

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 248**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10	(2006.01) C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/12	(2006.01) C08G 18/44	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01) C08G 18/75	(2006.01)
B32B 17/10	(2006.01) B32B 5/02	(2006.01)
B32B 27/40	(2006.01) B32B 9/00	(2006.01)
C09D 175/04	(2006.01) B32B 9/04	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01) B32B 21/08	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01) B32B 27/06	(2006.01)
C08G 18/80	(2006.01) B32B 27/36	(2006.01)
C08G 18/38	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2009** **PCT/US2009/038076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010** **WO10110784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009** **E 09789538 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018** **EP 2411433**

54 Título: **Poliuretanos, artículos y revestimientos preparados a partir de los mismos y métodos de preparación de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2018

73 Titular/es:
PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:
RUKAVINA, THOMAS, G.;
HUNIA, ROBERT, M.;
HARRIS, CAROLINE, S.;
WANG, YAN y
FRAIN, VERONICA, L.

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 686 248 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

Poliuretanos, artículos y revestimientos preparados a partir de los mismos y métodos de preparación de los mismos

5 **Antecedentes de la invención****I. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a poliuretanos preparados a partir de polioles ramificados, poliisocianatos ramificados y/o trimeros de poliisocianato, artículos y revestimientos preparados a partir de los mismos, y métodos de preparación de los mismos.

II. CONSIDERACIONES TÉCNICAS

15 Se han desarrollado varios materiales poliméricos orgánicos, por ejemplo plásticos tales como policarbonatos y acrílicos, como alternativas y sustituciones para vidrio en aplicaciones tales como lentes ópticas, fibras ópticas, ventanas y elementos transparentes para automóviles, náutica y aviación. Por ejemplo, en acristalamientos para aviones tanto policarbonatos, tales como LEXAN® como acrílicos han alcanzado una amplia aceptación. Estos materiales poliméricos pueden proporcionar ventajas con respecto al vidrio, incluyendo resistencia al impacto o la penetración, peso más ligero para una aplicación dada, flexibilidad, facilidad de moldeo y tinción. Desafortunadamente, hay algunas desventajas graves asociadas tanto con los policarbonatos como con los acrílicos. Los policarbonatos se arañan fácilmente y, si se exponen directamente a la luz del sol y entornos agresivos, pronto resulta difícil ver a través de ellos. Los acrílicos, aunque no tan arañables como los policarbonatos, no tienen las propiedades físicas de los policarbonatos, tales como temperatura de distorsión por calor y resistencia al impacto. Algunos policarbonatos de "alta resistencia al impacto", pueden tener una resistencia al impacto inconsistente que puede degradarse con el tiempo, una mala resistencia a la propagación de grietas (factor K), una mala calidad óptica, una mala resistencia a disolventes y una mala resistencia a la intemperie. Incluso aunque los policarbonatos puedan presentar una buena resistencia al impacto cuando se impacta con ellos a bajas velocidades, a velocidades de impacto altas, mayores de aproximadamente 1100 pie/s (335,3 m/s), tales como las presentadas en aplicaciones balísticas, una bala de 9 mm (grano 125) disparada desde aproximadamente 20 pies (6,1 m) a una velocidad de aproximadamente 1350 pie/s (411 m/s) puede pasar fácilmente a través de un espesor de 1 pulgada (2,5 cm) de plástico de policarbonato.

35 Además, los policarbonatos normalmente están extruidos, lo que puede producir distorsiones ópticas en el extruido en la dirección de extrusión. Para aplicaciones ópticas tales como pabellones para aviones de combate, lo policarbonatos normalmente deben experimentar una etapa de procesamiento adicional para retirar las distorsiones, lo que pueden aumentar el coste. Además, algunos policarbonatos son birrefringentes, lo que puede provocar también distorsiones ópticas. Por ejemplo, el número de Abbe de LEXAN es 34. Valores de Abbe mayores indican una mejor agudeza visual y menos aberraciones cromáticas.

40 El documento US 2007/0173601 A1 se refiere a poliuretanos y artículos ópticos preparados a partir de los mismos. Los poliuretanos se preparan haciendo reaccionar un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato, que es el producto de reacción de un poliisocianato y un diol, con un poliol ramificado y un diol.

45 Por lo tanto, hay necesidad en la técnica de desarrollar polímeros útiles para producir artículos que tienen una buena calidad óptica, alta resistencia al impacto, alta tenacidad al impacto, alto factor K, buena resistencia balística, buena resistencia a disolventes y buena resistencia a la intemperie. También es deseable la capacidad de fabricar artículos por colada o moldeo por inyección con reacción en lugar de extrusión.

Sumario de la invención

50 La presente invención proporciona poliuretanos que comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden:

55 (a) un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:

- (i) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y
- (ii) de 0,35 a 0,4 equivalentes de pentanodiol; y

60 (b) de 0,3 a 0,7 equivalentes de trimetilolpropano; y
(c) hasta 0,4 equivalentes de butanodiol o pentanodiol,

en donde los componentes del producto de reacción están esencialmente exentos de poliol de poliéster y poliol de poliéter.

65 Se proporcionan también mediante la presente invención composiciones curadas, artículos, laminados y métodos de

preparación y uso de los mismos, que comprenden el poliuretano anterior.

Descripción detallada

5 Tal como se usa en el presente documento, los términos espaciales o direccionales, tales como "interno", "izquierdo", "derecho", "arriba", "abajo", "horizontal", "vertical" y similares, se refieren a la invención tal y como se describe en el presente documento. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede suponer diversas orientaciones alternativas y, por consiguiente, tales términos no han de considerarse como limitantes. Para los fines de esta divulgación, salvo que se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, 10 condiciones de reacción, dimensión, condiciones de reacción y otros que se usan en la memoria descriptiva y en las acciones están previstos como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener mediante la presente invención. Finalmente, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la 15 luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo. 20

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo igual a o mayor de 1 y que terminan con un valor máximo igual a o menor de 10 y todos los subintervalos entre medias, por ejemplo, de 1 a 6,3 o de 5,5 a 10 o de 2,7 a 6,1. 25

"Alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo alifático que puede ser lineal o ramificado y que comprende de 1 a 20 30 átomos de carbono en la cadena. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo contienen de 1 a 18 átomos en la cadena o de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena. Ramificado se refiere a que uno o más grupos de alquilo inferiores tales como metilo, etilo o propilo, están fijados a una cadena de alquilo lineal. "Alquilo inferior" o "alquilo de cadena corta" se refiere a un grupo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena que puede ser lineal o ramificada. Un "alquilo" puede estar no sustituido o sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes que 35 pueden ser iguales o diferentes, estando cada sustituyente seleccionado independientemente del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, alcoxi, alquilio, amino, -NH(alquilo), -NH(cicloalquilo), -N(alquilo)₂, carboxi y -COO-alquilo. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o t-butilo.

40 "Alquilenos" se refiere a un grupo difuncional obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo que se ha definido anteriormente. Los ejemplos no limitantes de alquilenos incluyen metileno, etileno y propileno.

"Arilo" se refiere a un sistema de anillo aromático monocíclico o multicíclico que comprende de 6 a 14 átomos de carbono, o de 6 a 10 átomos de carbono. Un grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más 45 "sustituyentes del sistema de anillo" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se define en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupos arilo incluyen fenilo y naftilo.

"Heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo aromático, monocíclico o multicíclico, que comprende de 5 a 14 átomos en el anillo o de 5 a 10 átomos en el anillo, en donde uno o más de los átomos en el anillo es un elemento distinto de carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre, solo o en combinación. En algunas realizaciones no limitantes, los heteroarilos contienen de 5 a 6 átomos en el anillo. El "heteroarilo" puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillo" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se define en el presente documento. El prefijo aza, oxa o tia, antes del nombre de raíz del heteroarilo se refiere a que al menos uno de un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, respectivamente, está presente como un átomo del anillo. 50 Un átomo de nitrógeno de un heteroarilo puede estar opcionalmente oxidado al N-óxido correspondiente. Los ejemplos no limitantes de heteroarilos incluyen piridilo, pirazinilo, furanilo, tienilo, pirimidinilo, piridona (incluyendo piridonas N-sustituidas), isoxazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, furazanilo, pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirazinilo, piridazinilo, quinoxalinilo, ftalazinilo, oxindolilo, imidazo[1,2-a]piridilo, imidazo[2,1-b]tiazolilo, benzofurazanilo, indolilo, azaindolilo, benzoimidazolilo, benzotienilo, quinolinilo, imidazolilo, tienopiridilo, 60 quinazolinilo, tienopirimidilo, pirrolopiridilo, imidazopiridilo, isoquinolinilo, benzoazaindolilo, 1,2,4-triazinilo, benzotiazolilo y similares. El término "heteroarilo" también se refiere a restos heteroarilo parcialmente saturados tales como, por ejemplo, tetrahidroisoquinolilo, tetrahydroquinolilo y similares.

"Aralquilo" o "arilalquilo" se refiere a un grupo aril-alquil- en el que el arilo y el alquilo son como se han descrito anteriormente. En algunas realizaciones no limitantes, los aralquilos comprenden un grupo alquilo inferior. Los ejemplos no limitantes de grupos aralquilo adecuados incluyen bencilo, 2-fenetilo y naftalenilmetilo. El enlace al resto 65

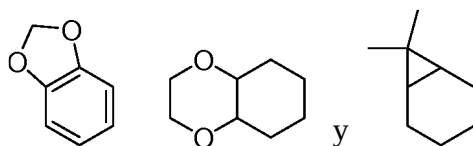
precursor es a través del alquilo.

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

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

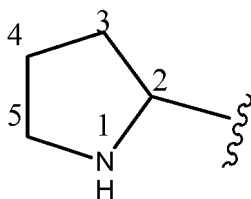
"Halógeno" o "halo" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo. En algunas realizaciones no limitantes, los grupos halógeno son flúor, cloro o bromo.

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



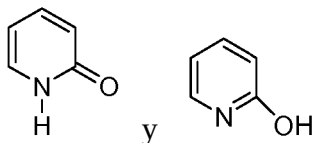
"Heterociclilo" se refiere a un sistema de anillo no aromático saturado, monocíclico o multicíclico, que comprende de 3 a 10 átomos en el anillo, o de 5 a 10 átomos en el anillo, en donde uno o más de los átomos en el sistema de anillo es un elemento distinto de carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno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

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



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

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



se consideran equivalentes en ciertas realizaciones de la invención.

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

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

"Alcoxi" se refiere a un grupo alquil-O- en el que el grupo alquilo es como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos de grupos alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. El enlace al resto precursor es a través del oxígeno del éter.

"Ariloxi" se refiere a un grupo aril-O- en el que el grupo arilo es como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos no limitantes de grupos ariloxi adecuados incluyen fenoxi y naftoxi. El enlace al resto precursor es a través del oxígeno del éter.

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

"Arlitio" se refiere a un grupo aril-S- en el que el grupo arilo es como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos no limitantes de grupos arilitio adecuados incluyen feniltio y naftiltio. El enlace al resto precursor es a través del azufre.

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

"Alcoxycarbonilo" se refiere a un grupo alquil-O-CO-. Los ejemplos no limitantes de grupos alcoxycarbonilo adecuados incluyen metoxycarbonilo y etoxycarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.

"Ariloxycarbonilo" se refiere a un grupo aril-O-C(O)-. Los ejemplos no limitantes de grupos ariloxycarbonilo adecuados incluyen fenoxycarbonilo y naftoxycarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.

"Aralcoxycarbonilo" se refiere a un grupo aralquil-O-C(O)-. Un ejemplo no limitante de un grupo aralcoxycarbonilo adecuado es bencilloxycarbonilo. El enlace al resto precursor es a través del carbonilo.

"Alquilsulfonilo" se refiere a un grupo alquil-S(O₂)-. En algunas realizaciones no limitantes, el grupo alquilsulfonilo incluye un grupo alquilo inferior. El enlace al resto precursor es a través del sulfonilo.

"Ariilsulfonilo" se refiere a un grupo aril-S(O₂)-. El enlace al resto precursor es a través del sulfonilo.

El término "sustituido" se refiere a que uno o más hidrógenos en el átomo designado se sustituyen con una selección entre el grupo indicado, con la condición de que no se exceda la valencia normal del átomo designado en las circunstancias existentes y de que la sustitución dé como resultado un compuesto estable. Solo se permiten las combinaciones de sustituyentes y/o variables en caso de que dichas combinaciones den como resultado compuestos estables.

La expresión "opcionalmente sustituido" se refiere a una sustitución opcional con los grupos, radicales o restos especificados.

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

Cuando un grupo funcional en un compuesto se denomina "protegido", esto quiere decir que el grupo se encuentra en una forma modificada para impedir reacciones secundarias no deseadas en el sitio protegido cuando el

compuesto se somete a una reacción. Los grupos protectores adecuados serán reconocidos por los expertos en la materia, así como por referencia a libros de texto convencionales tales como, por ejemplo, T. W. Greene et al., *Protective Groups in Organic Synthesis* (1991), Wiley, Nueva York.

- 5 Cuando cualquier variable (por ejemplo, arilo, heterociclo, R^2 , etc.) aparece más de una vez en cualquier constituyente, su definición en cada caso es independiente de su definición en cualquier otro caso.

