

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 964 231**

51 Int. Cl.:

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014** **PCT/US2014/027853**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014** **WO14152819**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014** **E 14717359 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2023** **EP 2970554**

54 Título: **Poliuretanos, artículos y recubrimientos preparados a partir de los mismos y métodos para fabricarlos**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201361783197 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2024

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:

RUKAVINA, THOMAS G.

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 964 231 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 recubrimientos preparados a partir de los mismos y métodos para fabricarlos

5 Antecedentes de la invención

I. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a poliuretanos y poli(ureauretanos) preparados a partir de polioles y poliisocianatos, artículos, piezas fundidas, laminados y recubrimientos preparados a partir de los mismos, y métodos para fabricarlos.

II. Consideraciones técnicas

15 Se han desarrollado varios materiales poliméricos orgánicos, por ejemplo, plásticos tales como policarbonatos y acrílicos, como alternativas y sustituciones del vidrio en aplicaciones tales como lentes ópticas, fibras ópticas, ventanas y transparencias para automóviles, náutica y aviación. Por ejemplo, en los acristalamientos de aeronaves tanto los policarbonatos tales como LEXAN®, y los acrílicos han gozado de una amplia aceptación. Estos materiales poliméricos pueden proporcionar ventajas con relación al vidrio, que incluye la resistencia al choque o a la penetración, un peso más ligero para una aplicación determinada, flexibilidad, facilidad de moldeo y capacidad de teñido. Desafortunadamente, existen algunas desventajas graves asociadas tanto con los policarbonatos, como con los acrílicos. Los policarbonatos se rayan fácilmente, y, si se exponen directamente a la luz solar y a entornos hostiles, pronto resulta difícil ver a través de ellos. Los acrílicos, aunque no son tan rayables como los policarbonatos, no tienen las propiedades físicas de los policarbonatos, tales como la temperatura de distorsión por calor y la resistencia al impacto. Algunos policarbonatos de "alta resistencia al impacto" pueden tener una resistencia al impacto inconsistente que puede degradarse con el tiempo, pobre resistencia a la propagación de grietas (factor K), pobre calidad óptica, pobre resistencia a los solventes, y pobre resistencia a la intemperie. Aunque los policarbonatos pueden exhibir una buena resistencia al impacto cuando se impactan a bajas velocidades, a altas velocidades de impacto de más de 335,3 m/s (1100 pies/s), tales como las exhibidas en aplicaciones balísticas, una bala de 9 mm (125 granos) disparada desde 6,1 m (20 pies) a una velocidad de 411 m/s (1350 pies/s) pueden pasar fácilmente a través de un plástico de policarbonato de 2,5 cm (1 pulgada) de grosor.

Además, típicamente se extruyen policarbonatos, lo que puede producir distorsiones ópticas en el producto extrudido en la dirección de extrusión. Para aplicaciones ópticas, tales como las cubiertas de cabinas de aviones de caza, los policarbonatos típicamente deben someterse a una etapa de procesamiento adicional para eliminar las distorsiones, lo que puede aumentar el costo. Además, algunos policarbonatos son birrefringentes, lo que puede provocar, además, distorsiones ópticas. El número de Abbe del LEXAN es 34. Los valores de Abbe más altos indican una mejor agudeza visual y menos aberraciones cromáticas.

40 Los documentos WO 2007/070627 A2 y WO 2010/110784 A1 se refieren a poliuretanos y poli(ureauretanos) preparados a partir de polioles ramificados, poliisocianatos ramificados y/o trímeros de poliisocianato, artículos (que incluyen artículos ópticos, transparencias, etc.) y recubrimientos preparados a partir de los mismos, y métodos para fabricarlos. El documento WO 2007/0152273 A1 concierne a la preparación de poliuretanos transparentes que son rígidos o semirrígidos, ópticamente transparentes, altamente resistentes al calor y al impacto y que pueden usarse para fabricar artículos, que incluyen artículos ópticos, transparencias, etc.

El documento EP 2 248 944 A1 describe una cinta prensadora de zapatos para fabricación de papel que comprende una base fibrosa de refuerzo y una capa de poliuretano, en donde la capa de poliuretano se prepara al hacer reaccionar un prepolímero de uretano con un agente de curado.

