un artículo óptico que comprende un poliureauretano que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1.
23. El artículo de la reivindicación 22 que es una lente oftálmica.
24. El artículo de la reivindicación 22 que es un artículo fotocromico.
- 10 25. El artículo de la reivindicación 24, en donde comprende un sustrato al menos parcialmente curado, y al menos una cantidad fotocromica de una sustancia fotocromica.
26. El artículo de la reivindicación 25, en el que dicha sustancia fotocromica está al menos parcialmente embebida en dicho sustrato.
- 15 27. El artículo de la reivindicación 25, en el que dicho sustrato está recubierto al menos parcialmente con una composición de recubrimiento que comprende al menos una cantidad fotocromica de una sustancia fotocromica.
- 20 28. El artículo de la reivindicación 25, en el que dicha sustancia fotocromica comprende al menos un naftopirano.
29. El artículo de la reivindicación 25, en el que dicha sustancia fotocromica se selecciona entre espiro (indolin) naftoxazinas, espiro (indolin) benzoxazinas, naftopiranos, naftopiranos, ditiizonatos organometálicos, fulgidas y fulgimidas y mezclas de los mismos.