10 Tal como se usa en el presente documento, se pretende que el término "composición" abarque un producto que comprende los ingredientes especificados en las cantidades especificadas, así como cualquier producto que sea el resultado, directa o indirectamente, de la combinación de los ingredientes especificados en las cantidades especificadas.

15 Tal como se usa en el presente documento, "formado a partir de" o "preparado a partir de" denota lenguaje abierto, por ejemplo, "que comprende" reivindicativo. Por tanto, se pretende que una composición "formada a partir de" o "preparada a partir de" una lista de componentes citados sea una composición que comprende al menos estos componentes citados o el producto de reacción de al menos estos componentes citados y puede comprender además otros, componentes no citados, durante la formación o preparación de la composición. Tal como se usa en el presente documento, la frase "producto de reacción de" se refiere a producto o productos de reacción química de los componentes citados, y puede incluir productos de reacción parcial así como productos totalmente reaccionados.

20 Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende abarcar oligómeros e incluye, sin limitación, tanto homopolímeros como copolímeros. El término "prepolímero" se refiere a un compuesto, monómero u oligómero usado para preparar un polímero e incluye, sin limitación, oligómeros tanto de homopolímero como de copolímero.

25 La frase "polímero termoplástico" se refiere a un polímero que experimenta flujo líquido tras calentamiento y que puede ser soluble en disolventes.

30 La frase "polímero termoestable" se refiere a un polímero que solidifica o "fragua" de forma irreversible tras el curado o reticulación. Una vez curado, un polímero termoestable reticulado no se fundirá tras la aplicación de calor y, generalmente, es insoluble en disolventes.

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

50 El curado de una composición polimerizable puede obtenerse sometiendo la composición a condiciones de curado, tales como, pero sin limitación, curado térmico, irradiación, etc., que conduce a la reacción de los grupos reactivos de la composición, y que da como resultado la polimerización y la formación de un polimerizado sólido. Cuando se somete una composición polimerizable a condiciones de curado, tras la polimerización y después de que tenga lugar la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la velocidad de reacción del resto de grupos terminales reactivos que no han reaccionado se vuelve progresivamente más lenta. En algunas realizaciones no limitantes, la composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado hasta que esté parcialmente curada. La expresión "al menos parcialmente curada" se refiere a someter a la composición polimerizable a condiciones de curado, cuando tiene lugar la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar un polimerizado sólido. El polimerizado al menos parcialmente curado puede desmoldarse y, por ejemplo, usarse para preparar artículos tales como ventanas, cortarse en piezas de ensayo o someterse a operaciones de mecanizado, tales como procesado de lentes ópticas. En algunas realizaciones no limitantes, la composición polimerizable también puede someterse a condiciones de curado tales que se obtenga un curado sustancialmente completo y en donde una exposición adicional a las condiciones de curado no da como resultado una mejora adicional en las propiedades del polímero, tales como resistencia o dureza.

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

5 Los poliuretanos de la presente invención pueden ser útiles en aplicaciones en donde se desean una o más de las siguientes propiedades: transparencia, alta calidad óptica, alto número de Abbe, color bajo, absorción de energía, rigidez, estabilidad frente a la humedad, estabilidad frente a la luz ultravioleta, resistencia a la intemperie, baja absorción de agua, estabilidad hidrolítica y resistencia a balas o explosivos.

10 En algunas realizaciones, los artículos curados preparados a partir de los poliuretanos de la presente invención son generalmente transparentes, pueden tener una transmitancia luminosa de al menos el 80 por ciento, menos de un 2 por ciento de turbidez y no muestran cambios visuales después de 1000 horas de exposición a luz y agua de acuerdo con ASTM D-1499-64.

15 Los poliuretanos de la presente invención pueden formarse en artículos que tienen diversas formas y dimensiones, tales como hojas planas o formas curvas. Los ejemplos no limitantes de métodos útiles para formar artículos incluyen tratamiento con calor, colada a presión o vertido de poliuretano o poli(ureauretano) líquido en un molde y curado del producto para formar un artículo moldeado.

20 En general, los poliuretanos de la presente invención comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden al menos un poliisocianato y al menos un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos 2 o al menos 3 grupos hidroxilo, en donde al menos uno de los poliisocianatos y/o polioles alifáticos está ramificado.

25 En la presente invención, al menos uno del isocianato y/o al menos uno de los polioles está ramificado. Tal como se usa en el presente documento, "ramificado" se refiere a una cadena de átomos con una o más cadenas laterales fijadas a la misma. La ramificación ocurre por la sustitución de un sustituyente, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, con un sustituyente o resto unido covalentemente, por ejemplo, un grupo alquilo. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la ramificación del poliisocianato y/o el poliol puede aumentar el volumen libre dentro de la matriz de polímero, proporcionando de esta manera espacio para que las moléculas se muevan. Las moléculas pueden orientarse y rotar en configuraciones y alineaciones que tienen estados de energía favorables que pueden proporcionar buenas propiedades de impacto y/o altos módulos de elasticidad para la matriz de polímero curada. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que esta transición a baja temperatura se debe a la movilidad torsional molecular a esa temperatura, y se cree que contribuye a la alta resistencia al impacto de estos polímeros.

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

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

45 Las propiedades físicas de los poliuretanos de la presente invención se derivan de su estructura molecular y se determinan por la selección de bloques de construcción, por ejemplo, la selección de los reactantes, la razón de segmentos cristalinos duros y amorfos blandos, y las estructuras supramoleculares provocadas por las interacciones atómicas entre cadenas.

50 Los segmentos duros, es decir, la región cristalina o semicristalina del polímero de uretano, resultado de la reacción del isocianato y un prolongador de cadena, tal como un poliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono. En general, el segmento blando, es decir, la región amorfa, gomosa del polímero de uretano, es el resultado de la reacción del isocianato y dioles de cadena corta que no han formado regiones cristalinas.

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

60 En algunas realizaciones no limitantes, el contenido de segmentos duros del poliuretano varía del 10 al 100 por ciento en peso o del 50 al 100 por ciento en peso, o del 70 al 100 por ciento en peso. El contenido de segmentos duros es el porcentaje en peso de las uniones de segmentos duros presentes en el polímero, y puede calcularse determinando el número total de equivalentes, y a partir de este, el peso total de todos los reactantes, y dividiendo el peso total de las uniones de segmentos duros obtenibles a partir de estos reactantes por el peso total de los propios reactantes. El siguiente ejemplo explicará adicionalmente el cálculo. Se preparó un artículo de poliuretano haciendo

reaccionar 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano y un equivalente de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W). El peso equivalente del 1,4-butanodiol es de 45 g/eq., el peso equivalente del trimetilolpropano es de 44,7 g/eq. (corregido para impurezas) y el peso equivalente del DESMODUR W es 131,2 g/eq. Por lo tanto, el peso real de los ingredientes usados es de 31,54 partes en peso de 1,4-butanodiol, 13,2 partes en peso de trimetilolpropano y 131,2 partes en peso de DESMODUR W, o un peso de reactante total de 175 partes en peso. Un equivalente de 1,4-butanodiol producirá un equivalente de unión de segmento duro, donde la unión de segmento duro es el dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W. El peso equivalente de una unión de dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W es 176 g/eq., por lo que el peso total de las uniones de segmentos duros determinado multiplicando el peso equivalente del dímero de segmento duro por el número de equivalentes de 1,4-butanodiol sería de 123,2 g/eq. Por lo tanto, el peso total de la unión de dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W, 123,2, dividido por el peso total de los reactantes, 175,7, multiplicado por 100 para convertirlo en porcentaje, dará un porcentaje en peso de unión de segmento duro del 70 % en peso.

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

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

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

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

En general, los compuestos usados para bloquear isocianato son compuestos orgánicos que tienen átomos de hidrógeno activos, por ejemplo, alcoholes volátiles, epsilon-caprolactama o compuestos de cetoxima. Los ejemplos no limitantes de compuestos de bloqueo adecuados incluyen fenol, cresol, nonilfenol, epsilon-caprolactama y metil etil cetoxima.

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

El peso molecular del isocianato e isotiocianato puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el peso molecular promedio en número (M_n) de cada uno de ellos puede ser de al menos

100 gramos/mol o al menos 150 gramos/mol o menor de 15.000 gramos/mol o menor de 5.000 gramos/mol. El peso molecular promedio en número puede determinarse usando métodos conocidos, tal como por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

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

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

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

25 Los ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos de cadena lineal tales como diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, 1,6,11-undecanotriisocianato, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, bis(isocianatoetil)-carbonato, bis(isocianatoetil)éter.
30

Otros ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos ramificados tales como disocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil)-octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster metílico de lisinadiisocianato y éster metílico de lisinatriisocianato.
35

Los ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen compuestos dinucleares enlazados por puente mediante un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos incluyen 1,1'-metilen-bis(4-isocianatociclohexano) o 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) (tales como DESMODUR W, disponible en el mercado en Bayer Corp de Pittsburgh, Pensilvania), 4,4'-isopropilideno-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 4,4'-diciiclohexilmetano, 3-isocianato metil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato (un isocianato ramificado conocido también como diisocianato de isoforona o IPDI) que está disponible en el mercado en Arco Chemical Co. de Newtown Square, Pensilvania, y diisocianato de meta-tetrametilxilileno (un isocianato ramificado conocido también como 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno que está disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. en West Patterson, Nueva Jersey con el nombre comercial Isocianato AlifáticoTMXDI® (Meta)) y mezclas de los mismos.
40
45

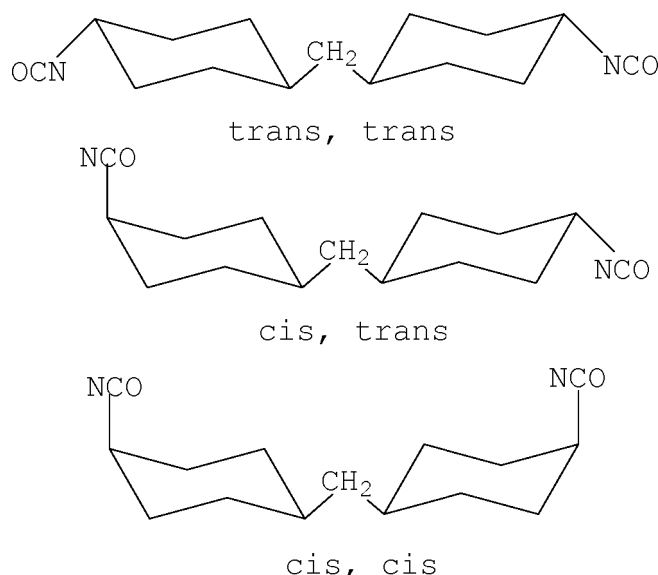
Otros diisocianatos cicloalifáticos dinucleares útiles incluyen aquellos formados a través de un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono inclusive y que pueden estar sustituidos con nitro, cloro, alquilo, alcoxi y otros grupos que no son reactivos con los grupos hidroxilo (o hidrógenos activos), siempre y cuando no estén situados como para hacer no reactivo al grupo isocianato. Además, pueden usarse diisocianatos aromáticos hidrogenados tales como diisocianato de tolueno hidrogenado. Pueden usarse también diisocianatos dinucleares en donde uno de los anillos está saturado y el otro insaturado, que se preparan hidrogenando parcialmente diisocianatos aromáticos tales como diisocianatos de difenil metano, diisocianatos de difenil isopropilideno y diisocianato de difenileno.
50
55

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

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

Los ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados pueden incluir, pero sin limitación, DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno), DESMODUR N 3400 (60 % dímero de diisocianato de hexametileno y 40 % trímero de diisocianato de hexametileno), que están todos disponibles en el mercado comercialmente en Bayer Corp.
65

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



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

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

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados para su uso en la presente invención incluyen poliisocianatos y poliisotiocianatos que tienen uniones en la estructura básica tales como uniones uretano (-NH-C(O)-O-), uniones tiouretano (-NH-C(O)-S-), uniones tiocarbonato (-NH-C(S)-O-), uniones ditiouretano (-NH-C(S)-S-), uniones poliamida y combinaciones de los mismos.

Otros ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos y poliisotiocianatos etilénicamente saturados; poliisocianatos y poliisotiocianatos alicíclicos; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos en donde los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo, diisocianato de α,α' -xilileno; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos en donde los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo, diisocianato de benceno; poliisocianatos y poliisotiocianatos alifáticos que contienen uniones sulfuro; poliisocianatos y poliisotiocianatos aromáticos que contienen uniones sulfona; poliisocianatos y poliisotiocianatos de tipo éster sulfónico, por ejemplo, 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianato-fenol éster; poliisocianatos y poliisotiocianatos de tipo amida sulfónica aromática; poliisocianatos y poliisotiocianatos heterocíclicos que contienen azufre, por ejemplo, tiofeno-2,5-diisocianato; derivados de isocianatos halogenados, alquilados, alcoxlados, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret; y

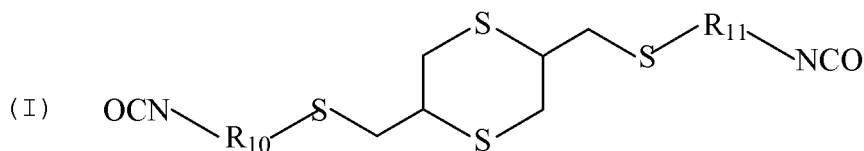
productos dimerizados y trimerizados de isocianatos.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos etilénicamente insaturados incluyen diisocianato de buteno y 1,3-butadieno-1,4-diisocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen diisocianato de isofozona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos adecuados en donde los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático incluyen diisocianato de α,α' -xileno, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de α,α',α' -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, bis(isocianatoetil) ftalato, triisocianato de mesitileno y 2,5-di(isocianatometil)furano.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos adecuados que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático incluyen diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de trimetilbenceno, diisocianato de benceno, triisocianato de benceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de orto-toluidina, diisocianato de orto-tolilidina, diisocianato de orto-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico, triisocianato de naftaleno, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaísocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

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



en donde R10 y R11 son cada uno independientemente alquilo C₁ a C₃.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos alifáticos adecuados que contienen uniones sulfuro incluyen diisocianato de tiodietilo, diisocianato de tiodipropilo, diisocianato de ditiodihexilo, diisocianato de dimetilsulfona, diisocianato de ditiodimetilo, diisocianato de ditiodietilo, diisocianato de ditiodipropilo y dicitclohexilsulfuro-4,4'-diisocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos que contienen uniones sulfuro o disulfuro incluyen, pero sin limitación, difenilsulfuro-2,4'-diisocianato, difenilsulfuro-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencil tioéter, bis(4-isocianatometilbenceno)-sulfuro, difenildisulfuro-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenildisulfuro-5-5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-5-5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenilsulfuro-5,5' diisocianato, 3,3'-dimetildifenilsulfuro-4,4'-diisocianato y 4,4'-dimetoxidifenildisulfuro-3,3'-diisocianato.

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

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

Los ejemplos no limitantes de isotiocianatos adecuados incluyen diisotiocianatos de ciclohexano; isotiocianatos aromáticos en donde el grupo o grupos isotiocianato no están unidos directamente al anillo aromático; isotiocianatos

aromáticos en donde el grupo o grupos isotiocianato están unidos directamente al anillo aromático; isotiocianatos heterocíclicos; poliisotiocianatos de carbonilo; poliisotiocianatos alifáticos que contienen uniones sulfuro; y mezclas de los mismos.

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

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

Los ejemplos no limitantes de isotiocianatos de carbonilo adecuados incluyen diisotiocianato de hexanodioilo, diisotiocianato de nonanodioilo, diisotiocianato carbónico, diisotiocianato de 1,3-benzenodicarbonilo, diisotiocianato de 1,4-benzenodicarbonilo y diisotiocianato de (2,2'-bipiridin)-4,4'-dicarbonilo. Los ejemplos no limitantes de poliisotiocianatos aromáticos adecuados que contienen átomos de azufre además de aquellos de los grupos isotiocianato, incluyen 1-isotiocianato-4-[(2-isotiocianato)sulfonil]benceno, tiobis(4-isotiocianatobenceno), sulfonilbis(4-isotiocianatobenceno), sulfinilbis(4-isotiocianatobenceno), ditiobis(4-isotiocianatobenceno), 4-isotiocianato-1-[(4-isotiocianatofenil)-sulfonil]-2-metoxibenceno, 4-metil-3-isotiocianatobenceno-sulfonil-4'-isotiocianato fenil éster y 4-metil-3-isotiocianatobenceno-sulfonil-anilida-3'-metil-4'-isotiocianato.

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

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

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

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

En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona poliuretanos que comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden: (a) un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden: (i) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y (ii) de 0,35 a 0,4 equivalentes de pentanodiol; y (b) de 0,3 a 0,6 equivalentes de trimetilolpropano; y (c) de 0,1 a 0,4 equivalentes de butanodiol o pentanodiol, en donde los componentes del producto de reacción están esencialmente exentos de polioli de poliéster y polioli de poliéter.

65 Los poliuretanos están esencialmente libres de polioli de poliéster y/o polioli de poliéter, como se analiza a continuación en detalle, por ejemplo menos de 0,1 equivalentes de polioli de poliéster o polioli de poliéter.

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos pueden estar esencialmente libres de agente de curado de amina, como se analiza a continuación en detalle. Tal como se usa en el presente documento, "esencialmente libre de agente de curado de amina" se refiere a que los componentes del producto de reacción comprenden menos del 10 por ciento en peso de agente de curado de amina o menos del 5 por ciento en peso de agente de curado de amina, o menos del 2 por ciento en peso de agente de curado de amina o, en otras realizaciones no limitantes, están exentos de agente de curado de amina.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliuretano tiene un contenido de segmentos duros del 10 al 100 por ciento en peso, o del 30 al 70 por ciento en peso. En algunas realizaciones no limitantes, el poliuretano tiene un contenido de uretano del 20 al 40 por ciento en peso, o del 30 al 43 por ciento en peso. En algunas realizaciones no limitantes, el poliuretano tiene un contenido cíclico del 10 al 80 por ciento en peso, o del 30 al 46 por ciento en peso. En algunas realizaciones no limitantes, el poliuretano tiene un peso molecular por reticulación de al menos 500 gramos por mol o de 1700 gramos por mol.

Los métodos de preparación de los poliuretanos se analizan en detalle a continuación. En algunas realizaciones no limitantes, los componentes se mantienen a una temperatura de al menos 100 °C, o al menos 105 °C, o al menos 110 °C durante al menos 10 minutos o al menos 20 minutos.

Los poliuretanos pueden ser útiles para cualquiera de las aplicaciones o usos descritos en el presente documento. En algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona poliuretanos adecuados para su uso como elementos transparentes o ventanas. Los poliuretanos del grupo B que tienen una buena resistencia a fluencia (o baja desviación) y alta tenacidad a fractura (factor-K) pueden ser útiles para ventanillas de avión. Las ventanillas de avión normalmente se desvían o deforman con el tiempo debido a la temperatura y presión extremas, que pueden aumentar el ruido interior de la cabina y disminuir el kilometraje de gasóleo debido al aumento de la resistencia aerodinámica. Por lo tanto, la resistencia a fluencia o una baja desviación es una característica deseable. En algunas realizaciones no limitantes, la desviación promedio máxima del elemento transparente o ventana es de aproximadamente 0,5 pulgadas (aproximadamente 1,3 mm). Se desarrolló un ensayo de flexión (analizado en los Ejemplos a continuación) para simular el fenómeno de fluencia a 22,7 MPa (3.294 psig) (300 veces la presión de servicio a 1.077 m (3.500 pies) de altitud) durante 3 horas. En algunas realizaciones no limitantes para aplicaciones de ventanilla de avión, los valores del módulo de Young pueden ser de al menos 350.000 (2413 MPa). Por lo tanto, en algunas realizaciones no limitantes, la presente invención proporciona poliuretanos adecuados para su uso como elementos transparentes, tales como ventanillas de avión, que pueden tener una o más de las siguientes propiedades deseables: buena resistencia a la desviación, alta tenacidad a fractura (factor-K), menor peso que los elementos transparentes para avión convencionales y buena resistencia a la abrasión.

De acuerdo con la presente invención, cuando se desean artículos que tienen buenas propiedades ópticas, tales como una baja formación de estrías o sin estrías visibles, la razón de equivalentes de componentes de prepolímero de material o materiales con funcionalidad isocianato (tal como 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) a 1,5-pentano diol, varía de 1,0:0,35 a 1,0:0,4. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la formación de estrías en un artículo moldeado puede estar relacionada con la viscosidad del prepolímero. La mayor viscosidad del prepolímero puede humedecer mejor el molde de vidrio con revestimiento liberable de manera que fluya dentro de la célula de colada de una manera más uniforme y suave y el contenido de uretano es mayor, haciendo que la compatibilidad de los componentes ocurra más rápido. La formación de estrías de un artículo puede determinarse formando un artículo moldeado, que por ejemplo tiene un espesor de aproximadamente una pulgada (2,54 cm), y manteniendo el artículo moldeado delante de una tabla o sustrato revestido de blanco, y observando visualmente la presencia de formación de estrías cuando se hace brillar una fuente de luz sobre el artículo moldeado.

Como se ha analizado anteriormente, los componentes del producto de reacción están esencialmente libres de polioli de poliéster y polioli de poliéter. Tal como se usa en el presente documento, "esencialmente libre de" polioli de poliéster y/o polioli de poliéter se refiere a que los componentes del producto de reacción comprenden menos del 10 por ciento en peso de polioli de poliéster y/o polioli de poliéter, o menos del 5 por ciento en peso de polioli de poliéster y/o polioli de poliéter, o menos del 2 por ciento en peso de polioli de poliéster y/o polioli de poliéter, o están exentos de poliéster y/o polioli de poliéter o menos de 0,1 equivalentes de polioli de poliéster o polioli de poliéter.

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

Los ejemplos no limitantes de polioles de policaprolactona incluyen aquellos preparados condensando caprolactona en presencia de un material de hidrógeno activo difuncional, tal como agua o glicoles de bajo peso molecular, por ejemplo etilenglicol y propilenglicol. Los ejemplos no limitantes de polioles de policaprolactona adecuados pueden

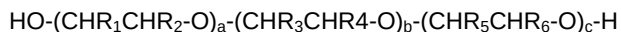
incluir materiales disponibles en el mercado designados con la serie CAPA de Solvay Chemical de Houston, Texas, tales como CAPA 2047A y CAPA 2077A, y la serie TONE de Dow Chemical de Midland, Michigan, tales como TONE 0201, 0210, 0230 y 0241. En algunas realizaciones no limitantes, el poliol de policaprolactona tiene un peso molecular que varía de 500 a 2000 gramos por mol o de 500 a 1000 gramos por mol.

Los ejemplos no limitantes de polioles de policarbonato incluyen dioles de policarbonato alifáticos, por ejemplo aquellos basados en alquilenglicoles, éter glicoles, glicoles alicíclicos o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los grupos alquileo para preparar el poliol de policarbonato pueden comprender de 5 a 10 átomos de carbono y pueden ser de cadena lineal, cicloalquileo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de tales grupos alquileo incluyen hexileno, octileno, decileno, ciclohexileno y ciclohexildimetileno. Los polioles de policarbonato adecuados pueden prepararse, en ejemplos no limitantes, haciendo reaccionar un alquilenglicol terminado en hidroxilo con un dialquil carbonato, tal como metilo, etilo, n-propilo o n-butil carbonato o diaril carbonato, tal como carbonato de difenilo o dinaftilo, o haciendo reaccionar un alquilen diol terminado en hidroxilo con fosgeno o biscloroformiato, de una manera bien conocida por los expertos en la materia. Los ejemplos no limitantes de tales polioles de policarbonato incluyen aquellos disponibles en el mercado como Ravecarb™ 107 de Enichem S.p.A. (Polimeri Europa) de Italia, y carbonato dioles de polihexileno, con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1000, tales como policarbonato KM10-1733 preparado a partir de hexanodiol, disponible en Stahl. Algunos ejemplos de otros polioles de policarbonato adecuados que están disponibles en el mercado incluyen M10-1122, KM10-1667 (preparado a partir de una mezcla de 50/50 por ciento es peso de ciclohexano dimetanol y hexanodiol) (disponible en el mercado en Stahl U.S.A. Inc. de Peabody Massachusetts) y DESMOPHEN 2020E (disponible en el mercado en Bayer Corp).

El poliol de policarbonato puede producirse haciendo reaccionar un diol, tal como se escribe en el presente documento, y un dialquil carbonato, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.160.853. El poliol de policarbonato puede incluir carbonato de polihexametileno tal como $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-[\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_6]_n-\text{OH}$, en donde n es un número entero de 4 a 24 o de 4 a 10 o de 5 a 7.

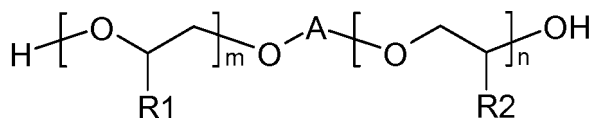
Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéter incluyen polioles de poli(oxialquileo) o polioles polialcoxilados. Los polioles de poli(oxialquileo) pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos. En una realización no limitante, un poliol de poli(oxialquileo) puede prepararse condensando un óxido de alquileo o una mezcla de óxidos de alquileo, usando adición catalizada por ácido o base con un iniciador polihídrico o una mezcla de iniciadores polihídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol y sorbitol. Pueden usarse también mezclas compatibles de polioles de poliéter. Tal como se usa en el presente documento, "compatible" se refiere a que dos o más materiales son mutuamente solubles entre sí de manera que forman esencialmente una única fase. Los ejemplos no limitantes de óxidos de alquileo pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxidos de aralquileo, tales como óxido de estireno, mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. En algunas realizaciones no limitantes, los polioles de polioxialquileo pueden prepararse con mezclas de óxido de alquileo usando oxialquilación aleatoria o por etapas. Los ejemplos no limitantes de tales polioles de poli(oxialquileo) incluyen polioles de polioxietileno, tales como polietilenglicol y polioles de polioxipropileno, tales como propilenglicol.

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



en donde R_1 a R_6 pueden representar cada uno, independientemente, hidrógeno o metilo; y a, b y c pueden seleccionarse cada uno independientemente entre un número entero de 0 a 300, en donde a, b y c se seleccionan de manera que el peso molecular promedio en número del poliol sea menor de 32.000 gramos/mol o menor de 10.000 gramos/mol, según se determina por GPC. En otras realizaciones no limitantes, cada uno de b y c puede ser, independientemente, un número entero de 1 a 300. En otras realizaciones no limitantes, R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 pueden ser hidrógeno, y cada R_3 y R_4 puede seleccionarse independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R_3 y R_4 sean diferentes entre sí. En otras realizaciones no limitantes, R_3 y R_4 pueden ser hidrógeno y cada uno de R_1 y R_2 puede seleccionarse independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R_1 y R_2 sean diferentes entre sí y cada R_5 y R_6 pueda seleccionarse independientemente entre hidrógeno y metilo, con la condición de que R_5 y R_6 sean diferentes entre sí.

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



Fórmula (I')

en donde cada m y n puede ser un número entero positivo, siendo la suma de m y n de 5 a 70; cada R₁ y R₂ es hidrógeno, metilo o etilo; y A es un grupo de enlace divalente tal como un alquileo de cadena lineal o ramificada que puede contener de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno y fenileno sustituido con alquilo C₁ a C₉. Los valores de m y n pueden, en combinación con el grupo de unión divalente seleccionado, determinar el peso molecular del poliol. Los polioles poliacoxilados pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica. En una realización no limitante, un poliol tal como 4,4'-isopropilidendifenol puede hacerse reaccionar con un material que contiene oxirano, tal como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, para formar lo que se denomina comúnmente poliol etoxilado, propoxilado o butoxilado que tiene funcionalidad hidroxilo. Los ejemplos no limitantes de polioles adecuados para su uso en la preparación de polioles poliacoxilados pueden incluir aquellos polioles descritos en la patente de Estados Unidos n.º 6.187.444 B1 en la columna 10, líneas 1-20, incorporada por referencia en el presente documento.

En algunas realizaciones no limitantes, el poliol de poliéter pueden ser copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno PLURONIC, tal como los copolímeros de bloques tetrafuncionales basados en óxido de etileno y óxido de propileno PLURONIC R y PLURONIC L62D y/o TETRONIC, tales como TETRONIC R, que están disponibles en el mercado en BASF Corp. de Parsippany, Nueva Jersey.

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

En diversas realizaciones no limitantes de los poliuretanos, los productos de reacción pueden comprender además uno o más de los siguientes: polioles de poliuretano, (met)acrilamidas, hidroximetacrilamidas, alcoholes polivinílicos, polímeros que contienen (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo, polímeros que contienen alcoholes alílicos, dihidroxiamidas, dihidroxipiperidinas, dihidroxiftalatos, dihidroxietil hidroquinonas, poliestaremidas y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la polimerización con acrilamidas puede formar una red interpenetrante que tiene alta transparencia, buena resistencia al impacto y un alto módulo de Young.

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

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

Los ejemplos no limitantes de alcoholes vinílicos adecuados incluyen alcohol polivinílico. La cantidad de alcohol polivinílico usado puede variar del 5 al 90 por ciento en peso, del 10 al 70 por ciento en peso, o del 10 al 40 por ciento en peso basado en el peso total de los componentes.

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

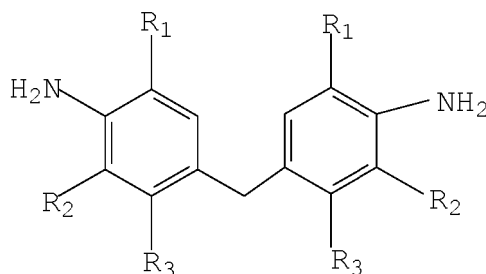
Los ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que contienen alcoholes alílicos incluyen bis(alilcarbonato) del dietilenglicol, aliloxitrimetilsilano y dialilcarbonato. La cantidad de alcoholes alílicos usada puede variar del 5 al 70 por ciento en peso, del 10 al 50 por ciento en peso o del 10 al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

Los ejemplos no limitantes de poliesteramidas adecuadas incluyen polímeros de esteramida obtenidos mediante la reacción de bis-oxamidodioles tales como N,N'-bis(omega-hidroxi alquilen)oxamida con un ácido o diéster dicarboxílico, tal como oxalato de dietilo, succinatos de dietilo, suberato de dietilo o tereftalato de dimetilo. La

cantidad de poliesteramidas usadas puede variar del 10 al 80 por ciento en peso, del 20 al 60 por ciento en peso, o del 30 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes.

- En algunas realizaciones no limitantes de los poliuretanos de los grupos A-C, los productos de reacción pueden comprender además uno o más agentes de curado de amina. El agente de curado de amina, si estuviera presente, puede actuar como un catalizador en la reacción de polimerización, incorporarse en el polimerizado resultante y puede formar poli(ureauretanos). La cantidad de agente de curado de amina usada puede variar de 0,05 a 0,9 equivalentes, de 0,1 a 0,7 equivalentes o de 0,3 a 0,5 equivalentes.
- Los ejemplos no limitantes de tales agentes de curado de amina incluyen poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y mezclas de las mismas. En algunas realizaciones no limitantes, el agente de curado de amina puede tener al menos dos grupos funcionales seleccionados entre amina primaria ($-NH_2$), amina secundaria ($-NH-$) y combinaciones de las mismas. En algunas realizaciones no limitantes, el agente de curado de amina puede tener al menos dos grupos amina primarios. En algunas realizaciones no limitantes, los grupos amino son todos grupos primarios.

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

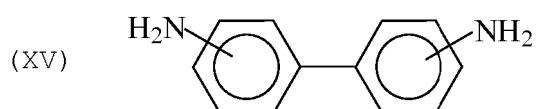
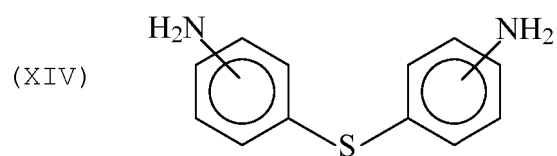
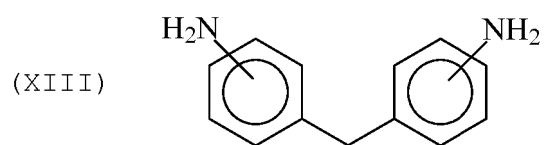


- en donde cada R_1 y R_2 se selecciona independientemente entre metilo, etilo, propilo y grupos isopropilo y R_3 se selecciona entre hidrógeno y cloro, tal como los siguientes compuestos fabricados por Lonza Ltd. (Basel, Suiza): Lonzacure® M-DIPA, en el que $R_1=C_3 H_7$; $R_2=C_3 H_7$; $R_3=H$; LONZACURE® M-DMA, en el que $R_1=CH_3$; $R_2=CH_3$; $R_3=H$; LONZACURE® M-MEA, en el que $R_1=CH_3$; $R_2=C_2 H_5$; $R_3=H$; LONZACURE® M-DEA, en el que $R_1=C_2 H_5$; $R_2=C_2 H_5$; $R_3=H$; LONZACURE® M-MIPA, en el que $R_1=CH_3$; $R_2=C_3 H_7$; $R_3=H$; y LONZACURE® M-CDEA, en el que $R_1=C_2 H_5$; $R_2=C_2 H_5$; $R_3=Cl$, cada uno de los cuales está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA.

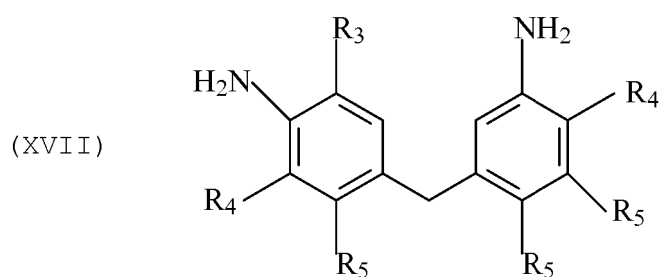
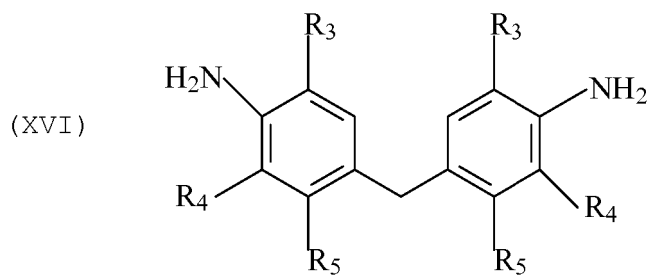
- Tales agentes de curado de amina pueden incluir agentes de curado de diamina tales como 4,4'-metilenbis(3-cloro-2,6-dietilanilina), (LONZACURE® M-CDEA); 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno y mezclas de los mismos (colectivamente "dietiltoluendiamina" o "DETDA"), que está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

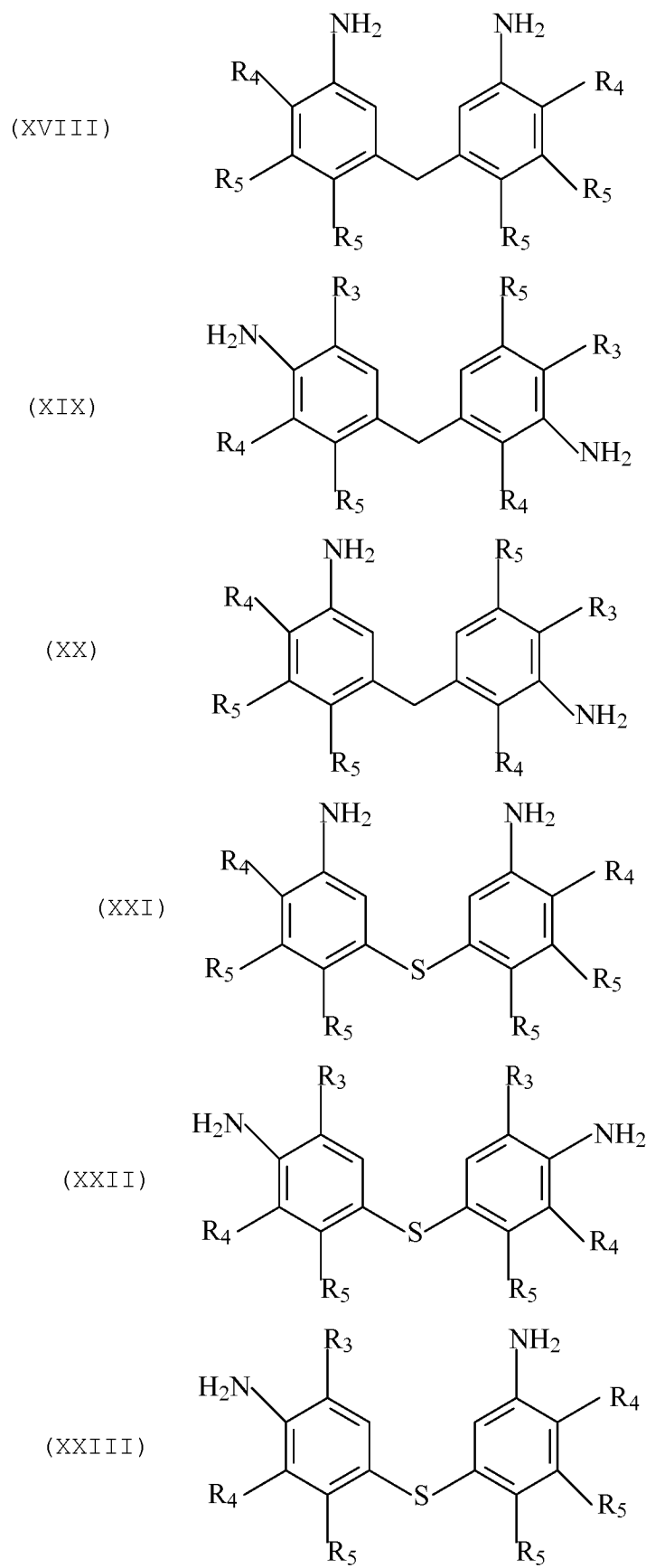
- Otros ejemplos no limitantes de agentes de curado de amina incluyen etilenaminas, tales como etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina sustituida, piperidina, piperidina sustituida, dietilendiamina (DEDA) y 2-amino-1-etilpiperazina. En algunas realizaciones no limitantes, un agente de curado de amina puede seleccionarse entre uno o más isómeros de dialquil C_1-C_3 toluendiamina, tales como 3,5-dimetil-2,4-toluendiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluendiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluendiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluendiamina y mezclas de las mismas. En algunas realizaciones no limitantes, el agente de curado de amina puede ser metilen dianilina o di(para-aminobenzoato) de trimetilenglicol.

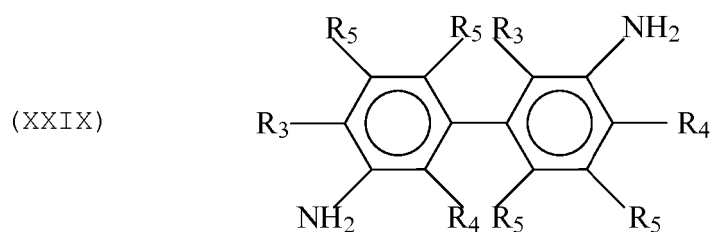
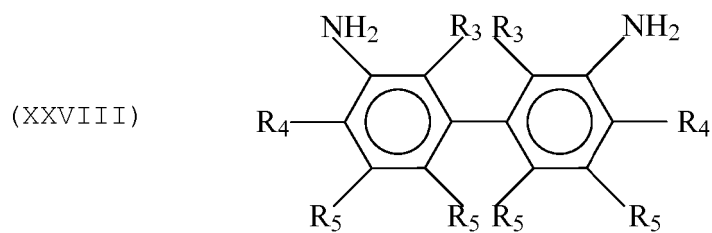
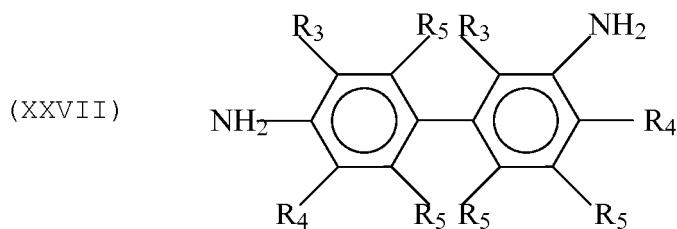
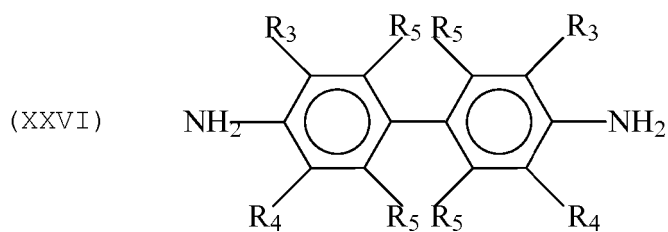
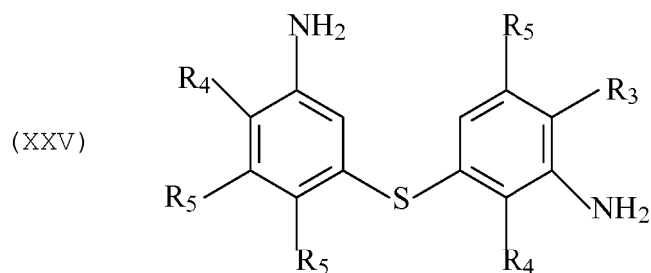
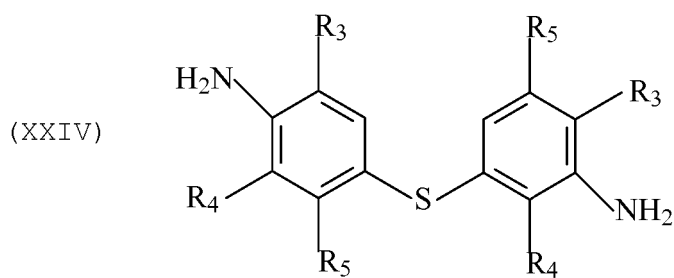
- Otros ejemplos no limitantes de agentes de curado de amina incluyen compuestos de las siguientes estructuras generales (XIII-XV):



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

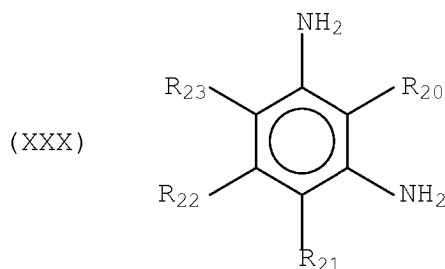






en donde cada R_3 y R_4 es independientemente alquilo C_1 - C_3 y R_5 se selecciona entre hidrógeno y halógeno, tal como cloro o bromo. La diamina representada por la fórmula general XV puede describirse generalmente como 4,4'-metilen-bis(dialquilanilina). Los ejemplos no limitantes adecuados de diamina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

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



5 donde cada R₂₀, R₂₁, R₂₂, y R₂₃ se selecciona independientemente entre H, alquilo C₁-C₃, CH₃-S- y halógeno, tal como cloro o bromo. El agente de curado de amina representado por la fórmula general XXX puede incluir dietil toluendiamina (DETDA) donde R₂₃ es metilo, cada R₂₀ y R₂₁ es etilo, y R₂₂ es hidrógeno. Además, el agente de curado de amina puede incluir 4,4'-metilendianilina.

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

15 El poliuretano puede prepararse haciendo reaccionar poliisocianato(s) y diol(es) para formar un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato y después introducir el/los diol(es), polioles y opcionalmente catalizador y otros componentes de reacción opcionales. En algunas realizaciones no limitantes, el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato, el poliol y la segunda porción del componente de reacción de diol se mantienen a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos 10 minutos o al menos 110 °C o al menos 120 °C, durante al menos 10 minutos, o al menos 20 minutos.

20 En algunas realizaciones no limitantes, el prepolímero y el poliuretano pueden prepararse usando un sistema de procesamiento de uretano Max, que tiene una mezcladora de puntas dinámica, tal como el sistema de procesamiento de uretano Max modelo n.º 601-000-282 o modelo n.º 601-000-333 disponible en Max Machinery, Inc. de Healdsburg, CA. El cabezal de mezclado o el volumen de la cámara pueden variarse según se desee, por ejemplo, 62 cc, 70 cc, 140 cc, 205 cc o 250 cc. En algunas realizaciones, aumentar el tiempo de residencia de los reactantes en el cabezal de mezcla puede proporcionar propiedades físicas mejoradas, tal como el módulo de Young o la resistencia al impacto Gardner. Para algunas realizaciones, puede ser deseable un tiempo de residencia de 4 segundos a 30 minutos, o de 4 segundos a 15 minutos, o de 4 segundos a 1 minuto, o de 4 a 30 segundos, o de 4 a 15 segundos o de 4 a 8 segundos.

30 En algunas realizaciones no limitantes, los ingredientes mencionados anteriormente pueden desgasificarse antes de la reacción. En algunas realizaciones no limitantes, el prepolímero puede desgasificarse, el material difuncional puede desgasificarse y entonces estos dos materiales pueden combinarse. Uno o más de los reactantes puede precalentarse a una temperatura del al menos 100 °C, al menos 110 °C o al menos 120 °C, antes de la reacción.

35 El isocianato y el poliol pueden hacerse reaccionar juntos para formar un prepolímero de poliuretano y el prepolímero puede hacerse reaccionar con más del mismo o un poliol(es) y/o diol(es) diferente(s) para formar un poliuretano o poliuretano que contiene azufre. El prepolímero y el/los diol(es) pueden calentarse para reducir la viscosidad del prepolímero a aproximadamente 200 cp o, como máximo, unos pocos miles de centipoise para ayudar en el mezclado. Como en la polimerización a granel, la reacción debería realizarse en condiciones anhidras con reactantes secos. Los reactantes pueden precalentarse a una temperatura de al menos 100 °C, al menos 110 °C, o al menos 120 °C antes de la reacción. Los reactantes pueden mantenerse a una temperatura de al menos 100 °C, al menos 110 °C o al menos 120 °C durante al menos 10 minutos o al menos 2 horas, para facilitar la reacción. La mezcla puede mantenerse a una presión que varía de 2 a 6 mm de Hg (266,6 a 800 Pascales (Pa)), o de aproximadamente 266,6 Pa durante un periodo de tiempo de 10 minutos a 24 horas, o de 10 minutos a 4 horas.

50 El prepolímero de poliuretano puede tener un peso molecular promedio de número (Mn) de menos de 50.000 gramos/mol, o menos de 20.000 gramos/mol, o menos de 10.000 gramos/mol, o menos de 5.000 gramos/mol, o al menos 1000 gramos/mol o al menos 2000 gramos/mol, incluyendo cualquier intervalo entre medias.

Cuando el isocianato y el poliol se hacen reaccionar para formar un prepolímero, el isocianato está presente en exceso.

55 La razón y proporciones del diol y el poliol pueden verse afectadas por la viscosidad del prepolímero. La viscosidad de tales prepolímeros puede ser importante, por ejemplo cuando se pretende usarlos con composiciones de

revestimiento, tal como aquellas para procesos de revestimiento de flujo. El contenido de sólidos de tales prepolímeros, sin embargo, también puede ser importante, en tanto que un mayor contenido de sólidos puede conseguir las propiedades deseadas para el revestimiento, tales como resistencia a la intemperie, resistencia al arañado, etc. En revestimientos convencionales, las composiciones de revestimiento con mayor contenido de sólidos normalmente requieren mayores cantidades de material disolvente para diluir el revestimiento para reducir la viscosidad para procesos de revestimiento de flujo apropiados. El uso de tales disolventes, sin embargo, puede afectar negativamente a la superficie del sustrato, particularmente cuando la superficie del sustrato es un material polimérico. En la presente invención, la viscosidad del prepolímero puede personalizarse apropiadamente para proporcionar un material con menores niveles de viscosidad a mayor contenido de sólidos, proporcionando de esta manera un revestimiento eficaz sin necesidad de cantidades excesivas de disolventes, que pueden afectar perjudicialmente a la superficie del sustrato.

Es deseable también alcanzar rápidamente las temperaturas de reacción después de obtener una mezcla homogénea cuando no se emplea un catalizador, de manera que el polímero no se haga turbio debido a la separación de fases. Por ejemplo, algunas mezclas pueden hacerse turbias en menos de media hora a menos de 80 °C con catalizador. Por lo tanto, puede ser deseable usar un catalizador o introducir reactantes para alcanzar rápidamente una temperatura de reacción por encima de 100 °C, o 110 °C o 130 °C, por ejemplo mediante el uso de un cabezal de mezclado de cizalla de alta velocidad, de manera que el polímero no se haga turbio. Para los expertos en la materia serán evidentes métodos adecuados. En algunas realizaciones no limitantes, la desgasificación puede tener lugar antes de o después de la adición de catalizador.

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

En algunas realizaciones no limitantes, el catalizador puede ser una sal estannosa de un ácido orgánico, tal como octoato estannoso o ácido butil estannoico. Otros ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de amina terciaria, sales de amonio terciario, catalizadores de estaño, fosfinas o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, los catalizadores pueden ser dimetil ciclohexilamina, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, mercapturo de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, diacetato de dimetilestaño, dilaurato de dimetilestaño, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, carboxilatos de bismuto, carboxilatos de zirconio, octoato de cinc, acetilacetato de hierro y mezclas de los mismos. La cantidad de catalizador usada puede variar dependiendo de la cantidad de componentes, por ejemplo de 10 ppm a 600 ppm.

En realizaciones no limitantes alternativas, pueden incluirse diversos aditivos en composiciones que comprenden los poliuretanos de la presente invención. Tales aditivos incluyen estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, antioxidantes, colorantes, retardadores de fuego, absorbedores de luz ultravioleta, estabilizadores de luz tales como estabilizadores de luz de amina con impedimentos estéricos, agentes de desmoldeo, tintes estáticos (no fotocrómicos), agentes fluorescentes, pigmentos, tensioactivos, aditivos de flexibilización, tales como, pero sin limitación, benzoatos de fenol alcoxilados y dibenzoatos de poli(alquilenglicol), y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de aditivos antiamarilleo incluyen 3-metil-2-butenol, organo pirocarbonatos y trifenil fosfito (n.º registro CAS 101-02-0). Los ejemplos de antioxidantes útiles incluyen IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGANOX MD 1024, cada uno de ellos disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals de Tarrytown, Nueva York. Los ejemplos de absorbedores UV útiles incluyen CYASORB UV 5411, TINUVIN 130 y TINUVIN 328 disponibles en el mercado en Ciba Specialty Chemicals y SANDOVAR 3206 disponible en el mercado en Clariant Corp. de Charlotte, Carolina del Norte. Los ejemplos de estabilizadores de luz de amina con impedimentos estéricos incluyen ANDOVAR 3056 disponible en el mercado en Clariant Corp. de Charlotte, Carolina del Norte. Los ejemplos de tensioactivos útiles incluyen BYK 306 disponible en el mercado en BYK Chemie de Wesel, Alemania.

Tales aditivos pueden estar presentes en una cantidad tal que el aditivo constituya menos del 30 por ciento en peso, o menos del 15 por ciento en peso, o menos del 5 por ciento en peso, o menos del 3 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero. En algunas realizaciones no limitantes, los aditivos opcionales mencionados anteriormente pueden premezclarse con el(los) poliisocianato(s) o el prepolímero con funcionalidad isocianato. En otras realizaciones no limitantes, los aditivos opcionales pueden premezclarse con el(los) poliol(es) o prepolímero de uretano.

Poli(ureauretanos)

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

en detalle anteriormente.

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos de la presente invención pueden tener un contenido de segmentos duros del 10 al 100 por ciento en peso, o del 20 al 80 por ciento en peso, o del 30 al 75 por ciento en peso. El cálculo de los segmentos duros se ha analizado anteriormente en detalle.

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos de la presente invención generalmente tienen un contenido de uretano (W_u) del 20 al 40 por ciento en peso, o del 21 a aproximadamente al 36 por ciento o del 30 al 40 por ciento en peso. El contenido de uretano es el porcentaje en peso de las uniones uretano presentes en el polímero y puede calcularse determinando el número total de equivalentes, y a partir de este el peso total de los reactantes, y dividiendo el peso total de las uniones uretano obtenibles a partir de estos reactantes por el peso total de los propios reactantes. El siguiente ejemplo explicará adicionalmente el cálculo. Se preparó un artículo de poliuretano haciendo reaccionar 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano y un equivalente de 4,4'-metilén-bis(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W). El peso equivalente del 1,4-butanodiol es 45, el peso equivalente del trimetilolpropano es 44,7 (corregido para impurezas) y el peso equivalente del DESMODUR W es 131,2. Por lo tanto, el peso real de los ingredientes usados es de 31,54 partes en peso de 1,4-butanodiol, 13,2 partes en peso de trimetilolpropano y 131,2 partes en peso de DESMODUR W o un peso de reactante total de 175,9 partes en peso. Un equivalente de DESMODUR W producirá un equivalente de unión uretano. El peso equivalente de una unión uretano es 59, de manera que el peso total de las uniones uretano determinado multiplicando el peso equivalente por el número de equivalentes sería también de 59. Por lo tanto, el peso total de la unión uretano, 59, dividido por el peso total de los reactantes, 175,9, multiplicado por 100 para convertirlo en porcentaje daría un porcentaje en peso de unión uretano de 33,49 por ciento en peso.

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

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos resultantes de la presente invención cuando se curan pueden ser sólidos, y esencialmente transparentes. En algunas realizaciones no limitantes, el poliuretano puede estar parcialmente curado o totalmente curado, de manera que no ocurra esencialmente una reacción adicional.

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos de la presente invención generalmente tienen un peso molecular promedio en número, como se estima a partir de las mediciones de viscosidad inherentes, de al menos 20.000 gramos/mol, o que varían de 20.000 a 1.000.000 gramos/mol o que varían de 20.000 a 800.000 gramos/mol. Los poliuretanos de la presente invención generalmente tienen un peso molecular promedio por reticulación de al menos 500 gramos por mol, en algunas realizaciones varía de 500 a 15.000 gramos/mol, o varía de 1.800 a 15.000 gramos/mol. Los poliuretanos de la presente invención generalmente tienen una densidad de reticulación de al menos 11.000 gramos/mol.

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

Además, algunos poliuretanos ópticamente transparentes tras el calentamiento pueden mostrar una exotermia a baja temperatura a aproximadamente -70 °C (el análisis térmico diferencial puede determinarse usando un analizador térmico du Pont 900), y aproximadamente 11 °C, indicando que los polímeros generalmente son amorfos.

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

Los poliuretanos de la presente invención pueden usarse para formar artículos que tienen buena resistencia al impacto o flexibilidad, alta tenacidad al impacto, alta resistencia a la tracción, resistencia a la distorsión por calor, resistencia a la desviación bajo presión, buena dureza, alto módulo de Young, alto factor K, buena resistencia a disolventes, buena claridad o transparencia, alta transmitancia de luz, baja turbidez, buena resistencia a la intemperie, buena absorción de energía, buena estabilidad frente a la humedad, buena estabilidad frente a luz

ultravioleta y/o resistencia balística.

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos de la presente invención pueden usarse para formar artículos que tienen una resistencia al impacto Gardner de al menos 11 J (100 pulg-libr) o al menos 23 J (200 pulg-libr) o al menos 400 pulg-libr (45 Julios) o al menos 56 J (500 pulg-libr) o al menos 68 J (600 pulg-libr). De acuerdo con ASTM-D 5420-04, los ejemplos no limitantes de métodos y equipos adecuados para medir la resistencia al impacto y la fuerza de impacto se han analizado en detalle anteriormente.

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

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

La resistencia a la tracción en el límite elástico o la rotura pueden medirse de acuerdo con ASTM-D 638-03. En algunas realizaciones no limitantes, la resistencia a la tracción en el límite elástico es de al menos 6.800 libr/pulg² (47 MPa) de acuerdo con ASTM-D 638-03 o de 6.800 a 20.000 libr/pulg² (de 47 a 138 MPa), o 12.000 a 20.000 libr/pulg² (de 83 a 138 MPa).

El módulo de Young puede medirse de acuerdo con ASTM-D 638-03. En algunas realizaciones no limitantes, el módulo de Young es de al menos 215.000 libr/pulg² (1482 MPa), o de 215.000 (1482 MPa) a 600.000 libr/pulg² (4137 MPa), o de 350.000 (2413 MPa) a 600.000 libr/pulg² (4137 MPa). Para aplicaciones de ventanilla de cabina de avión comercial, cuando la presión de la cabina es de 10 psi (0,07 mPa) o mayor que la presión externa, las ventanillas de cabina pueden desviarse hacia la corriente de aire, aumentando de esa manera el ruido y disminuyendo la eficiencia de uso de combustible. Valores mayores del módulo de Young indican un aumento de la rigidez y una menor tendencia a que la ventanilla se desvíe hacia la corriente de aire. En algunas realizaciones no limitantes para aplicaciones de ventanilla de avión, los valores del módulo de Young pueden ser de al menos 350.000 (2413 MPa). En aplicaciones balísticas típicas, las capas externas son de vidrio, que es suficientemente duro para deformar una bala dispersando la tensión de impacto sobre una gran área antes de penetrar en las capas subyacentes. Un poli(ureauretano) que tiene un espesor de aproximadamente 0,125 pulgadas (0,3 cm) aplanaba una bala de 9 mm disparada a 1350 pies/s (411 m/s) desde una distancia de 20 pies (6,1 m). Aunque la capa se rompió en dos áreas agrietadas, no se hizo añicos sobre una gran área como el vidrio, lo que proporcionaría una mayor visibilidad para que un ocupante escape al ataque sobre un vehículo.

El factor K es una medida de la propagación de grietas. La propagación de grietas puede medirse de acuerdo con el Departamento de Defensa de Estados Unidos MIL-PRF-25690B (29 de enero de 1993). En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos de la presente invención tienen una resistencia a la propagación de grietas, o factor K, de al menos 1000 libr/pulg^{3/2} (1.098.800 N/m^{3/2}), o 1000 libr/pulg^{3/2} (1.098.800 N/m^{3/2}) a 4000 libr/pulg^{3/2} (4.395.200 N/m^{3/2}) o 2000 libr/pulg^{3/2} (2.197.600 N/m^{3/2}) a 4000 libr/pulg^{3/2} (4.395.200 N/m^{3/2}).

Las composiciones adecuadas para su uso en parabrisas de automóvil satisfacen el requisito convencional de transmisión de luz mínima del 70 por ciento o del 86,5 por ciento o superior (Iluminante A, lámpara de wolframio 2.840 °K) y menos del 2 por ciento de turbidez (ANSI CODE Z-26.1, 1966, Ensayo n.º 18). El porcentaje de transmisión de luz y el porcentaje de turbidez pueden medirse mediante un medidor de turbidez esférico pivotable Hunter de acuerdo con ASTM E903-82.

Los poliuretanos de la presente invención pueden tener características de soportar la intemperie según se mide por estabilidad frente a la luz UV y estabilidad hidrolítica. La exposición al Fade-O-Meter® puede realizarse de acuerdo con ASTM G-25-70, Método A usando un Fade-O-Meter, Tipo FDA-R, n.º de serie F02951, fabricado por Atlas Electric Devices Co., Chicago, Illinois. La fuente de luz puede ser una lámpara de arco de carbono encerrada en un globo de sílice fundida. La temperatura de operación del Fade-O-Meter (panel negro) puede ser de 140 °F (60 °C) y el instrumento trabajaba sin agua en la unidad de atomización. Los tamaños de muestra son de 2 1/2 pulgadas por 6 pulgadas por 1/8 pulgadas (6,35 cm por 15,24 cm por 0,32 cm). La exposición al Weather-O-Meter® puede realizarse de acuerdo con ASTM D-1499-64 usando un Weather-O-Meter, Tipo DMC, n.º de serie WO-1305. El tipo de fuente de luz puede ser una lámpara de arco de carbono doble encerrada en un globo de sílice fundida. La temperatura del panel negro operativo puede ser de 140 °F (60 °C). La pulverización de agua es agua desionizada a una temperatura de aproximadamente 70 °F (21 °C). El número y tipo de boquillas de pulverización de agua que se usan son cuatro boquillas del n.º 50. Como alternativa, la resistencia UV puede determinarse usando QUV a las 1000 horas de acuerdo con ASTM G-53.

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

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

En algunas realizaciones no limitantes, los poliuretanos de la presente invención, cuando están polimerizados, pueden producir un polimerizado que tiene un índice de refracción de al menos 1,55 o al menos 1,56 o al menos 1,57, o al menos 1,58 o al menos 1,59 o al menos 1,60 o al menos 1,62 o al menos 1,65. En otras realizaciones no limitantes, los poli(ureauretanos) de la presente invención, cuando están polimerizados, pueden producir un polimerizado que tienen un número de Abbe de al menos 32, o al menos 35, o al menos 38, o al menos 39, o al menos 40, o al menos 44, o al menos 59 o que tienen un número de Abbe de 59. El índice de refracción y el número de Abbe pueden determinarse por métodos conocidos en la técnica, tales como el Método de Ensayo Normalizado Americano (ASTM) Número D 542-00. Además, el índice de refracción y el número de Abbe pueden determinarse usando diversos instrumentos conocidos. En una realización no limitante de la presente invención, el índice de refracción y el número de Abbe pueden medirse de acuerdo con ASTM D 542-00 con las siguientes excepciones: (i) ensayar de una a dos muestras/especímenes en lugar del mínimo de tres especímenes especificado en la sección 7.3; y (ii) ensayar las muestras no acondicionadas en lugar de acondicionar las muestras/especímenes antes del ensayo como se especifica en la sección 8.1. Además, en una realización no limitante, puede usarse un Refractómetro Abbe Digital multi-longitud de onda de Atago, modelo DR-M2, para medir el índice de refracción y el número de Abbe de las muestras/especímenes.

Los artículos sólidos que pueden prepararse usando los poliuretanos de la presente invención incluyen, pero sin limitación, artículos o lentes ópticas, artículos o lentes fotocromáticas, ventanas, elementos transparentes, tales como ventanas generalmente transparentes, parabrisas, ventanillas laterales y ventanillas traseras, elementos transparentes para avión o aeroplano, artículos con resistencia balística, componentes de molinos eólicos tales como palas y acristalamientos.

En algunas realizaciones no limitantes, el material de sustrato polimérico, incluyendo la composición de revestimiento aplicada al mismo, puede estar en forma de elementos ópticos tales como ventanas, lentes oftálmicas planas y de corrección de la visión, superficies de visión exterior de pantallas de cristal líquido, tubos de rayos catódicos, por ejemplo, tubos de pantallas de vidrio para televisiones y ordenadores, películas poliméricas transparentes, elementos transparentes, por ejemplo, parabrisas, elementos transparentes para aviones, láminas de plástico, etc.

Los poliuretanos de la presente invención son deseables para una amplia diversidad de usos. Son particularmente útiles como materiales de acristalamiento para ventanillas de vidrio de seguridad de aviones. Aparte del acristalamiento para aviones, los poliuretanos de la invención en forma laminar pueden usarse en aplicaciones arquitectónicas y pueden teñirse o hacerse opacos pigmentándolos, si así se desea. En tales aplicaciones, los poliuretanos de la invención pueden estar en forma de hoja y pueden usarse en solitario o laminarse a otros materiales como se ha analizado anteriormente. Las capas en el material compuesto pueden tener el mismo o diferente valor de módulo, según se desee. Además, en algunas realizaciones, los poliuretanos de la invención pueden usarse para lentes ópticas, puesto que pueden ser ópticamente transparentes, no viéndose afectados por la luz ultravioleta y la exposición a la humedad y siendo resistentes a la abrasión.

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

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

En algunas realizaciones no limitantes, una ventana para automóvil puede prepararse a partir de una resina de policarbonato termoplástico, tal como la comercializada con la marca comercial LEXAN, con la composición de revestimiento de la presente invención aplicada como una capa de resistencia a la intemperie sobre el lado externo de la ventana para aumentar la resistencia a la intemperie de la ventana. Como alternativa, una ventana para

automóvil puede prepararse como un laminado de vidrio/LEXAN, con el vidrio como la capa exterior y la composición de revestimiento de la presente invención aplicada como una capa interior del laminado.

La composición de revestimiento de la presente invención puede aplicarse a la superficie del sustrato usando cualquier procedimiento de revestimiento conocido. De forma deseable, la composición de revestimiento se reviste mediante flujo sobre la superficie del sustrato mediante un sistema de revestimiento por flujo automatizado en el cual la tensión superficial del líquido atrae una hoja coherente de líquido a través de la superficie de sustrato a medida que el dispositivo de revestimiento por flujo mecánico atraviesa a través de la hoja de sustrato. Un dispositivo de revestimiento por flujo automático normalmente consiste en un brazo articulado que mantiene una boquilla conectada a un recipiente a presión donde se mantiene la solución de resina. El brazo circula por un carril por encima de la hoja que se va a revestir. La velocidad de flujo de líquido se ajusta usando el recipiente de presión. La velocidad de desplazamiento del brazo articulado se establece usando un potenciómetro. La distancia de la boquilla a la hoja se optimiza y se mantiene constante, mediante el brazo articulado. Esto es particularmente importante para hojas curvas. El espesor del revestimiento se determina mediante la viscosidad inicial de la solución de resina y la velocidad de evaporación de disolvente. La velocidad de evaporación está controlada principalmente por la elección del disolvente y el flujo de aire en pies cúbicos/minuto en la cabina de revestimiento ventilada. Como alternativa, las composiciones de revestimiento pueden prepararse y colarse en un molde apropiado para formar una estructura deseada, que después puede aplicarse como una capa a un sustrato adecuado, tal como mediante un proceso de laminación o puede usarse como una estructura monolítica.

La composición de revestimiento generalmente puede aplicarse a un sustrato por sí misma como una monocapa transparente pigmentada o como un revestimiento o base pigmentada y/o una capa superior transparente en un revestimiento compuesto de color-más-transparente, como saben los expertos en la materia. En algunas realizaciones, el revestimiento puede aplicarse antes de que los grupos isocianato e hidroxilo hayan reaccionado totalmente, por ejemplo pulverizando los componentes isocianato e hidroxilo por separado a través de la boquilla de mezclado para aplicar el revestimiento al sustrato. Como alternativa, el revestimiento puede curarse parcialmente en un horno y después someterse a un entorno de alta humedad, tal como alta humedad o pulverización de agua, para reaccionar adicionalmente y curar el revestimiento. Si se desea, la composición de revestimiento puede contener materiales adicionales bien conocidos en la técnica de los revestimientos de superficie formulados, tales como tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, cargas, agentes anti-formación de gases, codisolventes orgánicos, catalizadores y otras sustancias auxiliares habituales. Estos materiales pueden constituir hasta el 40 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.

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

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

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

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

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

Se ha descrito y categorizado el mecanismo general responsable para el cambio reversible de color, es decir, un cambio en el espectro de absorción en el intervalo visible de la luz (400-700 nm), presentado por diferentes tipos de compuestos fotocromáticos. Véase John C. Crano, "Chromogenic Materials (Photochromic)", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta Edición, 1993, págs. 321-332. El mecanismo general para las clases más comunes de compuestos fotocromáticos, por ejemplo, indolino espiropiranos e indolino espirooxazinas, implica un

mecanismo electrocíclico. Cuando se expone a radiación de activación, estos compuestos se transforman de un compuesto de anillo cerrado incoloro a una especie de anillo abierto coloreado. A diferencia de ello, la forma coloreada de los compuestos fotocrómicos de fulgida se produce mediante un mecanismo electrocíclico que implica la transformación de una forma de anillo abierto incolora en una forma de anillo cerrado coloreada.

Puede usarse una amplia diversidad de sustancias fotocrómicas en la presente invención. En una realización no limitante, pueden usarse compuestos o sustancias fotocrómicas orgánicos. En realizaciones no limitantes alternativas, la sustancia fotocrómica puede incorporarse, por ejemplo, disolverse, dispersarse o difundirse en el polimerizado o aplicarse como un revestimiento al mismo.

En una realización no limitante, la sustancia fotocrómica orgánica puede tener un máximo de absorción activada dentro del intervalo visible mayor de 590 nanómetros. En una realización no limitante adicional, el máximo de absorción activada dentro del intervalo visible puede ser de al menos 590 a 700 nanómetros. Estos materiales pueden presentar un color azul, verde azulado o morado azulado cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o matriz apropiado. Los ejemplos no limitantes de tales sustancias que son útiles en la presente invención incluyen, pero sin limitación, las espiro(indolin)naftoxazinas y espiro(indolin)benzoxazinas. Estas y otras sustancias fotocrómicas adecuadas se describen en las Patentes de Estados Unidos n.º: 3.562.172; 3.578.602; 4.215.010; 4.342.668; 5.405.958; 4.637.698; 4.931.219; 4.816.584; 4.880.667; 4.818.096.

En otra realización no limitante, las sustancias fotocrómicas orgánicas pueden tener, al menos, una absorción máxima dentro del intervalo visible que varía de 400 a menos de 500 nanómetros. En una realización no limitante adicional, la sustancia puede tener dos máximos de absorción dentro de este intervalo visible. Estos materiales pueden presentar un color amarillo-naranja cuando se exponen a luz ultravioleta en un disolvente o matriz apropiados. Los ejemplos no limitantes de tales materiales pueden incluir ciertos cromenos, tales como, pero sin limitación, benzopiranos y naftopiranos. Muchos de tales cromenos se describen en las Patentes de EE.UU. n.º 3.567.605; 4.826.977; 5.066.818; 4.826.977; 5.066.818; 5.466.398; 5.384.077; 5.238.931; y 5.274.132.

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

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

En otras realizaciones no limitantes, los artículos fotocrómicos de la presente invención pueden incluir una sustancia fotocrómica o una mezcla de más de una sustancia fotocrómica. En otras realizaciones no limitantes, pueden usarse otras mezclas de sustancias fotocrómicas para conseguir colores activados tales como gris o marrón casi neutro.

La cantidad de sustancia fotocrómica empleada puede variar. En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de sustancia fotocrómica y la razón de sustancias (por ejemplo, cuando se usan mezclas) puede ser tal que el polimerizado al que se aplica la sustancia, o en el que este se incorpora, presenta un color resultante deseado, por ejemplo, un color sustancialmente neutro, tal como tonalidades grises o marrones, cuando se activa con la luz del sol no filtrada, es decir, un color tan neutro como sea posible, dados los colores de las sustancias fotocrómicas activadas. En algunas realizaciones no limitantes, la cantidad de sustancia fotocrómica usada puede depender de la intensidad del color de la especie activada y del color final deseado.

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

transferencia térmica.

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

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

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

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

La invención se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos. Salvo que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes están en peso.

Ejemplos

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

la transmitancia de luz (%) se midió de acuerdo con ASTM E903-82;
 el índice de amarilleo se mide de acuerdo con ASTM D 1925-70;
 el índice de refracción se midió en un refractómetro Abbe de longitud de onda múltiple modelo DR-M2 fabricado por ATAGO Co., Ltd.; el índice de refracción de los líquidos se midió de acuerdo con ASTM-D 1218; y el índice de refracción de los sólidos se midió de acuerdo con ASTM-D 542;
 la densidad (gramos/cm³) de los sólidos se midió de acuerdo con ASTM-D 792-00;
 se midió la Abrasión de Taber (% de turbidez) para hasta 100 ciclos usando un abrasímetro Taber que tenía una muela de abrasión CS-10F con 500 gramos de peso, para un tamaño de muestra de 3 pulgadas por 3 pulgadas por 1/8 pulgadas (7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm) de acuerdo con ASTM D 1044- 99;
 la abrasión de Bayer (% de turbidez) se midió de acuerdo con ASTM F 735-94 (Re-aprobada 2001);
 la resistencia a la propagación de grietas, factor K, se midió de acuerdo con el Departamento de Defensa de Estados Unidos MIL-PRF-25690B (29 de enero de 1993).
 La resistencia a la tracción en el límite elástico, el porcentaje de alargamiento en el límite elástico, y el módulo de Young se midieron a aproximadamente 25 °C de acuerdo con ASTM-D 638-03;
 la resistencia al impacto Gardner se midió de acuerdo con ASTM-D 5420- 04;
 la resistencia al impacto multiaxial Dynatup se midió de acuerdo con ASTM-D 3763-02;
 la dureza Shore D se midió de acuerdo con un durómetro Shore D;
 el ensayo QUV-B se realizó durante 333 horas o 1000 horas (según se especifique) de acuerdo con ASTM G-53;
 la temperatura de transición vítrea (Tg) se midió usando Análisis Mecánico Dinámico; y
 el coeficiente lineal de expansión térmica se midió usando un analizador termomecánico duPont (TMA) de acuerdo con ASTM E 228-95.

En el presente documento se utilizan las siguientes abreviaturas:

CHDM: 1,4-ciclohexano dimetanol;
 Des-N 3400: 60 % de dímero de diisocianato de hexametileno y 40 % de trímero de diisocianato de hexametileno, disponible en el mercado en Bayer;
 Des W o DESMODUR W: 4-4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) disponible en el mercado en Bayer;
 MDI: Metilen difenil 4,4'-diisocianato;
 PDO: 1,5-pentanodiol;
 Policaprolactona diol: Policaprolactona diol Tone 0210 que tiene un peso molecular de 1000 g/mol disponible en

el mercado en Solvay;

Policarbonato diol 1: Policarbonato diol KM-10-1733 preparado a partir de hexanodiol que tiene un peso molecular de 1000 g/mol disponible en el mercado en Stahl (conocido también como PC-1733);

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

TMDI: diisocianato de trimetilhexametileno;

TMP: trimetilolpropano; y

TMXDI: diisocianato de meta-tetrametilxilileno.

10 Ejemplo L (ejemplo que no forma parte de la presente invención)

Se preparó un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato haciendo reaccionar 0,3 equivalentes de 1,5-pentanodiol, 1,0 equivalentes de DESMODUR W 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) y 5 ppm de diacetato de dibutilestaño como reactantes. El DESMODUR W y el 1,5-pentanodiol se precalentaron cada uno a una temperatura de aproximadamente 80 °C en una atmósfera de nitrógeno durante al menos aproximadamente cuatro horas antes de mezclarlos. Los componentes se mezclaron usando un sistema de procesamiento de uretano Max Modelo n.º 601-000-282 disponible en Max Machinery, Inc. de Healdsburg, CA para el Ensayo 1 y un sistema de procesamiento de uretano Max Modelo n.º 601-000- 333 para los Ensayos 2 y 3.

El sistema de procesamiento uretano Max se usó para calentar las materias primas a las temperaturas especificadas deseadas, mantener la temperatura de las materias primas suministradas al cabezal de mezcla, desgasificar cada componente y suministrar las cantidades especificadas de cada materia prima a una mezcladora de puntas dinámica para combinación y dispensado. Véase "Max Urethane Processing System", una publicación de Max Machinery, Inc. (2005), incorporado por referencia en el presente documento.

Posteriormente, el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato se hizo reaccionar con 0,4 equivalentes de 1,5 pentanodiol y 0,3 equivalentes de trimetilolpropano (Formulación 2), 0,1 equivalentes de 1,5 pentanodiol y 0,6 equivalentes de trimetilolpropano (Formulación 3) o 0,2 equivalentes de 1,5-pentanodiol y 0,5 equivalentes de trimetilolpropano (Formulación 81), como se indica a continuación. Cada uno de los reactantes se calentó a la temperatura indicada a continuación antes del mezclado. En la tabla 1 a continuación se especifica el caudal de cada reactante y la temperatura en el cabezal de mezcla para cada ensayo. La velocidad de mezclado era de 13.000 rpm.

Ensayo 1 (ejemplos que no forman parte de la presente invención)

Tabla 1

n.º de muestra	Formulación	Temperatura del tanque (°C)			Temp. cabezal de mezcla
		Prepolímero	PDO	TMP	
1	2	110	89	89	110
2	2	110	89	89	110
3	2	110	89	89	110
4	2	110	89	89	110
5	2	120	100	100	120
6	2	120	100	100	120
7	2	126	100	100	126
8	2	127	100	100	127
9	2	126	100	100	126
10	2	110	100	100	110
11	2	110	100	100	110
12	2	110	100	100	110
13	3	110	100	100	110
14	3	110	100	100	110
15	3	121	110	110	121
16	3	121	110	110	121
17	81	121	110	110	121
18	81	121	110	110	121
19	2	121	110	110	110
20	2	121	110	110	110

ES 2 686 248 T3

21	2	121	110	110	110
22	2	121	110	110	110
23	2	121	110	110	110
24	2	121	110	110	110
25	2	121	110	110	110
26	2	121	110	110	110
27	2	121	110	110	110
28	2	121	110	110	110
29	2	121	110	110	110
30	81	121	110	110	110
31	81	121	110	110	110
32	81	121	110	110	110
33	81	121	110	110	110
34	81	121	110	110	110
35	81	121	110	110	110
36	81	121	110	110	110
37	81	121	110	110	110
38	81	121	110	110	110
39	81	121	110	110	110
40	3	121	110	110	110
41	3	121	110	110	110
42	3	121	110	110	110
43	3	121	110	110	110
44	3	121	110	110	110
45	3	121	110	110	110
46	3	121	110	110	110
47	3	121	110	110	110
48	3	121	110	110	110
49	3	121	110	110	110
50	3	121	110	110	110
51	3	121	110	110	110
52	3	121	110	110	110
53	3	121	110	110	110
54	2	121	110	110	110
55	2	121	110	110	110
56	2	121	110	110	110
57	2	121	110	110	110
58	2	121	110	110	110
59	2	121	110	110	110
60	3	121	110	110	110
61	3	121	110	110	110
62	81	121	110	110	110
63	3	121	110	110	110
64	81	121	110	110	110
65	2	121	110	110	110
66	2	121	110	110	110
67	2	121	110	110	110
68	2	121	110	110	110
69	3	121	110	110	110
70	3	121	110	110	110
71	3	121	110	110	110

72	3	121	110	110	110
73	81	121	110	110	110
74	81	121	110	110	110
75	81	121	110	110	110
	81	121	110	110	110

El caudal en gramos por minuto del prepolímero, trimetilolpropano y 1,5-pentanodiol en el cabezal de mezcla se expone en la tabla a continuación. Las mezclas se colaron en moldes de vidrio de celda de colada con revestimiento liberable de 1 pulgada x 15 pulgada 15 pulgada (2,5 cm x 38,1 cm x 38,1 cm) con un volumen de resina de 3600 gramos, que se había precalentado a una temperatura de aproximadamente 140 °C y que se curó durante los tiempos y temperaturas respectivos expuestos en la Tabla 2 a continuación. Después del curado, cada molde se sacó del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Tabla 2

n.º de muestra	Forma	Caudal (g/min)				Curado	
		Prepolímero	TMP	PDO	Total	Temp. (°C)	Tiempo (horas)
1	2	2500	353,93	228,04	3081,97	132	-
2	2	3500	495,50	319,25	4314,75	132	-
3	2	3900	552,13	355,74	4807,87	132	-
4	2	3500	495,50	319,25	4314,75	99/127	5/14
5	2	3500	495,50	319,25	4314,75	132	-
6	2	3500	495,50	319,25	4314,75	25/99/160	0,5/2/14
7	2	3500	495,50	319,25	4314,75	99/127	1,25/14
8	2	3500	495,50	319,25	4314,75	99/127	0,5/14
9	2	3000	424,71	273,64	3698,36	121/160	2,75/15,5
10	2	3000	424,71	273,64	3698,36	110/160	2/15,5
11	2	3000	424,71	273,64	3698,36	100/160	4,5/15,5
12	2	3500	495,50	319,25	4314,75	100/160	4,5/15,5
13	3	3500	638,55	123,90	4262,45	100/160	1/15,5
14	3	3500	638,55	123,90	4262,45	100/160	1/15,5
15	3	3000	106,20	547,33	3653,53	100/160	1,5/15,5
16	3	3000	106,20	547,33	3653,53	100/160	1,5/15,5
17	81	3000	212,38	456,11	3668,49	100/160	1,25/15,5
18	81	3000	212,38	456,11	3668,49	100/160	1,25/15,5
19	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
20	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
21	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
22	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
23	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
24	2	500	70,79	45,61	616,39	121/160	3/15,5
25	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
26	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
27	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
28	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
29	2	800	113,26	72,97	986,23	121/160	3/15,5
30	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
31	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
32	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
33	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
34	81	500	35,40	76,02	611,41	121/160	2/15,5
35	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
36	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5

ES 2 686 248 T3

37	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
38	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
39	81	800	56,63	121,63	978,26	121/160	2/15,5
40	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
41	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
42	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
43	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
44	3	800	28,32	145,95	974,27	121/160	2/15,5
45	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	2/15,5
46	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	2/15,5
47	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	2/15,5
48	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	2/15,5
49	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
50	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
51	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
52	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
53	3	1000	35,40	182,44	1217,84	121/160	0,5/15,5
54	2	3500	495,50	319,25	4314,75	121/160	0,5/15,5
55	2	2500	353,93	228,04	3081,97	121/160	0,5/15,5
56	2	2000	283,14	182,43	2465,57	121/160	0,5/15,5
57	2	1500	212,36	136,82	1849,18	121/160	0,5/15,5
58	2	3000	424,71	273,64	3698,36	121/160	2/15,5
59	2	2500	353,93	228,04	3081,97	121/160	2/15,5
60	3	3000	106,20	547,33	3653,53	121/160	2/15,5
61	3	2500	88,50	456,11	3044,61	121/160	2/15,5
62	81	2500	176,98	380,09	3057,07	121/160	2/15,5
63	3	2000	70,80	364,89	2435,69	121/160	2/15,5
64	81	2000	141,59	304,07	2445,66	121/160	2/15,5
65	2	800	72,97	113,26	986,23	121/160	2/15,5
66	2	800	72,97	113,26	986,23	121/160	2/15,5
67	2	800	72,97	113,26	986,23	121/160	2/15,5
68	2	800	72,97	113,26	986,23	121/160	2/15,5
69	3	800	145,95	28,32	974,27	121/160	2/15,5
70	3	800	145,95	28,32	974,27	121/160	2/15,5
71	3	800	145,95	28,32	974,27	121/160	2/15,5
72	3	800	145,95	28,32	974,27	121/160	2/15,5
73	81	800	121,63	56,63	978,26	121/160	2/15,5
74	81	800	121,63	56,63	978,26	121/160	2/15,5
75	81	800	121,63	56,63	978,26	121/160	2/15,5
	81	800	121,63	56,63	978,26	121/160	2/15,5

Ensayo 2

5 Para el Ensayo 2, se prepararon mezclas usando los componentes como en el Ensayo 1 anterior, excepto que se usaron las condiciones de mezcla y colada respectivas expuestas en las Tablas 3 y 4 a continuación.

10 Se mantuvo verticalmente una porción de cada muestra de 30,5 cm x 30,5 cm x 1 cm (12 pulgada x 12 pulgada x 0.42 pulgada) y se expuso a la llama de una antorcha de propano durante 15 segundos. Cada una de las muestras se autoextinguió después de retirar la llama. La resistencia al impacto Gardner era de 11 J (100 libr-pulg) para una muestra de 0,32 cm (0,125 pulgadas) de espesor y 69 J (610 pulg-libr) para una muestra de 1 cm (0,42 pulgadas) de espesor.

Formación de ventanilla de cabina

15 Se preparó una porción de 68,6 cm x 86,4 cm x 1 cm (27 pulgada x 34 pulgada x 0.42 pulgada) de cada una de las

muestras 1-6 del Ensayo 2 para formar una curvatura sencilla uniendo un material de espuma de uretano alrededor de la periferia de la porción. La porción y la espuma de uretano periférica se sujetaron después a un molde de vacío hembra y se calentaron a una temperatura de aproximadamente 135 °C (275 °F) hasta que el plástico se ablandó y curvó. Se aplicó vacío hasta que la porción se conformó a la forma del molde. El vacío se mantuvo y la pieza se enfrió a una temperatura de aproximadamente 65 °C (150 °F), tiempo en el cual el vacío se interrumpió y la porción moldeada se retiró del molde. El intervalo de temperatura de formación para cada composición se determinó mediante una representación del módulo de almacenamiento frente a la temperatura derivada del ensayo de Análisis Mecánico Dinámico (DMA) de las muestras correspondientes. La pieza moldeada puede pulirse, si se desea.

10

Tabla 3

Muestra	Temperaturas en el tanque °C			Temperatura del cabezal de mezcla °C	
n.º	Prepolímero	PDO	TMP		Formulación
1	121	110	110	121	2
2	180	110	111	118	2
3	121	110	110	121	3
4	121	110	110	121	3
5	121	110	110	121	81
6	124	108	114	116	81

Tabla 4

Muestra			Caudales (g/min)				Total	volumen cabezal de mezcla	residencia	Temp. de curado (°C)	Tiempo curado (h)	de
n.º	Formulación	Prepolimero	Prepolimero + Estabilizador	PDO	TMP		g/min	(cc)	tiempo (s)			
1	2	1000	1030,3	141,72	91,32		1233,04	140	6,81	110/160	4,38/15,17	
2	2	1000	1030,3	141,72	91,32		1233,04	140	6,81	110/160	3,80/17,0	
3	3	1000	1030,3	26,87	181,26		1208,13	140	6,95	110/160	1,90/18,37	
4	3	1000	1030,3	35,43	182,63		1218,06	140	6,90	110/160	2,53/17,0	
5	81	1000	1030,3	62,03	151,05		1213,06	140	6,92	110/160	1,65/18,37	
6	81	1000	1030,3	70,86	152,19		1223,05	140	6,87	110/160	2,02/16,17	

Ensayo 3

Se preparó un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato haciendo reaccionar 0,35 equivalentes de 1,5-pentanodiol, 1,0 equivalentes de DESMODUR W 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) y 5 ppm de diacetato de dibutilestaño como reactantes como para el Ensayo 1 anterior.

Posteriormente, el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato se hizo reaccionar con 0,05 equivalentes de 1,5-pentanodiol y 0,6 equivalentes de trimetilolpropano (Formulación 3), y el porcentaje en peso indicado de IRGANOX® 1076 octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato disponible en Ciba, se añadió el absorbedor de UV HOSTAVIN® VSU N-(2-etoxifenil)-N'-(4-etilfenil)-etilen diamida disponible en Clariant Corp., y la mezcla LOWILITE® 92 de sebacato de bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) y sebacato de metil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) disponible en Chemtura, como se muestra en las Tablas 5 y 6 a continuación. Cada uno de los reactantes se calentó a una temperatura de aproximadamente 125-130 °C antes del mezclado. Se especifica a continuación el caudal y temperatura de cada reactante en el cabezal de mezcla. La velocidad de mezclado era de 13.000 rpm.

Se preparó una ventanilla para cabina a partir de esta composición de polímero de acuerdo con el método expuesto en detalle anteriormente.

Tabla 5

Formulación n.º	Ensayo n.º	Espesor de la muestra	tinte	Porcentaje en peso de aditivo		
				HOSTAVIN VSU	LOWILITE L 92	IRGANOX 1076
3	1	0,125	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	2	0,125	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	3	0,125	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	4	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	5	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	6	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	7	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	8	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	9	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	10	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	11	0,42	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	12	1	3 ppm	2,44	0,75	0,50
3	13	1	3 ppm	2,44	0,75	0,50

Tabla 6

Caudales (gramos)			Cabezal de mezcla	Residencia	Primer curado	Segundo curado			Punto de luz/fondo blanco--Estrías
Prepolímero	TMP	Total	Volumen (cc)	Tiempo (s)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	estrías relleno superior lateral y fondo
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	líneas pre-liberables, estrías en 1/3 relleno lateral y fondo
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	estrías

ES 2 686 248 T3

									alrededor de los bordes, grandes volutas
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	muy pocas estrías al llenar el fondo
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	muy pocas estrías alrededor de los bordes
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	ligeras estrías alrededor de los bordes y parte media superior
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	pocas estrías alrededor de los laterales y el fondo, arañado en el área de visualización
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	ligeras estrías al llenar lateral y fondo
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	fuertes estrías por todo ello
1252,91	233,80	1486,71	250	0,099	250	2	320	22	fuertes estrías por todo ello

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:

5 (a) un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:

(i) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y

(ii) de 0,35 a 0,4 equivalentes de pentanodiol; y

10

(b) de 0,3 a 0,7 equivalentes de trimetilolpropano; y

(c) hasta 0,4 equivalentes de butanodiol o pentanodiol,

en donde los componentes del producto de reacción están esencialmente exentos de poliol de poliéster y poliol de poliéter.

15

2. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliisocianato se selecciona del grupo que consiste en diisocianatos, triisocianatos, dímeros, trímeros y mezclas de los mismos.

20

3. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2, en donde que poliisocianato es un diisocianato seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, triisocianato de 1,6,11-undecano, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, bis(isocianatoetil)-carbonato, bis(isocianatoetil)éter, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-(isocianatometil)-octano, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, éster metílico de lisinadiisocianato, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato), 4,4'-isopropiliden-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianato de 1,4-ciclohexilo, diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, 3-isocianato metil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato, diisocianato de meta-tetrametilxilileno, diisocianatos de difenil metano, diisocianatos de difenil isopropilideno, diisocianato de difenileno, diisocianato de buteno, 1,3-butadien-1,4-diisocianato, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, diisocianato de α,α' -xilileno, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, bis(isocianatoetil)ftalato, triisocianato de mesitileno, 2,5-di(isocianatometil)furano, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol, diisocianato de diclorocarbazol y dímeros, trímeros y mezclas de los mismos.

25

30

35

40

45

4. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el isocianato es 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato) o el isómero trans, trans de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato).

5. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato se prepara a partir de butanodiol.

50

6. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato se prepara a partir de pentanodiol.

7. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la razón de equivalentes de poliisocianato a butanodiol o pentanodiol para preparar el prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato es de aproximadamente 1:0,35.

55

8. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde (c) es butanodiol.

9. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde (c) es pentanodiol.

60

10. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los componentes del producto de reacción comprenden menos de 0,1 equivalentes de poliol de poliéster o poliol de poliéter.

11. Un poliuretano que comprende un componente de reacción de componentes que consisten en:

65

(a) un prepolímero de uretano con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de

componentes que comprenden:

- (i) aproximadamente 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y
- (ii) de 0,35 a 0,4 equivalentes de pentanodiol; y

5

- (b) de 0,3 a 0,6 equivalentes de trimetilolpropano; y
- (c) de 0,1 a 0,4 equivalentes de butanodiol o pentanodiol.

10 12. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los componentes del producto de reacción comprenden además uno o más polioles de poliuretano, acrilamidas, alcoholes polivinílicos, acrilatos con funcionalidad hidroxil, metacrilatos con funcionalidad hidroxil, alcoholes alílicos, dihidroxil oxamidas, dihidroxil amidas, dihidroxil piperidinas, dihidroxil ftalatos, dihidroxietil hidroquinonas y mezclas de los mismos.

15 13. Un artículo que comprende el poliuretano de la reivindicación 1.

14. El artículo de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el artículo se selecciona del grupo que consiste en elementos transparentes, artículos ópticos, artículos fotocrómicos, artículos con resistencia balística y acristalamientos.

20 15. Un laminado que comprende:

- (a) al menos una capa del poliuretano de la reivindicación 1; y
- (b) al menos una capa de un sustrato seleccionado del grupo que consiste en papel, vidrio, cerámica, madera, mampostería, textil, metal o material polimérico orgánico y combinaciones de los mismos.