50 El documento JP H10-60071 A se refiere a composiciones de elastómero de poliuretano de dos componentes para piezas moldeadas que consisten en una mezcla de un prepolímero con isocianato funcional y una mezcla que comprende, entre otros, un triol de cadena corta y un diol de cadena corta. El componente polioliol del prepolímero con isocianato funcional es un polioliol de policarbonato en combinación con un polioliol de policaprolactona.

55 El documento WO 2007/043945 A1 describe elastómeros de poliuretano obtenidos al hacer reaccionar un poliisocianato y determinados dioles de policarbonato y un polialcohol. Los elastómeros de poliuretano se usan en aplicaciones en donde la estabilidad hidrolítica y la resistencia a los microorganismos son cruciales, tales como en tubos exteriores, aplicaciones deportivas y de ocio, rodillos para impresoras y máquinas de papel.

60 El documento EP 1 095 956 A2 se dirige a una resina de poliuretano termoestable que es útil para formar capas superficiales, especialmente capas superficiales de diversos artículos decorativos de interiores de automóviles. La resina de poliuretano termoestable se obtiene mediante la reacción de un componente polioliol con un componente poliisocianato orgánico que puede ser un prepolímero con uretano parcialmente modificado obtenido al someter una mezcla de poliisocianatos a reacción con un polioliol.

Los documentos JP 2012-221682 A y JP H09-151230 A describen una placa guía de luz flexible fabricada de un poliuretano termoendurecible que se prepara al hacer reaccionar un prepolímero de uretano fabricado de componentes de poliol que incluyen un poliol de policarbonato y un componente de poliisocianato alifático con un agente de curado.

El documento JP 2011 012 155 A se refiere a un agente formador de elastómero de uretano de fundición de dos paquetes, que comprende un prepolímero de uretano con isocianato terminal obtenido al hacer reaccionar un diol de alto peso molecular, un triol y un diisocianato aromático en un paquete y un componente de agente de curado que contiene un diol de bajo peso molecular y un triol en el otro paquete. El agente formador de elastómero de dos paquetes se usa para producir un artículo formado de gran tamaño.

El documento WO 2007/108198 A1 se refiere a piezas moldeadas de poliuretano producidas a partir de polioles de policarbonato preparados mediante el uso de 3-metil-1,5-pentano-diol como componente principal de glicol junto con una cantidad menor de 4-metiltetrahidropirano.

Los documentos US 2005/0027092 A1 y US 2004/0192835 A1 describen sistemas de recubrimiento de poliuretano de dos componentes en base a una solución o dispersión acuosa de poliuretanos de bajo peso molecular hidroxifuncionales y/o aminofuncionales como componente aglutinante y poliisocianatos como componente reticulante. Los sistemas de recubrimiento acuosos de poliuretano de dos componentes altamente reticulados pueden usarse en pinturas o sistemas de recubrimiento para diversos tipos de superficies o como aglutinante para endurecer aglutinantes hidráulicos.

El documento WO 2012/130760 A1 describe métodos para producir espumas de poliuretano flexibles en donde un componente de poliol de poliéter reacciona con un prepolímero de uretano con isocianato terminal preparado a partir de uno o más poliisocianatos y uno o más polioles de carbonato de poliéter.

Existe una necesidad en la técnica de desarrollar polímeros útiles para producir artículos que tienen buena calidad óptica, alta resistencia al impacto, alta resistencia al impacto, alto factor K, buena resistencia balística, buena resistencia a los solventes y buena resistencia a la intemperie. Además, es conveniente la capacidad de fabricar artículos mediante fundición o moldeo por inyección por reacción en lugar de extrusión.

Resumen de la invención

En algunas modalidades, la presente invención proporciona un poliuretano que comprende un producto de reacción de componentes que comprende: (a) al menos un prepolímero con isocianato funcional que comprende un producto de reacción de: (1) 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y (2) 0,1 a 0,4 equivalentes de al menos un poliol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y (b) 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, y 0,1 a 0,5 equivalentes de pentanodiol o ciclohexanodimetanol en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

En otras modalidades, la presente invención proporciona un poliuretano que comprende un producto de reacción de componentes que consiste en: (a) un prepolímero con isocianato funcional que comprende un producto de reacción de: (1) 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y (2) 0,1 a 0,4 equivalentes de al menos un poliol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y (b) 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y (c) 0,1 a 0,5 equivalentes de butanodiol en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

En otras modalidades, la presente invención proporciona un proceso para preparar un artículo de poliuretano que comprende: (a) calentar una mezcla de 1 equivalente de al menos un poliisocianato y de 0,1 a 0,4 equivalentes de al menos un poliol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, a una temperatura de 110 °C a 130 °C durante al menos una hora para formar un producto de reacción; (b) mezclar el producto de reacción (a) con 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato y 0,1 a 0,5 equivalentes de butanodiol, pentanodiol o ciclohexano dimetanol, en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, hasta que la mezcla alcance una temperatura de al menos 110 °C a 130 °C, opcionalmente calentar si es necesario; (c) fundir el producto de reacción en un molde precalentado a una temperatura de al menos 100 °C a 130 °C; y (d) curar el producto de reacción a una primera temperatura predeterminada de 100 °C a 120 °C durante al menos 0,5 horas; y luego a una segunda temperatura predeterminada de 140 °C a 180 °C durante 15 a 30 horas.

La presente invención proporciona, además composiciones curadas, artículos, laminados y métodos para fabricar y mediante el uso de los mismos que comprenden los poliuretanos y poli(ureauretanos) anteriores.

Descripción detallada

Como se usa en la presente descripción, los términos espaciales o direccionales, tales como "interior", "izquierda", "derecha", "arriba", "abajo", "horizontal", "vertical" se relacionan con la invención tal como se describe en la presente

descripción. Sin embargo, la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, en consecuencia, tales términos no deben considerarse como limitantes. Para los propósitos de esta descripción, a menos que se indique de otra forma, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, dimensiones, características físicas, etcétera, usados en la descripción y reivindicaciones se entenderán como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente." En consecuencia, y a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades deseadas que se busca obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico inherentemente contiene determinados errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayos.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre y que incluyen el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo igual a o mayor que 1 y que terminan con un valor máximo igual o menor que 10, y todos los subintervalos intermedios, por ejemplo, de 1 a 6,3, o 5,5 a 10, o 2,7 a 6,1.

El término "alquilo" significa un grupo hidrocarburo alifático que puede ser lineal o ramificado y que comprende 1 a 20 átomos de carbono en la cadena. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo adecuados contienen de 1 a 18 átomos de carbono en la cadena, o de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena. El término ramificado significa que uno o más grupos alquilo inferiores tales como metilo, etilo o propilo se unen a una cadena alquilo lineal. Las frases "alquilo inferior" o "alquilo de cadena corta" significa un grupo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena que puede ser lineal o ramificada. El término "alquilo" puede ser no sustituido u opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que pueden ser los mismos o diferentes, cada sustituyente se selecciona independientemente del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, alcoxi, alquiltio, amino, -NH(alquil), -NH(cicloalquil), -N(alquil)₂, carboxi y -C(O)O-alquil. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y t-butilo.

El término "alquileo" significa un grupo difuncional obtenido mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo que se define anteriormente. Los ejemplos no limitantes de alquileo incluyen metileno, etileno y propileno.

El término "arilo" significa un sistema de anillo monocíclico o multicíclico aromático que comprende 6 a 14 átomos de carbono, o 6 a 10 átomos de carbono. El grupo arilo puede sustituirse opcionalmente, con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser los mismos o diferentes, y son como se definen en la presente descripción. Los ejemplos no limitantes de grupos arilo adecuados incluyen fenilo y naftilo.

El término "heteroarilo" significa un sistema de anillo monocíclico o multicíclico aromático que comprende 5 a 14 átomos del anillo, o 5 a 10 átomos del anillo, en el cual uno o más de los átomos en el sistema de anillo es un elemento distinto del carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, o azufre, solos o en combinación. En algunas modalidades no limitantes, los heteroarilos contienen 5 a 6 átomos del anillo. El "heteroarilo" puede sustituirse opcionalmente por uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser los mismos o diferentes, y son como se definen en la presente descripción. El prefijo aza, oxa o tio antes del nombre raíz heteroarilo significa que al menos uno de un átomo de nitrógeno, oxígeno, o azufre, respectivamente, está presente como un átomo del anillo. Un átomo de nitrógeno de un heteroarilo se oxida opcionalmente al N-óxido correspondiente. Los ejemplos no limitantes de heteroarilos adecuados incluyen piridilo, pirazinilo, furanilo, tienilo, pirimidinilo, piridona (que incluye piridonas N-sustituidas), isoxazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, furazanilo, pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirazinilo, piridazinilo, quinoxalinilo, ftalazinilo, oxindolilo, imidazo[1,2-a]piridinilo, imidazo[2,1-b]tiazolilo, benzofurazanilo, indolilo, azaindolilo, bencimidazolilo, benzotienilo, quinolinilo, imidazolilo, tienopiridilo, quinazolinilo, tienopirimidilo, pirrolopiridilo, imidazopiridilo, isoquinolinilo, benzoazaindolilo, 1,2,4-triazinilo, benzotiazolilo. El término "heteroarilo", además, se refiere a porciones heteroarilo parcialmente saturados tales como, por ejemplo, tetrahidroisoquinolilo, tetrahidroquinolilo.

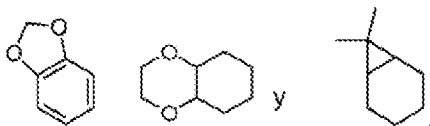
"Aralquilo" o "arilalquilo" significa un grupo aril-alquilo- en que el arilo y alquilo son como se describieron previamente. En algunas modalidades no limitantes, los aralquilos comprenden un grupo alquilo inferior. Los ejemplos no limitantes de grupos aralquilo adecuados incluyen bencilo, 2-fenetilo y naftalenilmetilo. El enlace con la porción original se realiza a través del alquilo.

El término "alquilarilo" significa un grupo alquil-arilo en que el alquilo y el arilo son como se describió previamente. En algunas modalidades no limitantes, los alquilarilos comprenden un grupo alquilo inferior. Un ejemplo no limitante de un grupo alquilarilo adecuado es tolilo. El enlace con la porción original se realiza a través del arilo.

El término "cicloalquilo" significa un sistema de anillos mono o multicíclico no aromático que comprende 3 a 10 átomos de carbono, o 5 a 10 átomos de carbono. En algunas modalidades no limitantes, el anillo cicloalquilo contiene 5 a 7 átomos del anillo. El cicloalquilo puede sustituirse opcionalmente con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser los mismos o diferentes, y son como se definen anteriormente. Los ejemplos no limitantes de cicloalquilos monocíclicos adecuados incluyen ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo. Los ejemplos no limitantes de cicloalquilos multicíclicos adecuados incluyen 1-decalinilo, norbornilo, adamantilo.

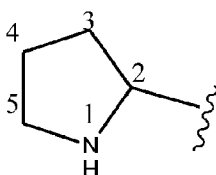
"Halógeno" (o halo) significa flúor, cloro, bromo o yodo. En algunas modalidades no limitantes, los grupos halógeno son flúor, cloro o bromo.

La frase "sustituyente del sistema de anillos" significa un sustituyente unido a un sistema de anillos aromático o no aromático que, por ejemplo, reemplaza un hidrógeno disponible en el sistema de anillos. Los sustituyentes del sistema de anillos pueden ser los mismos o diferentes, cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroarilo, aralquilo, alquilarilo, heteroaralquilo, heteroarilalqueno, heteroarilalquino, alquilheteroarilo, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, arilo, aralcoxi, acilo, aroilo, halo, nitro, ciano, carboxi, alcocarbonilo, ariloxycarbonilo, aralcoxycarbonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, alquiltio, ariltio, heteroariltio, aralquiltio, heteroaralquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, $-C(=N-CN)-NH_2$, $-C(=NH)-NH_2$, $-C(=NH)-NH(alquil)$, Y_1Y_2N- , $Y_1Y_2N-alquil-$, $Y_1Y_2NC(O)-$, $Y_1Y_2NSO_2-$ y $-SO_2NY_1Y_2$, en donde Y_1 y Y_2 pueden ser los mismos o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, cicloalquilo, y aralquilo. La frase "sustituyente del sistema de anillos", además puede significar una porción única que reemplaza simultáneamente dos hidrógenos disponibles en dos átomos de carbono adyacentes (un H en cada carbono) en un sistema de anillos. Los ejemplos de tales porciones son metilendioxi, etilendioxi, $-C(CH_3)_2-$ que forman porciones tales como, por ejemplo



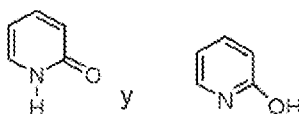
El término "heterociclilo" significa un sistema de anillos monocíclico o multicíclico saturado no aromático que comprende 3 a 10 átomos del anillo, o 5 a 10 átomos del anillo, en que uno o más de los átomos en el sistema de anillos es un elemento distinto del carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno o azufre, solos o en combinación. No hay átomos de oxígeno y/o azufre adyacentes presentes en el sistema de anillos. En algunas modalidades no limitantes, el heterociclilo contiene de 5 a 6 átomos del anillo. El prefijo aza, oxa o tio antes de heterociclo significa que al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno, o azufre, respectivamente, está presente como un átomo del anillo. Cualquier $-NH$ en un anillo heterociclilo puede existir protegido tal como, por ejemplo, como un grupo $-N(Boc)$, $-N(CBz)$, $-N(Tos)$; tales protecciones, además se consideran parte de esta invención. El heterociclilo puede sustituirse opcionalmente con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser los mismos o diferentes, y son como se definen en la presente descripción. El átomo de nitrógeno o azufre del heterociclilo puede oxidarse opcionalmente al correspondiente N-óxido, S-óxido o S,S-dióxido. Los ejemplos no limitantes de anillos heterociclilo monocíclicos adecuados incluyen piperidilo, pirrolidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tiazolidinilo, 1,4-dioxanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, lactama, lactona,

Debe señalarse que en los sistemas de anillos que contienen heteroátomos de esta invención, no hay grupos hidroxilo en los átomos de carbono adyacentes a N, O o S, así como también, no hay grupos N o S en el carbono adyacente a otro heteroátomo. Por lo tanto, por ejemplo, en el ring:



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

Debe señalarse además que las formas tautoméricas tales como, por ejemplo, las porciones:



se consideran equivalentes en determinadas modalidades de esta invención.

"Heteroaralquilo" significa un grupo heteroaril-alquilo en que el heteroarilo y alquilo son como se describieron

previamente. En algunas modalidades 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 con la porción original se realiza a través del alquilo.

5 El término "hidroxialquilo" significa un grupo HO-alquilo en que alquilo es como se definió previamente. En algunas modalidades no limitantes, el hidroxialquilo contiene un grupo alquilo inferior. Los ejemplos no limitantes de grupos hidroxialquilo adecuados incluyen hidroximetilo y 2-hidroxietilo.

10 "Alcoxi" significa un grupo alquil-O- en que el grupo alquilo es como se describió previamente. Los ejemplos no limitantes de grupos alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. El enlace con la porción original se realiza a través del oxígeno del éter.

15 El término "ariloxi" significa un grupo aril-O- en que el grupo arilo es como se describió previamente. Los ejemplos no limitantes de grupos ariloxi adecuados incluyen fenoxi y naftoxi. El enlace con la porción original se realiza a través del oxígeno del éter.

20 "Alquiltio" significa un grupo alquil-S- en que el grupo alquilo es como se describió previamente. Los ejemplos no limitantes de grupos alquiltio adecuados incluyen metiltio y etiltio. El enlace con la porción original se realiza a través del azufre.

El término "ariltio" significa un grupo aril-S- en que el grupo arilo es como se describió previamente. Los ejemplos no limitantes de grupos ariltio adecuados incluyen feniltio y naftiltio. El enlace con la porción original se realiza a través del azufre.

25 El término "aralquiltio" significa un grupo aralquil-S- en que el grupo aralquilo es como se describió previamente. Un ejemplo no limitante de un grupo aralquiltio adecuado es benciltio. El enlace con la porción original se realiza a través del azufre.

30 El término "alcoxycarbonilo" significa un grupo alquil-O-CO-. Los ejemplos no limitantes de grupos alcoxycarbonilo adecuados incluyen metoxycarbonilo y etoxycarbonilo. El enlace con la porción original se realiza a través del carbonilo.

35 El término "ariloxycarbonilo" significa un grupo aril-O-C(O)-. Los ejemplos no limitantes de grupos ariloxycarbonilo adecuados incluyen fenoxycarbonilo y naftoxycarbonilo. El enlace con la porción original se realiza a través del carbonilo.

El término "aralcoxycarbonilo" significa un grupo aralquil-O-C(O)-. Un ejemplo no limitante de un grupo aralcoxycarbonilo adecuado es benciloxycarbonilo. El enlace con la porción original se realiza a través del carbonilo.

40 El término "alquilsulfonilo" significa un grupo alquil-S(O₂)-. En algunas modalidades no limitantes, el grupo alquilsulfonilo incluye un grupo alquilo inferior. El enlace con la porción original se realiza a través del sulfonilo.

45 El término "arilsulfonilo" significa un grupo aril-S(O₂)-. El enlace con la porción original se realiza a través del sulfonilo.

50 El término "sustituido" significa que uno o más hidrógenos en el átomo designado se reemplaza con una selección del grupo indicado, siempre y cuando no exceda la valencia normal del átomo designado en las circunstancias existentes, y que la sustitución resulte en un compuesto estable. Las combinaciones de sustituyentes y/o variables son permisibles solo si tales combinaciones resultan en compuestos estables.

El término "opcionalmente sustituido" significa sustitución opcional con los grupos, radicales o porciones específicas.

55 Además, debe notarse que cualquier carbono, así como también heteroátomo con valencias insatisfechas en el texto, esquemas, ejemplos y tablas en la presente descripción tiene el número suficiente de átomo(s) de hidrógeno para satisfacer las valencias.

60 Cuando un grupo funcional en un compuesto se denomina "protegido", esto significa que el grupo está en 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 aquellos con experiencia habitual en la técnica, así como también por referencia a libros de texto estándar tales como, por ejemplo, T. W. Greene y otros, Protective Groups in Organic Synthesis (1991), Wiley, Nueva York.

65 Cuando cualquier variable (por ejemplo, arilo, heterociclo, R², etc.) se produce más de una vez en cualquier constituyente, su definición en cada aparición es independiente de su definición en todas las demás apariciones.

Como se usa en la presente descripción, el término composición pretende incluir un producto que comprende los

ingredientes especificados en las cantidades especificadas, así como también cualquier producto que se dé como resultado, directa o indirectamente de la combinación de los ingredientes especificados en las cantidades especificadas.

- 5 Como se usa en la presente descripción, "formado a partir de" o "preparado a partir de" indica un lenguaje de reivindicación abierto, por ejemplo, que comprende. Como tal, se pretende que una composición "formada a partir de" o "preparada a partir de" una lista de componentes enumerados sea una composición que comprenda al menos estos componentes enumerados o el producto de reacción de al menos estos componentes enumerados, y pueda comprender además otros, componentes no enumerados, durante la formación o preparación de la composición.
- 10 Como se usa en la presente descripción, la frase "producto de reacción de" significa producto(s) de reacción química de los componentes enumerados, y puede incluir productos de reacción parciales, así como también productos que han reaccionado completamente.

- 15 Como se usa en la presente descripción, el término "polímero" significa una sustancia, típicamente de gran masa molecular, que comprende unidades estructurales o monómeros. Los ejemplos de polímeros incluyen oligómeros, homopolímeros y copolímeros. El término "oligómero" significa un polímero que consiste en sólo unas pocas unidades de monómero hasta diez unidades de monómero, por ejemplo, un dímero, trímero o tetrámero.

- 20 El término "prepolímero" significa un compuesto, monómero u oligómero usado para preparar un polímero, e incluye, sin limitación, oligómeros tanto homopolímeros como copolímeros.

La frase "polímero termoplástico" significa un polímero que sufre un flujo líquido al calentarse y puede ser soluble en solventes.

- 25 La frase "polímero termoestable" significa un polímero que se solidifica o "fragmenta" irreversiblemente tras el curado o la reticulación. Una vez curado, un polímero termoestable reticulado no se funde con la aplicación de calor y generalmente es insoluble en solventes.

- 30 Como se usa en la presente descripción, el término "curar" o "curado" como se usa en relación con una composición, por ejemplo, "composición cuando se cura" o una "composición curada", significará que cualquier componente curable o reticuable de la composición está al menos parcialmente curado o reticulado. En algunas modalidades no limitantes de la presente invención, la densidad de reticulación de los componentes reticables, es decir, el grado de reticulación, varía de 1 % a 100 % de reticulación completa. En otras modalidades no limitantes, la densidad de reticulación varía de 35 % a 85 % de la reticulación total. En otras modalidades no limitantes, la densidad de reticulación varía de 50 % a 85 % de la reticulación total. Un experto en la técnica entenderá que la presencia y el grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación puede determinarse mediante una variedad de métodos, tales como el análisis térmico mecánico dinámico (DMA) mediante el uso de un analizador DMA 2980 de TA Instruments en un intervalo de temperatura de -100 °C (-148 °F) a 177 °C (350 °F) realizado bajo nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 4065-01. Este método determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de películas libres de recubrimientos o polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado se relacionan con la estructura de la red reticulada. En una modalidad de la presente invención, la suficiencia del curado se evalúa con relación a la resistencia a los solventes de una película curada del polímero. Por ejemplo, la resistencia a los solventes puede medirse al determinar el número de frotamientos dobles con acetona. Para los propósitos de la presente invención, se considera que un recubrimiento está "curado" cuando la película puede soportar un mínimo de 100 frotamientos dobles con acetona sin ablandamiento sustancial de la película y sin eliminación de la película.
- 35
- 40
- 45

- El curado de una composición polimerizable puede obtenerse al someter la composición a condiciones de curado, tales como pero no se limitan a curado térmico, irradiación, etc., que conducen a la reacción de los grupos reactivos de la composición y resultan en la polimerización y formación de un polimerizado sólido. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, seguido de la polimerización y luego que se produzca la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la velocidad de reacción de los grupos terminales reactivos restantes que no reaccionaron se vuelve progresivamente más lenta. En algunas modalidades no limitantes, la composición polimerizable puede someterse a condiciones de curado hasta que se cure al menos parcialmente. El término "al menos parcialmente curado" significa someter la composición polimerizable a condiciones de curado, en donde ocurre la reacción de al menos una porción de los grupos reactivos de la composición, para formar un polimerizado sólido. El polimerizado al menos parcialmente curado puede desmoldearse y, por ejemplo, usarse para preparar artículos tales como ventanas, cortarse en piezas de prueba o someterse a operaciones de mecanizado, tales como procesamiento de lentes ópticas. En algunas modalidades no limitantes, la composición polimerizable puede someterse a condiciones de curado de manera que se logre un curado sustancialmente completo y en donde una mayor exposición a las condiciones de curado no resulta en una mejora adicional no significativa en las propiedades del polímero, tales como la resistencia o dureza.
- 50
- 55
- 60

- Se pretende que, el término "poliuretano" incluya no sólo poliuretanos que se forman a partir de la reacción de poliisocianatos y polioles sino, además, poli(ureauretanos) que se preparan a partir de la reacción de poliisocianatos con polioles y agua y/o aminas.
- 65

Generalmente, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención comprenden un producto de reacción de componentes que comprenden al menos un poliisocianato y al menos un polioliol.

En algunas modalidades, la presente invención proporciona un poliuretano que comprende un producto de reacción de componentes que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en: (a) un prepolímero de uretano con isocianato funcional que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden: (i) 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y (ii) 0,1 a 0,4 equivalentes de diol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; (b) 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y (c) de 0,1 a 0,5 equivalentes de butanodiol o ciclohexanodimetanol en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

En algunas modalidades no limitantes, la presente invención proporciona un poliuretano que comprende un producto de reacción de componentes que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en: (a) un prepolímero de uretano con isocianato funcional que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden: (i) 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y (ii) 0,2 equivalentes de diol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; (b) 0,7 equivalentes de trimetilolpropano en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y (c) 0,1 equivalentes de butanodiol o ciclohexanodimetanol en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

En algunas modalidades no limitantes de la presente invención, al menos uno de los poliisocianatos y/o al menos uno de los polioles está ramificado. Como se usa en la presente descripción, "ramificado" significa una cadena de átomos con una o más cadenas laterales unidas a ella. La ramificación se produce mediante la sustitución de un sustituyente, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, por un sustituyente o porción con un enlace covalentemente, por ejemplo, un grupo alquilo. Aunque no se pretende quedar ligado a ninguna teoría, se cree que la ramificación del poliisocianato y/o polioliol puede aumentar el volumen libre dentro de la matriz polimérica, que proporciona de esta manera un 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 un alto módulo de la elasticidad para la matriz polimérica curada. Como se muestra en las Figuras 1, 2 y 3, el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) de piezas fundidas de poliuretano preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1, 2 y 40, respectivamente, para el módulo de pérdida en función de la temperatura muestra una transición a baja temperatura a -70 °C. El análisis de DMA se realizó bajo un intervalo de temperatura de -100 °C (-148 °F) a 177 °C (350 °F) bajo nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 4065-01. Aunque no se pretende quedar ligado a ninguna teoría, se cree que esta transición a baja temperatura se debe a la movilidad de torsión molecular a esa temperatura y se cree que contribuye a la alta resistencia al impacto de estos polímeros.

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 a través de la 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 fricción interna, amortiguación, o disipación de energía viscosa.

Los polímeros vítreos de alta transmitancia de la luz rara vez exhiben una alta resistencia al impacto. Los plásticos de policarbonato tales como LEXAN pueden exhibir una transición a baja temperatura similar, pero pueden tener una menor resistencia al impacto y un menor módulo de Young.

Las propiedades físicas de los poliuretanos y poli(ureauretanos) 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 reactivos, la relación de los segmentos cristalinos duros y amorfos blandos, y las estructuras supramoleculares provocadas por interacciones atómicas entre cadenas.

Los segmentos duros, es decir, la región cristalina o semicristalina del polímero de uretano, resultan de la reacción del isocianato y un extensor de cadena, tal como un polioliol alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono o un polioliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de menos de 200 descritos en la presente descripción. Generalmente, el segmento blando, es decir, la región gomosa amorfa del polímero de uretano, resulta de la reacción del isocianato y un componente de la cadena polimérica principal, por ejemplo, un polioliol de poliéster (tal como un polioliol de policarbonato) o un polioliol de poliéter o dioles de cadena corta que no han formado regiones cristalinas.

La contribución cualitativa de un polioliol orgánico particular, ya sea, al segmento duro o blando cuando se mezcla y reacciona con otros componentes formadores de poliuretano puede determinarse fácilmente al medir la microdureza Fischer del poliuretano curado resultante de acuerdo con la norma ISO 14577-1:2002.

En algunas modalidades no limitantes, el contenido de segmento duro del poliuretano varía de 10 a 100 por ciento en peso, o 50 a 100 por ciento en peso, o 70 a 100 por ciento en peso. El contenido de segmentos duros es el porcentaje en peso de los enlaces de segmentos duros presentes en el polímero y puede calcularse al determinar el número total de equivalentes y, a partir de este, el peso total de todos los reactivos, y al dividir el peso total de los

enlaces de segmentos duros obtenible a partir de estos reactivos por el peso total de los propios reactivos. El siguiente ejemplo explicará con más detalle el cálculo. Para un poliuretano preparado al hacer reaccionar 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano y un equivalente de 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo) (DESMODUR W), el peso equivalente del 1,4-butanodiol es 45 g/eq., el peso equivalente del trimetilolpropano es 44,7 g/eq. (corregido por impurezas) y el peso equivalente del DESMODUR W es 131,2 g/eq. Por tanto, el peso real de los ingredientes usados es 31,54 partes en peso de 1,4-butanodiol, 13,2 partes en peso de trimetilolpropano y 131,2 partes en peso de DESMODUR W o un peso total de reactivo de 175 partes en peso. Un equivalente de 1,4-butanodiol producirá un equivalente de enlace de segmento duro, donde el enlace de segmento duro es 1,4-butanodiol/dímero DESMODUR W. El peso equivalente de un enlace 1,4-butanodiol/dímero DESMODUR W es 176 g/eq., de manera que el peso total de los enlaces del segmento duro determinado al multiplicar el peso equivalente del dímero del segmento duro por el número de equivalentes de 1,4-butanodiol sería 123,2 g/eq. