

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 426**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/71</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/02</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/28</b>	(2006.01)
<b>C08L 75/16</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/69</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2015 PCT/US2015/016566**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15127041**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2015 E 15707500 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3107946**

54 Título: **Una poliisourea**

30 Prioridad:

**20.02.2014 US 201461942351 P**  
**16.12.2014 US 201462092507 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.01.2019**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KUMAR, RAJESH y**  
**LEBEDINSKI, NIKOLAY**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 695 426 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**

Una poliisourea

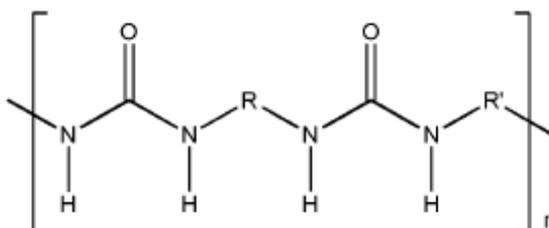
Antecedentes de la divulgación

1. Campo de la divulgación

5 La divulgación objeto se refiere generalmente a una composición para formar una poliiso-urea.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 En la técnica se conocen generalmente poli-ureas, y se usan en una amplia variedad de productos comerciales que incluyen lubricantes, adhesivos, sellantes, recubrimientos, materiales composite e incluso como una resina elastomérica. Las poliureas se forman normalmente por medio de polimerización (poliadición) de la fracción funcional de isocianato (por ejemplo, diisocianatos) y de la fracción funcional de amina (por ejemplo, poliaminas). Tales fracciones reaccionan normalmente de manera rápida sin un catalizador para formar las poliureas que son químicamente estables y tiene la siguiente estructura general:



15 En contraste con las poliureas, las polisoureas no se forman tan fácilmente y, por lo tanto, no comparten la popularidad comercial de las poliureas. Existe una necesidad en la técnica de un procedimiento eficiente para formar polisoureas que produzca polisoureas que puedan ajustarse a la medida a las aplicaciones específicas, por lo tanto, usarse en una amplia variedad de productos comerciales que incluyen lubricantes, adhesivos, sellantes, recubrimientos, materiales composite e incluso como una resina elastomérica.

20 La publicación US 5,079,326 se refiere a una resina termoendurecible que tiene alta resistencia térmica, gran fortaleza, resistencia a las llamas y buena capacidad de tratamiento, que pueden obtenerse haciendo reaccionar policarbodiimidas producidas sustancialmente a partir de uno o varios tipos de poliisocianatos orgánicos con agentes reticulantes que tienen dos o más grupos hidrógeno activos en sus moléculas, uno o más tipos de compuestos que tienen grupos epoxi en sus moléculas o compuestos capaces de acelerar la reacción de trimerización de la carbodiimida; y a procedimientos de preparación de la misma.

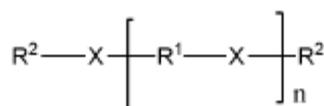
25 La publicación EP 0 628 582 divulga algunas policarbodiimidas aromáticas. También se divulga el uso de una policarbodiimida aromática que contiene solamente grupos de carbodiimida aromática en calidad de reticulante para un polímero aglutinante de recubrimiento que porta grupos carboxilo.

La publicación EP 1 476 406 se refiere a dispersiones acuosas que consisten en policarbodiimidas que esencialmente no portan grupos carboxilo.

30 Resumen de la divulgación y ventajas

35 La divulgación objeto proporciona una composición para formar una polisourea que comprende una policarbodiimida protegida y un polioli. La policarbodiimida protegida comprende el producto de reacción de un diisocianato y un monoisocianato en presencia de un eliminador de oxígeno y un catalizador de carbodiimidización y en ausencia de disolventes, tiene 0.25% en peso o menos de grupos isocianato libres y es un líquido a 25 °C. La divulgación objeto también proporciona una polisourea que comprende el producto de reacción de la policarbodiimida protegida y el polioli.

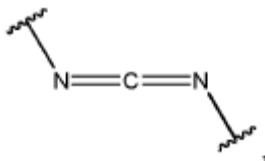
La presente invención se dirige además a una polisourea que tiene la siguiente fórmula:



en la cual cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo;

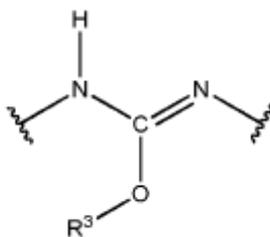
40 cada X es independientemente:

un grupo carbodiimida que tiene la siguiente estructura:



o

un grupo iso-urea que tiene la siguiente estructura:



5

o isómeros ópticos y geométricos del mismo;

donde al menos un X es un grupo poliisourea y R<sup>3</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo;

cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, aromático, heterocíclico o de heteroarilo; y

10 n es un número entero desde 1 a 50.

La composición es líquida a temperatura ambiente y es estable. Además, la actual composición reacciona de modo consistente para formar poliisourea que puede adaptarse a la medida a las aplicaciones específicas.

Descripción breve de los dibujos

15 Las ventajas de la presente divulgación se apreciarán más fácilmente en la medida que la misma se entienda mejor por referencia a la siguiente descripción detallada al considerarla en conexión con los dibujos acompañantes.

La figura 1 es un análisis termogravimétrico (TGA) de la reacción química de una composición que comprende una policarbodiimida y un poliol, y la formación subsiguiente de una poliisourea.

La figura 2 es un análisis mecánico dinámico (DMA) de la poliisourea de la figura 1.

La figura 3 es un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la poliisourea de la figura 1.

20 La figura 4 es un espectro de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) de la composición de la figura 1.

La figura 5 es un espectro de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier ("FTIR") de la poliisourea de la figura 1.

25 La figura 6 es un análisis termo-gravimétrico (TGA) de la reacción química entre una policarbodiimida protegida, un poliol y un diol y la formación de una poliisourea.

La figura 7 es un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la poliisourea de la figura 6.

La figura 8 es un análisis mecánico dinámico (DMA) de la poliisourea de la figura 6.

Descripción detallada de la divulgación

30 La presente divulgación proporciona una composición para formar una poliisourea ("la composición"), un procedimiento para preparar la poliisourea ("el procedimiento"), y la poliisourea, los cuales se describen, cada uno, detalladamente a su vez más adelante. En lo sucesivo se describen diversas formas de realización de la composición, del procedimiento y de la poliisourea. Debe notarse que las formas específicas de realización no pretenden ser una descripción exhaustiva o una limitación a los aspectos más amplios discutidos aquí. Un aspecto

descrito conjuntamente con una forma particular de realización no se limita necesariamente a esa forma de realización y puede practicarse con otra u otras formas de realización.

La composición incluye una policarbodiimida protegida ("la policarbodiimida") y un polioliol. La policarbodiimida comprende el producto de reacción de un diisocianato y un monoisocianato en presencia de un eliminador de oxígeno y un catalizador de carbodiimidización y en ausencia de disolventes, tiene 0.25% en peso o menos de grupos isocianato libres, y es un líquido a 25 °C.

En general, "sustituido" se refiere a un grupo alquilo, alqueno, alquino, arilo o a un grupo éter, tal como se define más adelante (por ejemplo, un grupo alquilo) en el cual uno o más enlaces con un átomo de hidrógeno contenidos allí se reemplazan por un enlace a un átomo que no es de hidrógeno o no es de carbono. Grupos sustituidos también incluyen grupos en los cuales uno o más enlaces a uno o varios átomos de carbono o hidrógeno son reemplazados por uno o varios enlaces, que incluyen enlaces dobles o triples, con un heteroátomo. Por lo tanto, un grupo sustituido será sustituido con uno o varios sustituyentes, a menos que se especifique de otra manera. En algunas formas de realización, un grupo sustituido es sustituido con 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes. Ejemplos de grupos sustituyentes incluyen: halógenos (es decir, F, Cl, Br e I); grupos hidroxilo; alcoxi, alquenoxi, alquinoxi, ariloxi, aralquiloxi, heterociclioxi, y heterociclihalcoxi; carbonilo (oxo); carboxilos; ésteres; uretanos; oximas; hidroxilaminas; alcoxiaminas; aralcoxiaminas; tioles; sulfuros; sulfóxidos; sulfonas; sulfonilos; sulfonamidas; aminas; óxidos de N; hidrazinas; hidrazidas; hidrazonas; azidas; amidas; ureas; amidinas; guanidinas; enaminas; imidas; isocianatos; isotiocianatos; cianatos; tiocianatos; iminas; grupos nitro; nitrilos (es decir, CN); y similares.

Tal como se usan aquí, grupos "alquilo" incluyen grupos alquilo de cadena recta y ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y normalmente de 1 a 12 átomos de carbono o, en algunas formas de realización, de 1 a 8 átomos de carbono. Tal como se emplean aquí, "grupos alquilo" incluyen grupos cicloalquilo, como se definen más adelante. Los grupos alquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. Ejemplos de grupos alquilo de cadena recta incluyen grupos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, y n-octilo. Ejemplos de grupos alquilo ramificados incluyen, pero no se limitan a grupos isopropilo, sec-butilo, t-butilo, neopentilo e isopentilo. Grupos alquilo sustituidos representativos pueden ser sustituidos una o varias veces con, por ejemplo, grupos amino, tio, hidroxilo, ciano, alcoxi, y/o halo, tales como grupos F, Cl, Br e I. Tal como se usa aquí, el término haloalquilo es un grupo alquilo que tiene uno o varios grupos halo. En algunas formas de realización, haloalquilo se refiere a un grupo per-haloalquilo. Grupos alqueno son grupos alquilo y valientes. Grupos cicloalquilo son grupos alquilo cíclicos tales como, pero no limitados a, grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. En algunas formas de realización, el grupo cicloalquilo tiene 3 a 8 miembros en el anillo, mientras en otras formas de realización el número de átomos de carbono en el anillo oscilan desde 3 a 5, 6 o 7. Los grupos cicloalquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. Los grupos cicloalquilo incluyen además grupos cicloalquilo policíclicos tales como, pero no limitados a, grupos norbornilo, adamantilo, bornilo, canfenilo, isocanfenilo y carenilo, y anillos fusionados tales como, pero no limitados a, decalinilo, y similares. Los grupos cicloalquilo también incluyen anillos que son sustituidos con grupos alquilo de cadena recta o ramificada, tal como se han definido antes. Los grupos cicloalquilo no sustituidos representativos pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez, tales como, pero no limitados a: grupos ciclohexilo 2,2-; 2,3-; 2,4-; 2,5- o 2,6-disustituidos o grupos norbornilo o cicloheptilo mono-, di-, o tri-sustituidos, que pueden ser sustituidos con, por ejemplo, grupos alquilo, alcoxi, amino, tio, hidroxilo, ciano, y/o halo.

Los grupos alqueno son grupos alquilo de cadena recta, ramificada o cíclicos que tienen 2 a 28 átomos de carbono, y que también incluyen al menos un enlace doble. En algunas formas de realización los grupos alqueno tienen de 1 a 12 átomos de carbono o, normalmente, de 1 a 8 átomos de carbono. Los grupos alqueno pueden ser sustituidos o no sustituidos. Grupos alqueno ejemplares incluyen vinilo, propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, ciclohexenilo, ciclopentenilo, ciclohexadienilo, butadienilo, pentadienilo, y hexadienilo, entre otros. Los grupos alqueno pueden ser sustituidos de manera similar a los grupos alquilo. Los grupos alqueno equivalentes, es decir grupos alqueno con dos puntos de unión, incluyen, pero no se limitan a  $\text{CH-CH=CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2$ , o  $\text{C=CHCH}_3$ .

Tal como se usa aquí, grupos "arilo" o "aromáticos" son hidrocarburos aromáticos cíclicos que no contienen heteroátomos. Grupos arilo incluyen sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos y policíclicos. Por lo tanto, los grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos fenilo, azuleno, heptaleno, bifenileno, indaceno, fluoreno, fenantreno, trifenileno, pireneno, naftaleno, criseno, bifenilo, antraceno, indenilo, indanilo, pentaleno, y naftilo. En algunas formas de realización, los grupos arilo contienen 6-14 átomos de carbono, y en otras desde 6 a 12 o incluso 6-10 átomos de carbono en las porciones de anillo de los grupos. La expresión "grupos arilo" incluye grupos que contienen anillos fusionados, tales como sistemas de anillo aromático dos-alifáticos fusionados (por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo, y similares). Los grupos arilo pueden ser sustituidos o no sustituidos.

Los grupos heteroarilo son compuestos de anillo aromático que contienen 5 o más miembros en el anillo, de los cuales uno o más es un heteroátomo tal como, pero no limitado a, N, P, O y S. A menos que se indique expresamente de otra manera, los grupos heteroarilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. Los grupos heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, grupos tales como grupos pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, tiofenilo, benzotiofenilo, furanilo, benzofuranilo, indolilo, azaindolilo (pirrolopiridilo), indazolilo, benzimidazolilo, imidazopiridilo (azabenzimidazolilo), pirazolopiridilo, triazolopiridilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, imidazopiridilo, isoxazolopiridilo, tianaftaleno, purinilo, xantinilo, adeninilo, guaninilo, quinolinilo, isoquinolinilo, tetrahidroquinolinilo, quinoxalinilo y quinazolinilo.

Los grupos heterocíclicos incluyen compuestos de anillo no aromático que contienen 3 o más miembros en el anillo, de los cuales uno o más es un heteroátomo tal como, pero no limitado a, N, O y S. En algunas formas de realización, los grupos heterocíclicos incluyen 3 a 20 miembros en el anillo, mientras que otros grupos de este tipo tienen 3 a 6, 3 a 10, 3 a 12, o 3 a 15 miembros en el anillo. Los grupos heterocíclicos abarcan sistema de anillo insaturados, parcialmente saturados y saturados, tales como, por ejemplo, grupos imidazolilo, imidazolínilo y imidazolidínilo. A menos que se indique expresamente de otra manera, los grupos heterocíclicos pueden ser sustituidos o no sustituidos. Los grupos heterocíclicos incluyen, pero no se limitan a, grupos aziridinilo, azetidínilo, pirrolidinilo, imidazolidínilo, pirazolidínilo, tiazolidínilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofuranilo, dioxolilo, furanilo, tiofenilo, pirrolilo, pirrolínilo, imidazolilo, imidazoiínilo, pirazolilo, pirazolinilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolinilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, piperidilo, piperazinilo, morfolínilo, tiomorfolínilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, oxatiano, dioxilo, ditanilo, piranilo, piridilo, pirimidínilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, dihidropiridilo, dihidroditiínilo, dihidroditiínilo, homopiperazinilo, quinuclidilo, indolilo, indolínilo, isoindolilo, azaindolilo (pirrolopiridilo), indazolilo, indolizínilo, benzotriazolilo, benzimidazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, benzoxadiazolilo, benzoxazinilo, benzoditeínilo, benzoxateínilo, benzotiazínilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, benzo[1,3]dioxolilo, pirazolopiridilo, imidazopiridilo (azabenzimidazolilo), triazolopiridilo, isoxazolopiridilo, purínilo, xantínilo, adenínilo, guanínilo, quinolínilo, isoquinolínilo, quinolizínilo, quinoxalínilo, quinazolinilo, cinnolínilo, ftalazinilo, naftiridinilo, pteridinilo, tianaftalenilo, dihidrobenzotiazínilo, dihidrobenzofuranilo, dihidroindolilo, dihidrobenzodioxínilo, tetrahidroindolilo, tetrahidroindazolilo, tetrahidrobenzimidazolilo, tetrahidrobenzotriazolilo, tetrahidropirrolopiridilo, tetrahidropirazolopiridilo, tetrahidroimidazopiridilo, tetrahidrotriazolopiridilo, y tetrahidroquinolínilo. Los grupos heterocíclicos sustituido representativos pueden ser mono-sustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero no limitados a grupos piridilo o morfolínilo, los cuales son 2-, 3-, 4-, 5-, o 6-sustituidos, o disustituidos con diversos sustituyentes, tales como aquellos listados antes.

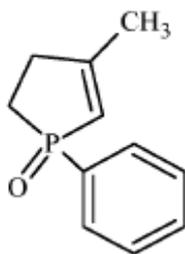
Tal como se ha descrito antes, la composición incluye la policarbodiimida y la policarbodiimida comprende el producto de reacción del diisocianato y el monoisocianato en presencia del eliminador de oxígeno. El eliminador de oxígeno puede ser cualquier tipo de eliminador de oxígeno conocido por aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, en cualquiera de las formas de realización de aquí, el eliminador de oxígeno puede ser trifenilfosfito.

Como también se describió antes, la policarbodiimida comprende el producto de reacción del diisocianato y el monoisocianato en presencia del catalizador de carbodiimidización.

El catalizador de carbodiimidización puede ser cualquier tipo de catalizador de carbodiimidización conocido por aquellos expertos en la técnica para producir una policarbodiimida. Generalmente, el catalizador de carbodiimidización se selecciona del grupo de amidas terciarias, compuestos metálicos básicos, sales metálicas de ácido carboxílico y/o compuestos organo-metálicos no básicos. En algunas formas de realización, el catalizador de carbodiimidización comprende un compuesto de fósforo.

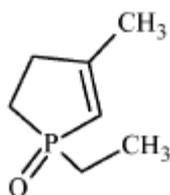
Ejemplos específicos de compuestos de fósforo, adecuados para los propósitos del catalizador de carbodiimidización incluyen óxidos de fosfoleno. Ejemplos adecuados, no limitantes de óxido de fosfoleno incluyen óxidos de fosfoleno, tales como óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno (MPPO), 1-óxido de 1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 3-metil-1-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-etil-2-fosfoleno, óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno, isómeros de 3-fosfoleno de los mismos, y óxido de 3-metil-1-etil-2-fosfoleno (MEPO).

Un óxido de fosfoleno particularmente adecuado es MPPO, representado por la siguiente estructura:



40

Otro óxido de fosfoleno particularmente adecuado es MEPO, representado por la siguiente estructura:



Ejemplos adicionales de compuestos fosforosos adecuados para los propósitos del catalizador de carbodiimidización incluyen, pero no se limitan a, fosfatos, diaza- y oxaza fosfolenos y fosforinanos. Ejemplos específicos de tales compuestos fosforosos incluyen, pero no se limitan a, ésteres de fosfato y otros fosfatos tales como trimetil-fosfato, trietil-fosfato, tributil-fosfato, tri-2-etilhexil-fosfato, tributioxietil-fosfato, trioleil-fosfato, trifenil-fosfato, tricresil-fosfato, trixilenil-fosfato, cresil-difenil-fosfato, xilenil-difenil-fosfato, 2-etilhexildifenil-fosfato, y similares; los fosfatos ácidos, tales como fosfato ácido de metilo, fosfato ácido de etilo, fosfato ácido de iso-propilo, fosfato ácido de butilo, fosfato ácido de 2-etilhexilo, fosfato ácido de isodecilo, fosfato ácido de laurilo, fosfato ácido de isotridecilo, fosfato ácido de miristilo, fosfato ácido de isostearilo, fosfato ácido de oleilo, y similares; fosfitos terciarios tales como trifenil-fosfito, tri(p-cresil)-fosfito, tris(nonilfenil)-fosfito, triisooctil-fosfito, difenilisdodecil-fosfito, fenildiisodecil-fosfito, trisodecil-fosfito, triestearil-fosfito, trioleil-fosfito y similares; fosfitos secundarios tales como di-2-etilhexil-hidrofosfito, dilauril-hidrofosfito, dioleil-hidrofosfito, y similares; y óxido de fosfina tales como óxido de trietilfosfina, óxido de tributilfosfina, óxido de trifenilfosfina, óxido de tris(clorometil)fosfina, óxido de tris(clorometil)fosfina, y similares. Los catalizadores de carbodiimidización que comprenden ésteres de fosfato y los procedimientos para su preparación se describen en la patente estadounidense No. 3,056,835.

Otros ejemplos de catalizador de carbodiimidización incluyen, pero no se limitan a, óxido de 1-fenil-3-metil fosfoleno, óxido de 1-bencil-3-metil fosfoleno, óxido de 1-etil-3-metil fosfoleno, dicloruro de 1-fenil-3-metil fosfoleno, dicloruro de 1-bencil-3-metil fosfoleno, dicloruro de 1-etil-3-metil fosfoleno, sulfuro de 1-fenil-3-metilfosfoleno, sulfuro de 1-fenil-3-metil fosfoleno, sulfuro de 1-bencil-3-metil fosfoleno, sulfuro de 1-etil-3-metil fosfoleno, óxido de 1-fenil-1-fenilimino-3-metil fosfoleno, óxido de 1-bencil-1-fenilimino-3-metil fosfoleno, óxido de 1-etil-1-fenilimino-3-metil fosfoleno, 1-fenil fosfolidina, 1-bencil fosfolidina, 1-etil fosfolidina, y óxido de 1-fenil-3-metil fosfoleno.

El catalizador de carbodiimidización puede comprender alternativamente diaza y oxaza fosfolenos y fosforinanos. Diaza y oxaza fosfolenos y fosforinanos y procedimientos para su preparación se describen en la patente estadounidense No. 3,522,303. Diaza- y oxaza fosfolenos y fosforinanos específicos incluyen, pero no se limitan a, 2-óxido de 2-etil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-clorometil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-triclorometil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-fenil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-fenil-1,3-dimetil-1,3,2-diaza-fosforinano; 2-óxido de 2-bencil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido 2-alil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-bromometil- 1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-ciclohexil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-ciclohexil-1,3-dimetil-1,3,2-diafosfolano; 2-óxido de 2-(2-etoxietil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; y 2-óxido de 2-naftil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano, trietil-fosfato, hexametil-fosforamida, y similares.

El catalizador de carbodiimidización puede comprender una triaril-arsina. Las triaril-arsinas y los procedimientos para su preparación se describen en la patente estadounidense No. 3,406,198. Ejemplos específicos de triaril-arsinas incluyen, pero no se limitan a, trifenilarisina, tris(p-tolil)arsina, tris(p-metoxifenil)arsina, tris(p-etoxifenil)arsina, tris(p-clorofenil)arsina, tris(p-fluorofenil)arsina, tris(2,5-xilil)arsina, tris(p-cianofenil)arsina, tris(1-naftil)arsina, tris(p-metilmercaptofenil)arsina, tris(p-bifenilil)arsina, p-clorofenil-bis(ptolil)arsina, fenil(p-clorofenil)(p-bromofenil)arsina, y similares. Compuestos adicionales de arsina se describen en la patente estadounidense No. 4,143,063. Ejemplos específicos de tales compuestos de arsina incluyen, pero no se limitan a, óxido de trifenilarisina, óxido de trietilarsina, óxido de arsina enlazado a un polímero, y similares.

Además, el catalizador de carbodiimidización puede comprender derivados metálicos de acetilacetona. Los derivados metálicos de acetilacetona y los procedimientos se describen en la patente estadounidense No. 3,152,131. Ejemplos específicos de derivados metálicos de acetilacetona incluyen, pero no se limitan a, derivados metálicos de acetilacetona, tales como los derivados de berilio, aluminio, zirconio, cromo y hierro.

Ejemplos adicionales del catalizador de carbodiimidización incluyen complejos metálicos derivados de un elemento de transición del grupo d y un ligando de enlazamiento  $\pi$  seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, óxido nítrico, hidrocarbilsocianuros, trihidrocarbilsocianuro, trihidrocarbilsocianuro, trihidrocarbilsocianuro, y dihidrocarbilsulfuro, en cuyo caso el hidrocarbilo en cada ejemplo contiene desde 1 a 12 átomos de carbono, inclusive, siempre que al menos uno de los ligandos de enlazamiento  $\pi$  en el complejo sea monóxido de carbono o hidrocarbilsocianuro. Tales complejos metálicos y procedimientos para preparación se describen en la patente estadounidense No. 3,406,197. Ejemplos específicos de complejos metálicos incluyen, pero no se limitan a, pentacarbonilo de hierro, pentacarbonilo de di-hierro, hexacarbonilo de tungsteno, hexacarbonilo de molibdeno, hexacarbonilo de cromo, decacarbonilo de di-manganeso, tetracarbonilo de níquel, pentacarbonilo de rutenio, el complejo tetracarbonilo de hierro:metilsocianuro, y similares.

El catalizador de carbodiimidización puede comprender compuestos orgánicos de estaño. Ejemplos específicos de compuestos orgánicos de estaño incluyen, pero no se limitan a, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, di(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, maleato de dibutilestaño, maleato de di(n-octil)estaño, óxido de bis(dibutilacetoxitina), óxido de bis(dibutil-lauroiloxitina), dibutóxido de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, disalicilato de dibutilestaño, bis(isooctilmaleato) de dibutilestaño, bis(isopropilmaleato) de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, acetato de tributilestaño, succinato de dibutilestaño iso-propilo, linoleato de tributilestaño, nicotinato de tributilestaño, dilaurato de dimetilestaño, óxido de dimetilestaño, óxido de dioctilestaño, óxido de bis(tributilestaño), óxido de difenilestaño, acetato de trifenilestaño, acetato de tri-n-propilestaño, laurato de tri-n-propilestaño y óxido de bis(tri-n-propilestaño), dilauril-mercaptida de dibutilestaño, bis(isooctilmercaptoacetato) de dibutilestaño, óxido de bis(trifenilestaño), oxalato de estaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, acetato de

estaño, butirato de estaño, 2-etilhexanoato de estaño, laurato de estaño, palmitato de estaño, estearato de estaño y similares. Compuestos orgánicos de estaño que sirven de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, oxalato de estaño, oleato de estaño y 2-etilhexanoato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurilmercaptida de dibutilestaño, bis(isooctilmercaptoacetato) de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de bis(trifenilestaño), y óxido de bis(tri-n-butilestaño).

Además, el catalizador de carbodiimidización puede comprender diversos complejos de carbenos orgánicos y metálicos, complejos de titanio (IV), complejos de cobre (I) y/o de cobre (II).

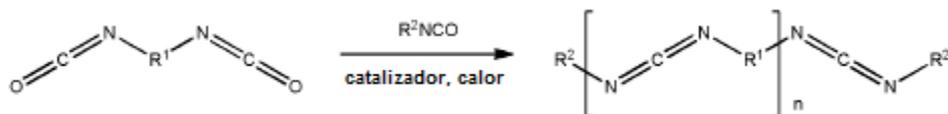
En cualquiera de las formas de realización anteriores el catalizador de carbodiimidización puede ser óxido de fosfoleno, o cualquiera de los catalizadores de carbodiimidización descritos en la patente estadounidense No. 6,489,503.

Como se ha descrito antes, la policarbodiimida protegida comprende el producto de reacción del diisocianato y del monoisocianato en ausencia de disolvente o de otros monómeros de tipo disolvente. En diversas formas de realización, "en ausencia de disolvente" se define como la formación de solvente en una cantidad de menos de 2, alternativamente de menos de 1, alternativamente de menos de 0.5, alternativamente menos de 0.25, alternativamente menos de 0.1, alternativamente 0, partes en peso con base en el peso total de los componentes (por ejemplo, el monoisocianato, el diisocianato, etc.) usados para formar la policarbodiimida protegida.

Ejemplos no limitantes de disolventes incluyen, pero no se limitan a, disolventes orgánicos tales como acetona, benceno, tolueno, éteres, acetatos, disolventes orgánicos volátiles, y combinaciones de los mismos. Disolventes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, acetona, benceno, tolueno, cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetileno, hexacloroetileno, tetracloruro de carbono, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo o similares. En algunas formas de realización, la policarbodiimida se forma en ausencia de monómeros "disolventes". Tales monómeros disolventes incluyen, pero no se limitan a, estireno, metilestireno, alcohol vinílico, ésteres de vinilo, glicoles, ésteres de glicol, amidas, y vinil-amidas.

En diversas formas de realización, el diisocianato y el monoisocianato pueden hacerse reaccionar en una atmósfera inerte, es decir, una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno. Durante la etapa de polimerización del componente isocianato puede utilizarse cualquier atmósfera inerte conocida en la técnica. La atmósfera inerte puede incluir un gas inerte, tal como nitrógeno, argón, helio y dióxido de carbono, etc.

Desde una perspectiva de reacción química, la policarbodiimida puede prepararse de acuerdo con la reacción descrita en el esquema 1 más adelante:



En la reacción descrita en el esquema 1, la policarbodiimida se prepara en un procedimiento que incluye combinar diisocianato, un eliminador de oxígeno, un monoisocianato y un catalizador de carbodiimidización para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calienta luego a una temperatura y durante un tiempo suficiente para formar la policarbodiimida. El procedimiento da lugar a una policarbodiimida que tiene 0.25% en peso o menos, alternativamente 0.1 % en peso o menos, de grupos isocianato libres. Otras etapas de combinación y calentamiento se llevan a cabo en ausencia de un disolvente.

Como fácilmente se entiende en la técnica, el gas dióxido de carbono se libera durante la etapa de polimerización del componente isocianato. Específicamente, el dióxido de carbono es un subproducto formado cuando los grupos isocianato (-N=C=O) que están presentes en el componente isocianato reaccionan entre sí para formar enlaces de carbodiimida (-N=C=N-).

Durante el procedimiento de formación de la policarbodiimida, el diisocianato, el monoisocianato, el eliminador de oxígeno y el catalizador de carbodiimidización pueden ser adicionados a un reactor todos juntos y en cualquier orden. En una forma de realización, el diisocianato, el monoisocianato y el eliminador de oxígeno se combinan y calientan antes de la adición del catalizador de carbodiimidización. Una vez formada, la mezcla de reacción puede calentarse a una temperatura de 30 a 200, alternativamente de 60 a 120, alternativamente de 100 a 110, °C durante un tiempo de 2 horas a 48 horas, alternativamente de 4 horas a 20 horas, alternativamente de 4 horas a 14 horas.

En el esquema 1, R<sup>1</sup> es un grupo conector, el cual en el diisocianato es el grupo sobre el cual se localizan los isocianatos. En la mezcla de reacción también se incluye un monoisocianato (R<sup>2</sup>NCO) que resulta en los grupos terminales que protegen la policarbodiimida.

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser individualmente grupos alquilo, cicloalquilo, aromáticos, heterocíclicos o de heteroarilo. En algunas formas de realización de los compuestos anteriores, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser individualmente un grupo alquilo de

- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, heterocíclicos de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, o un grupo heteroarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Por ejemplo, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser individualmente un grupo metileno, etileno, propileno, isopropileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decalinileno, dodecileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, tolilo, 1,5-naftilo, isoforona o 1,3-xililo. En algunas formas de realización, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, isopropilo, un grupo butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decalinilo, dodecilo, ciclohexilo, fenilo, o un grupo tolilo. En algunas formas preferidas de realización, R<sup>1</sup> es un grupo arilo. Por ejemplo, R<sup>1</sup> puede ser preferiblemente fenilo, tolilo o xililo. En otras formas preferidas de realización, R<sup>2</sup> es un grupo arilo. Por ejemplo, R<sup>2</sup> puede ser preferiblemente fenilo, tolilo, o xililo. Por supuesto, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes.
- Diisocianatos ejemplares que pueden usarse en la formación de la policarbodiimida incluyen, pero no se limitan a: diisocianato de m-fenileno; diisocianato de 2,4-tolueno; diisocianato de 2,6-tolueno; diisocianato de hexametileno; diisocianato de 1,4-fenileno; diisocianato de tetrametileno; diisocianato de ciclohexano-1,4; diisocianato de hexahidrotolueno; diisocianato de metileno; isocianato de 2,6-diisopropilfenilo; diisocianato de m-xilileno; isocianato de dodecilo; 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato-1,1'-bifenilo; 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano; diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno; diisocianato de 2,2-diisocianatopropano; 1,3-diisocianatopropano; 1,4-diisocianatobutano; 1,5-diisocianatopentano; 1,6-diisocianatohexano; 2,3-diisocianatotolueno; 2,4-diisocianatotolueno; 2,5-diisocianatotolueno; 2,6-diisocianatotolueno; diisocianato de isoforona; bis(fenilisocianato) de metileno, hidrogenado; 1,5-diisocianato-naftaleno; 2,4-diisocianato de 1-metoxifenilo; 1,4-diisocianatobutano; diisocianato de 4,4'-bifenileno; 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano; triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano; 2,4,6-triisocianato de tolueno; 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano; polimetileno-polifenileno-poliisocianato; o una mezcla de dos o más de los mismos. En una forma preferida de realización, el diisocianato es diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, o una mezcla de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno. En una forma de realización, el diisocianato incluye 100% de diisocianato de 2,4-tolueno. En otra forma de realización, el diisocianato incluye 80% de diisocianato de 2,4-tolueno y 20% de diisocianato de 2,6-tolueno. En otra forma de realización, el diisocianato incluye 65% de diisocianato de 2,4-tolueno y 35% de diisocianato de 2,6-tolueno.
- Monoisocianatos que pueden usarse, por ejemplo, en la formación de la carbodiimida incluyen, pero no se limitan a: isocianato de clorosulfonilo; isocianato de triclorometilo; isocianato de tricloroacetilo; isocianato de tricloroacetilo; isocianato de cloroacetilo; isocianato de vinilo; isocianato-formiato de metilo; isocianato de 2-bromoetilo; isocianato de 2-cloroetilo; isocianato de 2-cloroetilo; isocianato de etilo; isocianato de (metoxi)metano; isocianato de alilo; isocianato-formiato de etilo; isocianato de 3-cloropropilo; isocianato de iso-propilo; isocianato de propilo; isocianato de trimetilsililo; isocianato de ciclobutano; isocianato-acetato de etilo; (2s)-2-isocianato-propanoato de metilo; isocianato de butilo; isocianato de ter-butilo; 1,1-dimetoxi-2-isocianato-etano; isocianato de ciclopentilo; Ester metílico de ácido 2-isocianato-2-metil-propiónico; 3-isocianato-propionato de etilo; isocianato de (r)-(-)-3-metil-2-butilo; 1-isocianato-2,2-dimetilpropano; 1-isocianato-3-metilbutano; 3-isocianatopentano; isocianato de pentilo; 1-etoxi-3-isocianatopropano; isocianato de pentafluorfenilo; isocianato de 4-bromo-2,6-difluorfenilo; isocianato de 2,4,6-tribromofenilo; isocianato de 2,3,4-trifluorfenilo; isocianato de 2,4,5-trifluorfenilo; 4-bromo-1-cloro-2-isocianatobenceno; isocianato de 4-bromo-2-fluorfenilo; 1-cloro-3-fluoro-2-isocianatobenceno; isocianato de 2-cloro-3-fluorfenilo; isocianato de 3-cloro-4-fluorfenilo; isocianato de 4-cloro-2-fluorfenilo; isocianato de 5-cloro-2-nitrofenilo; isocianato de 2,4-diclorofenilo; isocianato de 2,6-diclorofenilo; isocianato de 3,4-diclorofenilo; isocianato de 3,5-diclorofenilo; isocianato de 2-fluoro-4-yodofenilo; isocianato de 4-fluoro-2-nitrofenilo; isocianato de 2,4-difluorfenilo; isocianato de 2,4-difluorfenilo; isocianato de 2,5-difluorfenilo; isocianato de 2,6-difluorfenilo; isocianato de 3,4-difluorfenilo; isocianato de 3,5-difluorfenilo; isocianato de 2,1,3-benzotiadiazol-4-ilo; isocianato de 3,5-dinitrofenilo; isocianato de 3,5-dinitrofenilo; isocianato de 2-bromofenilo; isocianato de 3-bromofenilo; isocianato de 4-bromofenilo; isocianato de 2-clorofenilo; isocianato de 3-clorofenilo; isocianato de 3-clorofenilo; isocianato de 4-clorofenilo; isocianato de 2-clorobencenosulfonilo; isocianato de 4-(clorosulfonil)fenilo; isocianato de 4-clorobencenosulfonilo; isocianato de 2-fluorfenilo; isocianato de 3-fluorfenilo; isocianato de 4-fluorfenilo; isocianato de 4-fluorobencenosulfonilo; isocianato de 2-yodofenilo; isocianato de 3-yodofenilo; isocianato de 4-yodofenilo; isocianato de 2-nitrofenilo; isocianato de 3-nitrofenilo; isocianato de 4-nitrofenilo; isocianato de fenilo; isocianato de fenil; isocianato de bencenosulfonilo; metacrilato de 2-isocianatoetilo; (isocianatometil)ciclopentano; isocianato de ciclohexilo; éster metílico de ácido 2-isocianato-3-metil-butírico; isocianato-acetato de butilo; 4-isocianatobutirato de etilo; (2s)-2-isocianato-4-(metilsulfanil)butanoato de metilo; isocianato de hexilo; isocianato de 4-bromo-2-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 2-cloro-4-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 2-cloro-6-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 4-cloro-3-(trifluorometil)fenilo; 5-cloro-2-isocianatobenzonitrilo; 5-fluoro-2-isocianatobenzonitrilo; isocianato de 2-fluoro-3-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 2-fluoro-5-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 3-fluoro-5-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 4-fluoro-2-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 4-fluoro-3-(trifluorometil)fenilo; cloruro de 3-isocianatobenzoilo; cloruro de 4-isocianatobenzoilo; isocianato de 2-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 3-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 4-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 4-(trifluorometil)fenilo; isocianato de 2-(trifluorometoxi)fenilo; isocianato de 4-(trifluorometoxi)fenilo; isocianato de 3-cianofenilo; isocianato de 4-cianofenilo; isocianato de 4-bromo-2-cloro-6-metilfenilo; isocianato de 2,4-diclorobencilo; isocianato de 3,4-diclorobencilo; isocianato de 2-(difluorometoxi)fenilo; isocianato de 4-(difluorometoxi)fenilo; isocianato de benzoilo; isocianato de 3,4-(metilendioxo)fenilo; isocianato-formato de fenilo; isocianato de 4-bromo-3-metilfenilo; isocianato de 4-bromobencilo; isocianato de 2-(clorometil)fenilo; isocianato de 2-cloro-5-metilfenilo; 2-isocianato de cloro-6-metilfenilo; isocianato de 2-clorobencilo; isocianato de 3-cloro-2-metilfenilo; isocianato de 3-cloro-4-metilfenilo; isocianato de 4-(clorometil)fenilo; isocianato de 4-clorobencilo; isocianato de 5-cloro-2-metilfenilo;

5 isocianato de 5-cloro-2-metoxifenilo; isocianato de 2-fluoro-5-metilfenilo; isocianato de 2-fluorobencilo; isocianato de 3-fluoro-2-metilfenilo; isocianato de 3-fluoro-4-metilfenilo; isocianato de 3-fluorobencilo; isocianato de 4-fluoro-3-metilfenilo; isocianato de 4-fluorobencilo; isocianato de 5-fluoro-2-metilfenilo; isotiocianato de 4-fluorobencilo; isocianato de 2-metil-3-nitrofenilo; isocianato de 2-metil-4-nitrofenilo; isocianato de 4-metil-2-nitrofenilo; isocianato de 5-metil-2-nitrofenilo; isocianato de 2-metoxi-4-nitrofenilo; isocianato de 4-metoxi-2-nitrofenilo; isocianato de bencilo; isocianato de m-tolilo; isocianato de o-tolilo; isocianato de p-tolilo; isocianato de 2-metoxifenilo; isocianato de 3-metoxifenilo; isocianato de 4-metoxifenilo; isocianato de o-toluenosulfonilo; isocianato de p-toluenosulfonilo; isocianato de cicloheptilo; isocianato de ciclohexanometilo; éster metílico de ácido 6-isocianato-hexanoico; (2s)-2-isocianato-4-metilpentanoato de metilo; 2-isocianato-4-(metiltio)butirato de etilo; isocianato de (r)-(-)-2-heptilo; isocianato de (s)-(+)-2-heptilo; isocianato de heptilo; isocianato de 3,5-bis(trifluorometil)fenilo; 2-isocianato-5-metilbenzonitrilo; 4-isocianatobencil-cianuro; isocianato de 2,4-diclorofenilo; isocianato de 3,4-diclorofenilo; isocianato de 4-acetilfenilo; 2-isocianatobenzoato de metilo; 3-isocianato-benzoato de metilo; 4-isocianato-benzoato de metilo; isocianato de (s)-(-)-1-(4-bromofenil)etilo; isocianato de 4-bromo-2,6-dimetilfenilo; isocianato de 4-bromo-2-etilfenilo; isocianato de (r)-(+)-1-(4-clorofenil)etilo; isocianato de 3-clorofenilo; isocianato de 4-clorofenilo; isocianato de (r)-(+)-1-(4-fluorofenil)etilo; isocianato de (s)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilo; isocianato de 2-fluorofenilo; isocianato de 4-fluorofenilo; isocianato de 2,3-dimetil-6-nitrofenilo; isocianato de 4-etoxi-2-nitrofenilo; isocianato de 2,5-dimetilfenilo; isocianato de 2,6-dimetilfenilo; isocianato de 2-metilbencilo; isocianato de 3,5-dimetilfenilo; isocianato de 3-metilbencilo; isocianato de 4-etilfenilo; isocianato de 4-metilbencilo; isocianato de fenilo; isocianato de 2-metoxi-5-metilfenilo; isocianato de 2-metoxibencilo; isocianato de 3-etoxifenilo; isocianato de 3-metoxibencilo; isocianato de 4-metoxibencilo; 1-isocianato-2,3-dimetoxibenceno; isocianato de 2,4-dimetoxifenilo; isocianato de 2,5-dimetoxifenilo; isocianato de 2,6-dimetoxifenilo; isocianato de 3,4-dimetoxifenilo; isocianato de 3,5-dimetoxifenilo; isocianato de 4-(dimetilamino)fenil; 2-isocianato-4-metilvalerato de etilo; 6-isocianato-hexanoato de etilo; isocianato de (r)-(-)-2-octilo; isocianato de (s)-(+)-2-octilo; isocianato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; isocianato de 2-etilhexilo; isocianato de octilo; 5-etil-2-isocianatobenzonitrilo; isocianato de (s)-(+)-1-indanilo; isocianato de 5-indanilo; isocianato de trans-2-fenilciclopropilo; isocianato de 3,4-metilenodioxifenilo; 2-isocianato-benzoato de etilo; 3-isocianato-benzoato de etilo; 4-isocianato-benzoato de etilo; 3-isocianato-2-metilbenzoato de metilo; isocianato de 3-bromo-2,4,6-trimetilfenilo; isocianato de (r)-(+)-1-fenilpropilo; isocianato de (s)-(-)-1-fenilpropilo; isocianato de 2-etil-6-metilfenilo; isocianato de 3-fenilpropilo; isocianato de (r)-(+)-1-(3-metoxifenil)etilo; isocianato de (r)-(+)-1-(4-metoxifenil)etilo; isocianato de (s)-(-)-1-(3-metoxifenil)etilo; 1-etoxi-4-isocianato-2-metoxibenceno; isocianato de 2,4-dimetoxibencilo; isocianato de 3,4,5-trimetoxifenilo; isocianato de (r)-(-)-2-nonilo; isocianato de (s)-(+)-2-nonilo; isocianato de 1-naftilo; isocianato de 2-naftilo; 2-isocianato-tereftalato de dimetilo; 5-isocianato-isoftalato de dimetilo; 1-isocianato-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno; (4-isocianatofenil)acetato de etilo; isocianato de 2,6-dietilfenilo; isocianato de 4-butilfenilo; isocianato de 4-etilfenilo; isocianato de 4-fenilbutilo; isocianato de 4-sec-butilfenilo; isocianato de 4-ter-butilfenilo; isocianato de 2,3-dimetoxifenilo; isocianato de 2,5-dimetoxifenilo; isocianato de 3,4-dimetoxifenilo; isocianato de 3,4,5-trimetoxibencilo; isocianato de 1-adamantilo; 4-(isocianatometil)ciclohexanecarboxilato de etilo; isocianato de decilo; 8-(isocianatometil)-6h-[1,3]dioxolo[4,5-g]cromen-6-ona; isocianato de 2-etil-6-isopropilfenilo; isocianato de 4-butil-2-metilfenilo; isocianato de 4-pentilfenilo; isocianato de undecilo; isocianato de 4-cloro-2-fenoxifenilo; isocianato de 5-cloro-2-fenoxifenilo; isocianato de 2-bifenililo; isocianato de 4-bifenililo; isocianato de 3-fenoxifenilo; isocianato de 4-fenoxifenilo; isocianato de p-fenilazofenilo; isocianato de 1-(1-naftil)etilo; isocianato de (1r,2r)-(-)-2-benciloxiciclopropilo; 4,4'-oxibis(fenilisocianato); isocianato de 9h-fluoren-2-ilo; isocianato de 9h-fluoren-9-ilo; 4-isocianato-benzofenona; isocianato de 2-bencilfenilo; isocianato de 4-bencilfenilo; isocianato de difenilmetilo; isocianato de 4-(benciloxi)fenilo; isocianato de (1r,2r)-(-)-2-benciloxiciclohexilo; isocianato de (1s,2s)-(+)-2-benciloxiciclohexilo; isocianato de 2,2-difeniletilo; isocianato de 2-(4-bifenil)etilo; 4'-isocianatobenzo-15-corona-5; isocianato de 2,5-di-ter-butilfenilo; isocianato de tetradecilo; n-frnoc-isocianato; isocianato de 3,3-difenilpropilo; 2,2-bis(4-isocianatofenil)hexafluoropropano; isocianato de hexadecilo; o isocianato de octadecilo.

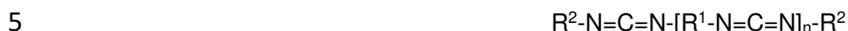
En una forma de realización, el monoisocianato es un isocianato aromático. También pueden usarse mezclas de cualesquiera de dos o más monoisocianatos.

50 En una forma de realización, el diisocianato se selecciona de isocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, y combinaciones de los mismos, y el monoisocianato es un monoisocianato aromático. Por ejemplo, desde una perspectiva de reacción química, la policarbodiimida puede prepararse de acuerdo con la reacción descrita en el esquema 2 a continuación:



Isocianatos adecuados se encuentran disponibles comercialmente en BASF Corporation de Florham Park, NJ bajo la marca comercial LUPRANATE®.

En diversas formas de realización, la polycarbodiimida protegida tiene la siguiente fórmula:



donde cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo, cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo, y n es un número entero de 1 a 100.

10 En la polycarbodiimida protegida, R<sup>1</sup> es un grupo conector formado a partir del diisocianato y R<sup>2</sup> es una tapa extrema formada a partir de un monoisocianato. En diversas formas de realización, el grupo conector es alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo. Ejemplos ilustrativos de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, propileno, isopropileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decalinileno, dodecileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2- fenileno, 1,3- fenileno, 1,4- fenileno, un toliilo, o un xililo.

15 En algunas de estas formas de realización, R<sup>2</sup> puede ser un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un heterocíclico de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, o un heteroarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Por ejemplo, R<sup>2</sup> puede ser un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decalinilo, dodecilo, ciclohexilo, fenilo, o toliilo. En algunas formas preferidas de realización, R<sup>2</sup> es un grupo aromático. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el monoisocianato es un isocianato aromático; es un grupo 1,3-fenileno, 1,4- fenileno, toliilo o xililo.

20 En algunas de estas formas de realización, R<sup>1</sup> puede ser un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo heterocíclico de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, o heteroarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Por ejemplo, R<sup>1</sup> puede ser un grupo metileno, etileno, propileno, isopropileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decalinileno, dodecileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno o toliilo. En algunas formas preferidas de realización, R<sup>1</sup> es un grupo arileno. Por ejemplo, en algunas formas de realización, R<sup>1</sup> es 1,3-fenileno, 1,4- fenileno, toliilo o xililo.

25 En una forma particular de realización, R<sup>2</sup> es un grupo fenilo o toliilo y R<sup>1</sup> es un grupo 1,2-fenileno, 1,3- fenileno, 1,4-fenileno o toliilo.

En cualquiera de las formas de realización anteriores, la polycarbodiimida puede tener un peso molecular promedio desde 300 a 30,000, alternativamente de 300 a 20,000, alternativamente de 300 a 10,000, alternativamente de 300 a 2,500, g/mol.

30 Además, la polycarbodiimida se hace mediante un procedimiento tal que carece de grupos isocianato (NCO) residuales, o al menos tiene un porcentaje muy alto de conexiones -N=C=N en comparación con los grupos NCO residuales. La polycarbodiimida tiene menos de 0.25, alternativamente menos de 0.1, alternativamente menos de 0.075, % en peso de grupos NCO libres. En algunas formas de realización, la polycarbodiimida no tiene grupos NCO libres; por ejemplo, en algunas formas de realización cualquier grupo NCO remanente es tan escaso como para ser  
35 indetectable mediante espectroscopia infrarroja.

La polycarbodiimida tiene una larga vida útil. Por ejemplo, la vida útil de la polycarbodiimida puede ser mayor que 0.5, alternativamente mayor que 1, alternativamente mayor que 1.5, alternativamente mayor que 2.0, año(s). Tal como se usa aquí, el término "vida útil" indica que la polycarbodiimida mantiene un peso molecular, fluidez y reactividad durante el período de tiempo descrito a temperatura ambiente. En el ejemplo anterior de la vida útil de más de 0.5  
40 años, esto incluye, pero no se limita a, vidas útiles de al menos 12 meses, 16 meses, 18 meses, 2 años, 30 meses, 3 años, 42 meses, 4 años, etc.

La polycarbodiimida puede incluirse en la composición en una cantidad de 5 a 95, alternativamente de 15 a 95, alternativamente de 5 a 50, alternativamente de 10 a 30, alternativamente de 50 a 97, alternativamente de 80 a 95,

% en peso, con base en el peso total de la composición. Específicamente, la policarbodiimida y el polioliol, respectivamente, pueden incluirse en la composición en una proporción de equivalencia de 1:20 a 20:1, alternativamente de 1:10 a 10:1, alternativamente de 1:5 a 5:1, alternativamente de 1:2 a 2:1, alternativamente de 1:2 a 2:1, alternativamente de 1:2 a 5:1, alternativamente de 1:5 a 2:1. La cantidad de la policarbodiimida puede variar por fuera de los intervalos anteriores, pero normalmente son valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos. Además, puede apreciarse que puede incluirse más de una policarbodiimida en la composición, en cuyo caso la cantidad total de toda la policarbodiimida incluida se encuentra dentro de los intervalos anteriores.

La composición también incluye un polioliol o una combinación de polioles. El polioliol incluye al menos uno, normalmente dos grupos funcionales OH. En algunas formas de realización, el polioliol incluye un polioliol de poliéster, un polioliol de poliéter, polioles de poliéter/poliéster, o una combinación de los mismos. Además, el polioliol puede seleccionarse del grupo de, pero no se limita a, polioles alifáticos, polioles cicloalifáticos, polioles aromáticos, polioles heterocíclicos y combinaciones de los mismos. Ejemplos más específicos de polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, polialquilenglicoles (por ejemplo, propilenglicol), polioles iniciados con sacarosa, polioles iniciados con sacarosa/glicerina, polioles iniciados con trimetilolpropano, biopolioles, polioles injertados, polioles catalíticos, polietileniminas alcoxiladas, tetrahidrofuranos y combinaciones de los mismos.

Polioles de poliéter adecuados incluyen productos obtenidos mediante la polimerización de un óxido cíclico, por ejemplo, óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO) o tetrahidrofurano en presencia de iniciadores polifuncionales. Compuestos iniciadores adecuados contienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activos e incluyen agua, butanodiol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tolueno-diamina, dietil-tolueno-diamina, fenil-diamina, difenilmetano-diamina, etileno-diamina, ciclohexano-diamina, ciclohexano- dimetanol, resorcinol, bisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol y combinaciones de los mismos. Ejemplos de polioles de poliéster adecuados se encuentran disponibles comercialmente en BASF Corporation de Florham Park, NJ bajo los nombres comerciales de PLURACOL®.

Otros polioles de poliéter adecuados incluyen dioles y trioles, tales como dioles y trioles de polioxipropileno y dioles y trioles de poli(oxietileno-oxipropileno) obtenidos mediante la adición simultánea o secuencial de óxidos de etileno y de propileno a iniciadores di- o trifuncionales. También pueden usarse los copolímeros que tienen contenidos de óxidos de etileno de 5 a 95 % en peso, y copolímeros que tienen contenidos de óxido de propileno de 5 a 100% en peso, con base en el peso del componente de polioliol, cuyos polioles pueden ser copolímeros de bloques, copolímeros aleatorios/de bloques o copolímeros aleatorios. Otros polioles de poliéter adecuados incluyen politetrametilenglicoles obtenidos mediante la polimerización de tetrahidrofurano.

Polioles de poliéster adecuados incluyen productos de reacción terminados en hidroxilo de alcoholes polihídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano-dimetanol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o polioles de poliéter o mezclas de tales alcoholes polihídricos, y ácidos policarboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres, por ejemplo, ácidos succínico, glutárico y adípico o sus ésteres dimetílicos; ácido sebácico, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico o tereftalato de dimetilo o mezclas de los mismos. También pueden usarse polioles de poliéster obtenidos mediante la polimerización de lactonas, por ejemplo, caprolactona, conjuntamente con un polioliol, o de ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido hidroxicaproico. Polioles de poliéster adecuados se encuentran comercialmente disponibles en BASF Corporation de Florham Park, NJ u bajo los nombres comerciales de PLURACOL® y PLURONIC®.

Polioles de poliesteramida (catalíticos) adecuados pueden obtenerse mediante la inclusión de aminoalcoholes tales como etanolamina en mezclas de poliesterificación. Polioles de polioxiéter adecuados incluyen productos obtenidos condensando tiodiglicol, ya sea solo o con otros glicoles, óxidos de alquilenol, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, aminoalcoholes o ácidos aminocarboxílicos. Polioles de policarbonato adecuados incluyen productos obtenidos haciendo reaccionar dioles tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol o tetraetilenglicol con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo, o fosgeno. Polioles de poliacetales adecuados incluyen aquellos preparados haciendo reaccionar glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol o hexanodiol con formaldehído. Otros polioles de poliactal adecuados también pueden prepararse polimerizando acetales cíclicos. Polioles de poliolefinas adecuados incluyen homo- y copolímeros de butadieno terminados en hidroxilo y polioles de polisiloxano adecuados incluyen dioles y trioles de polidimetilsiloxano.

En algunas formas de realización, la composición incluye un polioliol de aceite natural (NOP). En otras palabras, el polioliol no es un polioliol a base de petróleo; es decir, un polioliol derivado de productos de petróleo y/o sus productos de petróleo. En general, existen solamente unos pocos aceites vegetales de procedencia natural que contienen grupos funcionales OH no reaccionados y el aceite de ricino es normalmente el único NOP comercialmente disponible que se produce directamente de una fuente vegetal que tiene suficiente contenido de grupos funcionales OH para hacer que el aceite de ricino sea adecuado para uso directo como un polioliol en la química de uretanos. La mayoría de, si no todos, los otros NOPs requieren modificación química de los aceites directamente disponibles de las plantas. El NOP normalmente se deriva de cualquier aceite natural, normalmente derivado de un aceite vegetal o de nuez. Ejemplos de aceites naturales incluyen aceite de ricino y NOPs derivados de aceite de soja, aceite de colza, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceite de canola, etc. El empleo de tales aceites naturales puede ser útil para reducir impactos

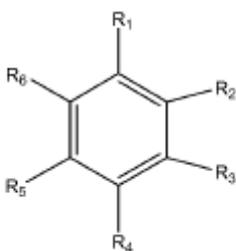
ambientales. Ejemplos de NOP's adecuados se encuentran comercialmente disponibles en BASF Corporation de Florham Park, NJ bajo los nombres comerciales de LUPRANOL® y SOLVERMOL®.

5 En algunas formas de realización, la composición incluye un poliol injertado. En una forma de realización, el poliol injertado es un poliol polímero. En otras formas de realización, el poliol injertado se selecciona del grupo de polioles de poliurea (PHD), polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA) y combinaciones de los mismos.

10 Los polioles injertados también pueden ser denominados en la técnica como polioles de dispersión injertados o polioles de polímero injertado. Los polioles injertados son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica de los poliuretanos e incluyen productos, es decir, partículas poliméricas que se obtienen mediante la polimerización in situ de uno o más monómeros de vinilo, por ejemplo, monómeros de estireno y/o monómeros de acrilonitrilo, y un macrómero en un poliol, por ejemplo, un poliol de poliéter. En una forma de realización, la composición incluye un poliol injertado de estireno-acrilonitrilo. Los polioles de PHD se forman típicamente mediante reacción in situ de un diisocianato con una diamina en un poliol para dar lugar a una dispersión estable de partículas de poliurea. Los polioles de PIPA son similares a los polioles de PHD, excepto que la dispersión se forma típicamente mediante reacción in situ de un diisocianato con una alcanamina en lugar de una diamina, para dar lugar a una dispersión de poliuretano en un poliol. Puede apreciarse que la presente divulgación no se limita a un procedimiento particular cualquiera para hacer el poliol injertado. Ejemplos de polioles injertados adecuados se encuentran comercialmente disponibles en BASF Corporation de Florham Park, NJ bajo los nombres comerciales de PLURACOL®.

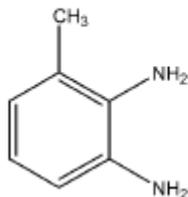
20 En algunas formas de realización, la composición incluye un poliol catalítico derivado de un iniciador a base de amina. En algunas formas de realización, el iniciador a base de diamina es aromático. El poliol catalítico se denomina poliol "catalítico" porque el poliol catalítico puede usarse en lugar de un catalizador para facilitar la reacción química entre la policarbodiimida y el componente de poliol. Dicho de manera diferente, el poliol catalítico normalmente reaccionará de manera química con la policarbodiimida para formar la poliisourea a temperaturas más bajas que un componente de poliol que no incluye el poliol catalítico. Tal como se ha descrito antes, el poliol catalítico se deriva de un iniciador a base de amina. Sin embargo, el poliol catalítico puede formarse con más de un iniciador. En una forma de realización, el poliol catalítico es co- iniciado con el iniciador a base de amina y dipropilenglicol. Sin ligarse a, o limitarse por, ninguna teoría particular, se cree que el contenido de amina del poliol catalítico facilita la reacción del isocianato con el componente de poliol.

30 El poliol catalítico normalmente incluye sustituyentes de óxido de alquileo. Ejemplos de sustituyentes de óxido de alquileo adecuados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, mezclas de los mismos, mezclas de óxido de alquileo / tetrahidrofurano, y epihalohidrinas. Tal como se ha descrito antes, el poliol catalítico puede formarse a partir de un iniciador a base de amina aromática. En una forma de realización, el iniciador a base de amina aromática es de la fórmula:

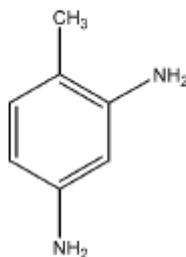


35 en la cual R<sup>1</sup> incluye uno de un grupo alquilo, un grupo amina y un hidrógeno, y cada uno de R<sup>2</sup>-R<sup>6</sup> incluye independientemente uno de un grupo amina y un hidrógeno, en tanto al menos uno de R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup> sea un grupo amina. Por lo tanto, puede entenderse que R<sup>1</sup> puede ser cualquiera de un grupo alquilo, un grupo amina o un hidrógeno, o cualquier compuesto que incluye combinaciones de los mismos. También puede entenderse que R<sup>2</sup>-R<sup>6</sup> no tienen que ser idénticos y cada uno puede incluir un grupo amina o un hidrógeno. También puede entenderse que la terminología "un grupo amina" puede referirse a cualquier grupo R-N-H o grupo NH<sub>2</sub> completamente.

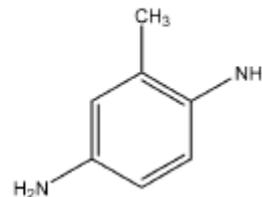
40 El iniciador a base de amina aromática puede incluir, pero no se limita a, tolueno-diamina. Ejemplos adecuados de tolueno-diamina incluyen, pero no se limitan a, las siguientes fórmulas y mezclas de los mismos:



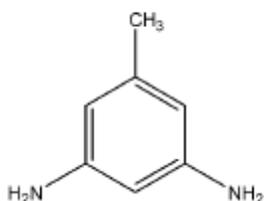
2,3-tolueno-diamina



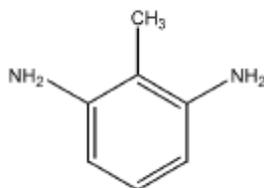
2,4-tolueno-diamina



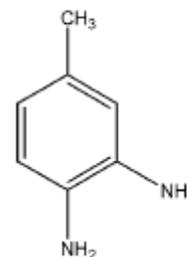
2,5-tolueno-diamina



3,5-tolueno-diamina



2,6-tolueno-diamina



3,4-tolueno-diamina

- 5 Típicamente, el poliol catalítico formado a partir de un iniciador a base de amina aromática tiene una viscosidad de 400 a 25,000 y alternativamente de 450 a 20,000, cP a 25 °C. En una forma de realización, el poliol catalítico tiene una viscosidad de 500 a 2,500, alternativamente de 1,000 a 2,000, alternativamente de 1,500 a 2,500, y alternativamente de 1,800 a 2,000, cP a 25 °C. En otra forma de realización, el poliol catalítico tiene una viscosidad de 1,000 a 10,000, alternativamente de 3,000 a 8,000, y alternativamente de 4,500 a 6,000, cP a 25 °C. En otra forma de realización, el poliol catalítico tiene una viscosidad de 15,000 a 25,000, alternativamente de 16,000 a 20,000, y alternativamente de 17,500 a 19,000, cP a 25 °C. Normalmente, el poliol catalítico tiene una funcionalidad nominal mayor que 2.5, alternativamente de 2.5 a 8, alternativamente de 2.5 a 4.5, y alternativamente de 3.5 a 4.5. El poliol catalítico normalmente tiene un número de OH de 100 a 700, alternativamente de 200 a 500, alternativamente de 250 a 350, mg de KOH/g. En otra forma de realización, el poliol catalítico tiene un número de OH de 350 a 450 mg de KOH/g. En otra forma de realización, el poliol catalítico tiene un número de OH de 400 a 500 mg de KOH/g. Normalmente, el poliol catalítico tiene un peso molecular promedio de número de 240 a 2,250, alternativamente de 330 a 1,120, y alternativamente de 370 a 900, g/mol. La viscosidad, funcionalidad nominal, número de OH y peso molecular promedio de número del poliol catalítico de esta forma de realización puede variar por fuera de los intervalos anteriores, pero son típicamente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos. Ejemplos de polioles catalíticos adecuados se encuentran comercialmente disponibles en BASF Corporation de Florham Park, NJ bajo la marca PLURACOL.
- 10
- 15
- 20 Polietileniminas alcoxiladas (APEIs) son bien conocidas en la técnica, así como los procedimientos para hacer productos de APEI que incluyen las APEIs. Entre las APEIs, las polietileniminas propoxiladas (PPEIs) y polietileniminas etoxiladas (EPEIs) son las más comunes en las aplicaciones comerciales. Ejemplos de APEIs adecuadas se encuentran comercialmente disponibles en BASF Corporation de Florham Park, NJ bajo la marca LUPASOL®.
- 25 También puede apreciarse que la composición puede incluir cualquier combinación de los polioles antes mencionados.
- El poliol normalmente es un líquido a 25 °C. En cualquiera de las formas de realización anteriores, el poliol puede tener un peso molecular promedio de peso de 300 a 30,000, alternativamente de 300 a 20,000, alternativamente de 300 a 10,000, alternativamente de 300 a 2,500, igual a o menos de 2,500, igual a o menos de 1,500, g/mol.
- 30 Tal como se ha descrito antes, el poliol incluye al menos dos grupos funcionales OH. En cualquiera de las formas de realización anteriores, el poliol puede tener una funcionalidad nominal de más de 1, alternativamente mayor que 2, alternativamente de 2 a 8, alternativamente de 2 a 6, alternativamente de 2 a 3.5, alternativamente de 2 a 4, alternativamente de 2 a 3, alternativamente de 2.5 a 4, alternativamente de 3 a 3.5.

El peso molecular, la viscosidad y el número de OH del polioliol puede ser cualquier valor a fuera de los intervalos anteriores, pero normalmente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos. Además, puede apreciarse que en la composición puede incluirse más de un polioliol, en cuyo caso los valores promedio para peso molecular, viscosidad y número de OH de todos los polioliolos incluidos se encuentran dentro de los intervalos anteriores.

5 El polioliol puede incluirse en la composición en una cantidad de 5 a 95, alternativamente de 5 a 85, alternativamente de 5 a 50, alternativamente de 5 a 30, alternativamente de 70 a 90, alternativamente de 80 a 95, % en peso con base en el peso total de la composición. Específicamente, la policarbodiimida y el polioliol, respectivamente, pueden incluirse en la composición en una proporción de equivalencia de 1:20 a 20:1, alternativamente de 1:10 a 10:1, alternativamente de 1:5 a 5:1, alternativamente de 1:2 a 2:1, alternativamente de 1:2 a 2:1, alternativamente de 1:2 a 5:1, alternativamente de 1:5 a 2:1. La cantidad de polioliol puede variar por fuera de los intervalos anteriores, pero normalmente son valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos. Además, puede apreciarse que en la composición puede incluirse más de un polioliol, en cuyo caso la cantidad total de todo el polioliol incluidos se encuentra dentro de los intervalos anteriores.

15 En diversas formas de realización, la composición comprende además un material de relleno. Diversos ejemplos no limitantes de materiales de relleno incluyen materiales minerales de relleno, estearatos metálicos, carbonatos metálicos y combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos específicos, no limitantes de materiales de relleno incluyen silicatos, carbonatos, talco, arcilla, trihidróxido de aluminio, cenizas volantes, sulfato de bario, zeolitas, sílice pirógena, tamices moleculares, fibras de vidrio, esferas de vidrio, negro de humo, nanopartículas, partículas conductoras o combinaciones de los mismos. Ejemplos más específicos de materiales adecuados de relleno incluyen estearatos metálicos, carbonatos, silicatos y combinaciones de los mismos.

La composición puede comprender además componentes en adición a la policarbodiimida protegida y al polioliol. Por ejemplo, la composición puede incluir promotores de adhesión, estabilizantes de UV, colorantes, retardantes de llama, agentes tixotrópicos, diluyentes, catalizadores, disolventes, etc.

25 Sin embargo, las propiedades excelentes de la composición y la poliisourea formada a partir de la composición son obtenibles en ausencia de tales otros componentes. Para este propósito, en diversas formas de realización, la composición consiste esencialmente en la policarbodiimida protegida y el polioliol. En estas formas de realización, la composición es sustancialmente libre de componentes adicionales; es decir, tales componentes adicionales se encuentran presentes en la composición en una cantidad de menos de 1, alternativamente menos de 0.5, alternativamente menos de 0.25, alternativamente menos de 0.1, alternativamente 0, partes en peso con base en el peso total de la composición.

30 La presente divulgación describe una composición que comprende la policarbodiimida protegida y el polioliol. Normalmente, la composición es suministrada como una composición monocomponente (1K) que incluye dos o más componentes discretos, tales como la policarbodiimida protegida y el polioliol. Sin embargo, puede apreciarse que aquí ha sido contemplado un sistema bicomponente (2K), por ejemplo, que incluye un primer componente que comprende la policarbodiimida y un segundo componente que comprende un polioliol. De por sí, la divulgación objeto no debe interpretarse como limitada a solamente un sistema 1 K.

40 En diversas formas de realización, la composición puede describirse como una que es, incluye, consiste esencialmente de, o consiste en la policarbodiimida protegida y el polioliol. En algunas formas de realización, la composición puede describirse como una que es, incluye, esencialmente consiste de, o consiste en la policarbodiimida y el polioliol catalítico. En otras formas de realización, la composición puede describirse como una que es, incluye, esencialmente consiste de, o consiste en la policarbodiimida y el polioliol de poliéter. En otras formas de realización, la composición puede describirse como una que es, incluye, consiste esencialmente de, o consiste en la policarbodiimida y el polioliol injertado.

45 La terminología "que consiste esencialmente de" puede describir que, en esta forma de realización, la composición se encuentra sustancialmente libre de disolventes adicionales. Alternativamente, en algunas formas de realización la composición puede ser simplemente libre de disolventes. Ejemplos no limitantes de disolventes incluyen, pero no se limitan a, disolventes orgánicos tales como acetona, benceno, tolueno, éteres, acetatos, disolventes orgánicos volátiles y combinaciones de los mismos. La terminología "sustancialmente libre" se refiere a una cantidad de disolventes presentes en la composición en menos de 1 parte en peso por 100 partes en peso de la composición. En una forma de realización, la composición se encuentra completamente libre de disolventes.

50 La terminología "que consiste esencialmente de" también puede describir que, en esta forma de realización, la composición está desprovista de catalizadores adicionales, por ejemplo, catalizadores que no son de carbodiimidización. Alternativamente, en algunas formas de realización la composición puede ser simplemente libre de cualquier catalizador. Ejemplos no limitantes de catalizadores incluyen, pero no se limitan a, catalizadores que contienen metal, por ejemplo, alcoholatos de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo, sales de cobre, compuestos de estaño, etc. La terminología "sustancialmente libre" se refiere a una cantidad de catalizador presente en la composición de menos de 1 parte en peso por 100 partes en peso de la composición. Si hay un catalizador en la composición, el catalizador puede ser el mismo que uno usado para la preparación de policarbodiimida. En una forma de realización, la composición se encuentra completamente libre de catalizadores. En una forma de

realización, la composición se encuentra libre de cualquier catalizador con excepción de catalizadores de óxido de fosfoleno.

5 La composición tiene excelentes propiedades de vida útil. La vida útil es la duración útil de la composición. Más específicamente, la vida útil se define como cuando la viscosidad combinada se duplica. Por supuesto, las condiciones atmosféricas y climáticas también pueden afectar la vida útil de la composición. En diversas formas de realización, la composición tiene una vida útil de más de 0.5, alternativamente mayor que 1.0, alternativamente mayor que 1.5, alternativamente mayor que 2, años al ensayarse de acuerdo con ASTM D 2196-05, a 74°F (23.33 °C) y 20 % de humedad relativa. Alternativamente, en diversas formas de realización, la composición tiene una vida útil hasta de 1.5, alternativamente hasta de 2, alternativamente hasta de 2.5, años al ensayarse de acuerdo con  
10 ASTM D 2196-05, a 74°F (23.33 °C) y 20 % de humedad relativa y/o al medirse por medio de espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier ("FTIR").

Con respecto a la viscosidad, en algunas formas de realización, la composición (que incluye la policarbodiimida y el polioliol) no exhibe evidencia de reacción (según se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial) de 25 a 80°C. Para este propósito, la composición no solamente es estable en el tiempo, es decir que tiene una larga vida  
15 útil, sino que también es estable a temperaturas que fluctúan hasta 80 °C.

También se proporciona un procedimiento para la preparación de la poliisourea. El procedimiento incluye las etapas de proporcionar la policarbodiimida y el polioliol, combinar la policarbodiimida protegida y el componente polioliol para formar la composición descrita antes, y hacer reaccionar la policarbodiimida protegida y el polioliol para formar la poliisourea.

20 En algunas formas de realización, el procedimiento incluye una primera etapa de formar la policarbodiimida protegida. El procedimiento/método para formar la policarbodiimida protegida y las etapas del mismo se han descrito detalladamente antes. Dicho de manera diferente, el procedimiento puede incluir cualquiera de las etapas divulgadas antes para formar la policarbodiimida protegida. En diversas formas de realización del procedimiento, las etapas de proporcionar el monoisocianato, el diisocianato, el eliminador de oxígeno, y el catalizador de carbodiimidización; de  
25 combinar el monoisocianato, el diisocianato, el eliminador de oxígeno, y el catalizador de carbodiimidización para formar una mezcla de reacción; y de calentar la mezcla de reacción a una temperatura y durante un tiempo suficiente para formar la policarbodiimida que tiene 0.25 % en peso o menos de grupos de isocianato libres también se incluyen en el procedimiento. En estas formas de realización, las etapas de combinar el calentar se llevan a cabo en ausencia de un disolvente. Por supuesto, cualquiera de las etapas y condiciones descritas antes con respecto a  
30 la formación de la policarbodiimida protegida puede incluirse en estas formas de realización.

En algunas formas de realización, la policarbodiimida protegida se enfría a aproximadamente la temperatura ambiente antes de combinar la policarbodiimida protegida y el componente polioliol para formar la composición. Alternativamente, la composición puede combinarse con el polioliol a una temperatura distinta de la temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura entre temperatura ambiente y 180, alternativamente de 120 a 180,  
35 alternativamente de 120 a 160, °C para incrementar la viscosidad y la turbidez de la composición.

En diversas formas de realización, la etapa de hacer reaccionar la policarbodiimida protegida y el polioliol se lleva a cabo por encima de la temperatura ambiente. Específicamente, en algunas formas de realización, la etapa de hacer reaccionar la policarbodiimida protegida y el polioliol para formar la poliisourea se define además como el calentamiento de la composición a una temperatura de 60 a 250, alternativamente de 60 a 200, alternativamente de  
40 60 a 180, alternativamente de 120 a 180, alternativamente de 140 a 160, °C. además, la etapa de calentar se lleva a cabo normalmente en menos de 60, alternativamente menos de 40, alternativamente de 5 a 200, alternativamente de 10 a 60, minutos.

Puede apreciarse que la temperatura a la cual la policarbodiimida protegida y el polioliol reaccionan está supeditada a la reactividad de la policarbodiimida protegida específica y el polioliol utilizados, a los catalizadores (si se usan), y, en  
45 cierta medida, a las cantidades relativas de los mismos. Por definición, la policarbodiimida protegida y el polioliol se hacen reaccionar desviándose de los intervalos descritos antes sin apartarse del alcance de la presente divulgación.

Durante el calentamiento, la viscosidad y la turbidez de la composición se incrementan con el tiempo; es decir que la turbidez y el tiempo son directamente proporcionales. Dicho de manera diferente, la mezcla de reacción normalmente se vuelve más viscosa y turbia a medida que progresa el tiempo durante el paso de reacción entre la  
50 policarbodiimida protegida y el polioliol (la viscosidad inicial disminuye y luego se incrementa a medida que procede la reacción química entre la policarbodiimida y el polioliol). La mezcla de reacción puede tener diversos grados de viscosidad y turbidez sin apartarse del alcance de la presente divulgación (las composiciones formadas fueron transparentes con la mayor frecuencia, aunque la turbidez sí varió como una función del peso molecular y la proporción EO/PO del polioliol). Además, la reacción puede detenerse a cualquier nivel de viscosidad y/o turbidez. En  
55 algunas formas de realización, el procedimiento incluye una segunda etapa de calentamiento para hacer reaccionar más la policarbodiimida protegida y el polioliol para formar la poliisourea sin apartarse del alcance de la presente divulgación.

Aquí también se divulga la poliisourea. La poliisourea incluye el producto de reacción de una policarbodiimida protegida que tiene 0.25% en peso o menos de grupos isocianato libres que es un líquido a 25 °C, y un poliol. Tal como se ha descrito antes, la policarbodiimida protegida comprende el producto de reacción del diisocianato y el monoisocianato en presencia del eliminador de oxígeno y el catalizador de carbodiimidización y en ausencia del disolvente.

5

En algunas formas de realización, la poliisourea tienen más de 5, alternativamente más de 10, alternativamente más de 15, alternativamente más de 20, alternativamente más de 25, alternativamente de 5 a 60, alternativamente de 5 a 40, alternativamente de 10 a 30, % en peso de grupos iso-urea.

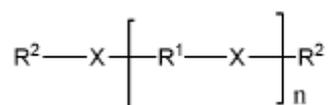
10

En algunas formas de realización, la poliisourea tiene una proporción entre grupos iso-urea y grupos de policarbodiimida de 100:1 a 1:20, alternativamente de 10:1 a 1:2, alternativamente de 10:1 a 1:1, alternativamente de 100:1 a 10:1, alternativamente de 100:1 a 25:1. Por supuesto, en muchas formas de realización, el 100% de los grupos de policarbodiimida se convierten a grupos iso-urea.

15

En diversas formas de realización, el tipo de cantidad de poliol que se hace reaccionar con una cantidad de la policarbodiimida tal que se encuentra presente un exceso de grupos hidroxilo en la composición. En tales formas de realización, se forma una poliisourea hidroxil-funcional, es decir, una poliisourea que comprende un grupo funcional hidroxilo. En otras formas de realización, en la composición se encuentra presente una cantidad equivalente de funcionalidad de hidroxilo y funcionalidad de policarbodiimida lo cual da lugar a la formación de una "red polimérica reticulada".

En algunas formas de realización, la poliisourea tiene la siguiente fórmula:



20

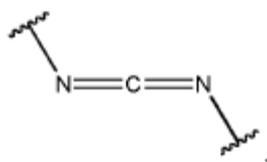
en la cual

cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo

cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico, o heteroarilo; cada X es independientemente:

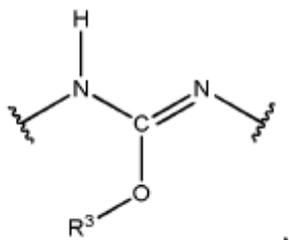
25

un grupo carbodiimida que tiene la siguiente estructura:



o

un grupo iso-urea que tiene la siguiente estructura:



30

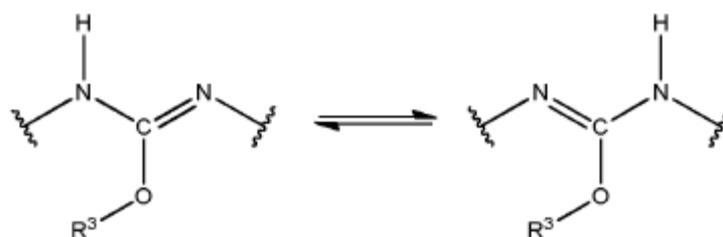
o un isómero óptico geométrico del grupo iso-urea.

En estas formas de realización, al menos un X es un grupo poliisourea. Además, cada R<sup>3</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico, o heteroarilo y cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico, o heteroarilo; y n es un número entero de 1 a 50.

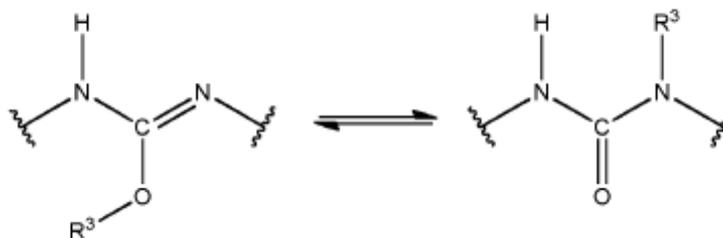
Tal como se ha descrito antes, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser individualmente alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo. En algunas formas de realización de los compuestos anteriores, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser individualmente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo heterocíclico de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, o un grupo heteroarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Por ejemplo, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser individualmente metileno, etileno, propileno, isopropileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decalinileno, dodecileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, tolilo o xililo. En algunas formas preferidas de realización, R<sup>1</sup> es un grupo arilo. Por ejemplo, R<sup>1</sup> puede ser preferiblemente fenilo, tolilo, o xililo. En otras formas preferidas de realización, R<sup>2</sup> es un grupo arilo. Por ejemplo, R<sup>2</sup> puede ser preferiblemente fenilo, tolilo, o xililo.

Como se describió antes, cada R<sup>3</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo y cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo. En una forma específica de realización, R<sup>3</sup> es funcional de hidroxilo.

El químico con habilidad ordinaria reconocerá que algunos compuestos de esta divulgación contendrán átomos que pueden encontrarse en una configuración óptica o geométrica particular. Todos estos dichos isómeros se incluyen en la divulgación. Se prefieren isómeros de iso-urea y se describen más a continuación:



Además, debería apreciarse que estas configuraciones también incluyen la reestructuración de iso-urea a urea, la cual se describe a continuación:



Además, en algunas formas de realización, la poliisourea es un líquido a 25 °C. En otras formas de realización, la poliurea es un sólido a temperatura ambiente.

La poliisourea se usa en una amplia variedad de productos comerciales que incluyen lubricantes, adhesivos, sellantes, recubrimientos, materiales composite e incluso como una resina elastomérica que puede moldearse en diversos artículos.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la divulgación y no deben considerarse de ninguna manera como limitantes del alcance de la divulgación.

### Ejemplos

Preparación de la polycarbodiimida protegida:

**Ejemplo 1:** preparación de una polycarbodiimida a base de diisocianato de tolueno. Una mezcla 80:20 de los isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianato de tolueno (492.7 g) se coloca en un matraz con fosfito de trifenilo (TPP, 1.0 g), y el matraz se calienta luego a 70°C. Una vez calentado a 70°C, se adicionan isocianato de fenilo (505.3 g) y óxido de fosfoleno (solución al 5% en tolueno, 1.0 g) se calienta el matraz a 106°C durante 7 horas. Luego se agrega óxido de fosfoleno (0.3 g) adicional y el matraz se calienta a 110 °C durante otras 7 horas la cantidad de grupos residuales de NCO (expresada como Fnc (NCO libre)) es de 0.56 % en peso.

**Ejemplo 2:** Preparación alternativa de una polycarbodiimida a base de diisocianato de tolueno. Una mezcla 80:20 de los isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianato de tolueno (492.7 g) se coloca en un matraz con fosfito de trifenilo (TPP, 1.0 g), y el matraz se calienta luego a 70°C. Una vez calentado a 70°C, se agrega isocianato de fenilo (505.3 g), y el contenido del matraz se agita hasta que la temperatura es nuevamente de 70°C. A la temperatura, se agrega óxido de fosfoleno (solución al 5% en tolueno, 1.0 g) y el matraz se calienta a 106 °C durante 8.5 horas. Fnc es de 0.79 % en peso.

- Ejemplo 3:** Preparación alternativa de una policarbodiimida a base de diisocianato de tolueno. Una mezcla 80:20 de los isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianato de tolueno (492.7 g) se coloca en un matraz con fosfito de trifenilo (TPP, 1.0 g), y el matraz se calienta luego a 70°C. A esta temperatura se agrega isocianato de fenilo (505.3 g) y el contenido del matraz se agita hasta que la temperatura es nuevamente de 70°C. A la temperatura se agrega óxido de fosfoleno (5 solución al 5% en tolueno, 1.5 g) y el matraz se calienta a 120°C durante 1 hora. En este tiempo, se agregan 1.5 g de óxido de fosfoleno (solución al 5% en tolueno) y el matraz se calienta a 120 °C durante 4 horas. Dos corridas diferentes proporcionaron valores de Fnco de 0.28 % en peso y 0.44 % en peso. Es notable que tales ejemplos, el Fnco puede ser atribuible tanto al monómero residual, como el contenido de NCO polimérico. Sin embargo, la cantidad total del contenido de NCO atribuible a TDI (diisocianato de tolueno) libre es de menos de 0.1 % en peso.
- Ejemplo 4:** en los otros ejemplos el procedimiento del ejemplo 3 puede ser seguido con proporciones de diisocianato de 2,4-tolueno: diisocianato de 2,6-tolueno que se encuentran en un intervalo de de 100:0 a 65:35.
- Ejemplos 5-54** son poliiso-ureas formadas con la policarbodiimida 1 (formada mediante el procedimiento del ejemplo 1 anterior) y los polioles ejemplares descritos en las tablas 1A y 1B más adelante. Para formar los ejemplos 5-54, se agregaron policarbodiimida 1 y uno de los polioles respectivos a un vaso y se mezclaron para formar una composición. La composición fue transferida a una sartén de aluminio. La sartén de aluminio, con la composición en ella, se coloca en un horno precalentado a aproximadamente 125 °C. La composición se polimeriza después de calentarse. Durante el calentamiento, la polimerización de la composición se monitorea visualmente y se hacen observaciones respecto de la viscosidad/fluidez de la composición. La velocidad de reacción de la polimerización varía dependiendo de la composición particular que está reaccionando. Para la mayoría de las composiciones, la composición se solidifica en aproximadamente 35 minutos.

Tabla 1A

Ej. No.	Descripción técnica	Catalítico (S/N)	No. de OH	Peso equiv.
5	Metoxipolietilenglicol	N	350	160
6	Metoxipolietilenglicol	N	550	102
7	Perfluorooctan-1-ol	N	154	354
8	Etilenglicol	N	1810	31
9	1,3-Propilenglicol	N	1476	38
10	1,4-Butanodiol	N	1247	45
11	1,5-Pentanodiol	N	1079	52
12	Hexanodiol	N	951	59
13	Dietilenglicol	N	1058.5	53
14	Trietilenglicol	N	748	75
15	Dipropilenglicol	N	837	67
16	Tripropilenglicol	N	584	96
17	Glicerina	N	1828	31
18	Trimetilolpropano	N	1254	45
19	Pentaeritritol	N	1650	34
20	Bisfenol A Etoxilado	N	227.5	247
21	Polipropilenglicol	N	260	216
22	Polipropilenglicol	N	145	387
23	Polipropilenglicol	N	107	524
24	Polipropilenglicol	N	56.1	1000
25	Polipropilenglicol	N	29	1934

ES 2 695 426 T3

Ej. No.	Descripción técnica	Catalítico (S/N)	No. de OH	Peso equiv.
26	Politetrahidrofurano	N	449	125
27	Politetrahidrofurano	N	173	324
28	Politetrahidrofurano	N	112	501
29	Politetrahidrofurano	N	56	1002

Tabla 1B

Ej. No.	Descripción técnica	Catalítico (S/N)	No. de OH	Peso equiv.
30	Diol graso polimerizado	N	207	271
31	Resina de polibutadieno terminada con hidroxilo	N	101	555
32	Resina de polibutadieno terminada con hidroxilo	N	47.1	1191
33	Polibutadieno terminado con hidroxilo epoxidado	N	108	519
34	Poliol de poliéter	N	920	61
35	Poliol de poliéter	N	935	60
36	Poliol de aceite natural	N	162	346
37	Poliol de poliéter	N	398	141
38	Poliol de poliéter	N	230	244
39	Poliol de poliéter	N	55	1002
40	Poliol de carbonato de polipropileno (PPC)	N	187	300
41	Poliol de poliéter injertado que contiene estireno y acrilonitrilo copolimerizados	Y	70	801
42	Poliol de poliéter	N	30	1870
43	Poliol de poliéter	N	300	187
44	Poliol de poliéter	N	305	184
45	Poliol de poliéter	Y	450	125
46	Poliol de poliéter	Y	395	142
47	Poliol de poliéter	Y	390	144
48	Poliol de poliéter	N	555	101
49	Poliol de poliéter	N	450	125
50	Poliol de poliéter	N	370	152
51	Poliol de poliéter	N	280	200
52	Poliol de poliéter	Y	767	73
53	Poliol de poliéter	Y	425	132
54	Poliol de poliéter	Y	470	119

ES 2 695 426 T3

Tabla 2A

Ej. No.	Poliol		Policarbodiimida	
	Peso* (gramos)	Equivalentes	Peso (gramos)	Equivalentes
5	100	0.63	250	0.63
6	100	0.98	392	0.98
7	100	0.28	113	0.28
8	100	3.23	1290	3.23
9	100	2.63	1053	2.63
10	100	2.22	889	2.22
11	100	1.92	769	1.92
12	100	1.69	678	1.69
13	100	1.89	755	1.89
14	100	1.33	533	1.33
15	100	1.49	597	1.49
16	100	1.04	417	1.04
17	100	3.23	1290	3.23
18	100	2.22	889	2.22
19	100	2.86	1143	2.86
20	100	0.40	162	0.40
21	100	0.46	185	0.46
22	100	0.26	103	0.26
23	100	0.19	76	0.19
24	100	0.10	40	0.10
25	100	0.05	21	0.05
26	100	0.82	328	0.82
27	100	0.31	123	0.31
28	100	0.20	80	0.20
29	100	0.10	40	0.10

\*Pesos pueden variar, ejemplo normalizados a 100 g.

Tabla 2B

Ej. No.	Poliol		Policarbodiimida	
	Peso* (gramos)	Equivalentes	Peso (gramos)	Equivalentes
30	100	0.37	148	0.37
31	100	0.18	72	0.18

## ES 2 695 426 T3

Ej. No.	Poliol		Policarbodiimida	
	Peso* (gramos)	Equivalentes	Peso (gramos)	Equivalentes
32	100	0.08	34	0.08
33	100	0.19	77	0.19
34	100	1.64	656	1.64
35	100	1.67	667	1.67
36	100	0.29	116	0.29
37	100	0.71	284	0.71
38	100	0.41	164	0.41
39	100	0.10	40	0.10
40	100	0.33	133	0.33
41	100	0.12	50	0.12
42	100	0.05	21	0.05
43	100	0.54	217	0.54
44	100	1.64	656	1.64
45	100	0.80	320	0.80
46	100	0.72	288	0.72
47	100	0.69	278	0.69
48	100	0.99	396	0.99
49	100	0.80	320	0.80
50	100	0.66	263	0.66
51	100	0.50	200	0.50
52	100	1.37	548	1.37
53	100	0.76	303	0.76
54	100	0.84	336	0.84
*Pesos pueden variar, ejemplo normalizados a 100 g.				

Los ejemplos 10 y 37 de las tablas anteriores son ensayados por medio de análisis termogravimétrico (TGA), análisis mecánico dinámico (DMA), un calorímetro de barrido diferencial (DSC) y espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

5 La figura 1 es un análisis termo-gravimétrico (TGA) de la reacción química/polimerización de la composición del ejemplo 37. Específicamente, 6.4870 mg de la composición del ejemplo 37 se analizan en el aire sobre un instrumento TGA Q5000 de TA Instruments.

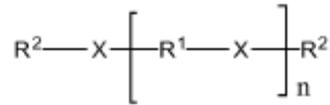
10 La figura 2 es un análisis mecánico dinámico (DMA) de la reacción química/polimerización de la composición del ejemplo 37. Específicamente se analiza una muestra usando un método de rampa de temperatura dinámica a una velocidad de calentamiento de 5°C/min usando un instrumento TA RSA3 DMA (error ± 2°C).

La figura 3 es un análisis del calorímetro de barrido diferencial (DSC) de la reacción química/polimerización de 3.87 mg de la composición del ejemplo 37 por un intervalo de temperaturas de -90°C a 200°C a una velocidad de 10°C por minuto. Específicamente, 3.87 mg de la composición del ejemplo 37 se analizan en el aire en un instrumento DSC Q200 de TA Instruments.

- En referencia ahora a las figuras 4 y 5, la composición del ejemplo 37 y ejemplo 37 (que comprenden la composición copolimerizada) fue analizada mediante espectroscopía FTIR. En referencia ahora a la figura 4, la composición del ejemplo 37 exhibe un pico grande a alrededor de  $2200\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica la presencia de grupos de polycarbodiimida. En contraste, el ejemplo 37 exhibe un pico más pequeño de carbodiimida a alrededor de  $2200\text{ cm}^{-1}$ , y un pico más grande a alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica la presencia de grupos de iso-urea.
- La figura 6 es un análisis termo-gravimétrico (TGA) de la reacción química/polimerización de la composición del ejemplo 10. Específicamente, 6.4870 mg de la composición del ejemplo 10 se analizan en el aire en un instrumento TGA Q5000 de TA Instruments.
- La figura 7 es un análisis de calorímetro de barrido diferencial (DSC) de la reacción química/polimerización de 4.28 mg de la composición del ejemplo; 10 en un intervalo de temperaturas de  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto se analizan el aire en un DSC Q200 de TA Instruments.
- La figura 8 es un análisis mecánico dinámico (DMA) de la reacción química/polimerización de la composición del ejemplo 10. Específicamente, una muestra se analiza usando un método de rampa de temperatura dinámica a una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  usando un RSA3 DMA de TA Instruments (error  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ).
- En vista de los datos anteriores, la poliisourea del ejemplo 37 exhibe una distorsión térmica más baja y un valor tan delta de 0.5; es decir, exhibe algunas propiedades termoplásticas. En contraste, la poliisourea del ejemplo 10 exhibe una distorsión térmica más alta y un valor tan delta de 0.6; es decir, algunas propiedades termo estables. Por definición, la composición y el procedimiento descritos aquí pueden usarse para formar plásticos termoestables y termoplásticos, los cuales pueden adaptarse a la medida a las aplicaciones específicas.
- Puede entenderse que las reivindicaciones adjuntas no se limitan a expresar compuestos, componentes o procedimientos particulares descritos en la descripción detallada, que pueden variar entre las formas particulares de realización que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Con respecto a cualquier grupo de Markush aquí considerado para describir características o aspectos particulares de diversas formas de realización, puede apreciarse que pueden obtenerse resultados diferentes, especiales y/o inesperados de cada miembro del respectivo grupo de Markush, independiente de todos los otros miembros de Markush. Cada miembro de un grupo Markush puede ser considerado individualmente y/o en combinación y proporciona un soporte adecuado para formas específicas de realización dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.
- También puede entenderse que cualquier intervalo y subintervalo considerado en la descripción de diversas formas de realización de la presente divulgación de manera independiente y colectiva cae dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y se entiende que describen y contemplan todos los intervalos incluyendo valores enteros y/o fraccionarios, incluso si tales valores no se describen expresamente aquí. Alguien con habilidad en la técnica reconoce fácilmente que los intervalos y los subintervalos describen de manera suficiente y habilitan diversas formas de realización de la presente divulgación; tales intervalos y subintervalos pueden definirse adicionalmente en mitades, tercios, cuartos, quintos, etc. Como sólo un ejemplo, un intervalo "de 0.1 a 0.9" puede definirse aún más en un tercio más bajo, es decir, de 0.1 a 0.3, un tercio medio, es decir, de 0.4 a 0.6, y un tercio superior, es decir, de 0.7 a 0.9, los cuales individualmente y colectivamente se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y pueden ser considerados individualmente y/o colectivamente y proporcionar soporte adecuado para formas específicas de realización dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Adicionalmente, con respecto al lenguaje que definió modifica un intervalo, tal como "al menos", "más de", "menos de", "no más de", y similares, puede entenderse que dicho lenguaje incluye sub-intervalos y/o un límite superior o inferior. Como otro ejemplo, un intervalo de "al menos 10" incluye de manera inherente un sub-intervalo de al menos 10 a 35, un sub-intervalo de al menos 10 a 25, un sub-intervalo de 25 a 35, etc., y cada sub-intervalo puede ser considerado individualmente y/o colectivamente y proporciona soporte adecuado para formas específicas de realización dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Finalmente, puede ser considerado un número individual dentro de un intervalo divulgado y proporciona soporte adecuado para formas específicas de realización dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, un intervalo "de 1 a 9" incluye diversos números enteros individuales, tales como 3, así como también números individuales que incluyen un punto decimal (o fracción), tal como 4.1, el cual puede ser considerado y proporciona soporte adecuado para formas específicas de realización dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.
- La presente divulgación ha sido descrita de una manera ilustrativa y puede entenderse que la terminología que ha sido usada está destinada a encontrarse en la naturaleza de las palabras de la descripción, antes que de la limitación. Obviamente son posibles muchas modificaciones y variaciones de la presente divulgación a la luz de las enseñanzas anteriores. Por lo tanto, puede entenderse que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas la presente divulgación puede practicarse de otra manera que como se ha descrito específicamente.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición para formar una poliisourea; dicha composición comprende:
- 5 una polycarbodiimida protegida que tiene 0.25 % en peso o menos de grupos isocianato libres, que es un líquido a 25 °C, y dicha polycarbodiimida protegida comprende el producto de reacción de un diisocianato y un monoisocianato en presencia de un eliminador de oxígeno y un catalizador de carbodiimidización y en ausencia de disolvente; y un poliol.
2. Una composición como se describió en la reivindicación 1 en la cual dicho diisocianato se selecciona de diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno y combinaciones de los mismos y dicho monoisocianato es un monoisocianato aromático.
- 10 3. Una composición como se describió en la reivindicación 1 o 2 en la cual dicha polycarbodiimida protegida tiene la siguiente fórmula:
- $$R^2-N=C=N-[R^1-N=C=N]_n-R^2$$
- 15 en la cual cada R<sup>1</sup> es un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo, cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo, y n es un número entero de 1 a 100.
4. Una composición como se ha descrito en cualquier reivindicación anterior en la cual dicho poliol tiene una funcionalidad nominal de 2 a 8 y/o un peso molecular promedio de número igual a o menos de 1,500 g/mol.
5. Una composición como se ha descrito en cualquier reivindicación anterior en la cual dicho poliol comprende un poliol de poliéter y/o un poliol catalítico derivado de un iniciador a base de amina.
- 20 6. Una composición como se ha descrito en cualquier reivindicación anterior que es sustancialmente libre de cualquier catalizador distinto de los catalizadores de carbodiimidización.
7. Un procedimiento para producir una poliisourea con la composición descrita en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y dicho procedimiento comprende las etapas de:
- proporcionar la polycarbodiimida protegida;
- 25 proporcionar el poliol;
- combinar la polycarbodiimida protegida y el componente poliol para formar la composición descrita en cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y
- hacer reaccionar la polycarbodiimida protegida y el poliol para formar la poliisourea.
- 30 8. Un procedimiento como se describió en la reivindicación 7 en el cual la etapa de hacer reaccionar la polycarbodiimida protegida y el poliol para formar la poliisourea se define además como el calentamiento de la composición a una temperatura de 60 a 250°C y/o se lleva a cabo en menos de 60 minutos.
9. Un procedimiento como se describió en la reivindicación 7 o 8 en el cual la etapa de hacer reaccionar la polycarbodiimida protegida y el poliol para formar la poliisourea se lleva a cabo en ausencia de un catalizador distinto de un catalizador de carbodiimidización.
- 35 10. Una poliisourea que comprende el producto de reacción de:
- una polycarbodiimida protegida que tiene 0.25 % en peso o menos de grupos isocianato libres, que es un líquido a 25°C, y dicha polycarbodiimida protegida comprende el producto de reacción de un diisocianato y un monoisocianato en presencia de un eliminador de oxígeno y un catalizador de carbodiimidización en ausencia de disolvente; y un poliol.
- 40 11. Una poliisourea como se describió en la reivindicación 10, en cuyo caso la poliisourea tiene más de 5 % en peso de grupos iso-urea y/o una proporción entre grupos iso-urea y grupos polycarbodiimida de 10:1 a 1:20.
12. Una poliisourea como se describió en la reivindicación 10 o la reivindicación 11 que comprende un grupo funcional hidroxilo.
13. Una poliisourea que tiene la siguiente fórmula:

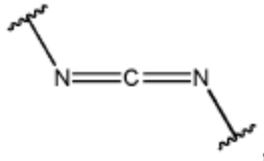


en la cual

cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo;

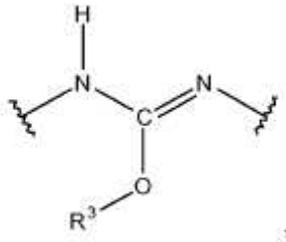
cada X es independientemente:

- 5 un grupo carbodiimida que tiene la siguiente estructura:



o

un grupo iso-urea que tiene la siguiente estructura:



- 10 o

un isómero óptico o geométrico del grupo iso-urea;

donde al menos un X es un grupo poliisourea y R<sup>3</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico o heteroarilo;

cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, aromático, heterocíclico, o heteroarilo; y

- 15 n es un número entero de 1 a 50.

14. Una poliisourea como se describió en la reivindicación 13, en la cual:

R<sup>1</sup> es un grupo fenilo o tolilo;

R<sup>2</sup> es un grupo 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, o tolilo; y/o

R<sup>3</sup> comprende un grupo funcional hidroxilo.

- 20 15. Una poliisourea como se describió en la reivindicación 13 o 14 que es líquida a 25°C y que tienen más de 5 % en peso de grupos iso-urea y/o una proporción entre grupos de iso-urea y grupos de policarbodiimida de 100:1 a 10:1.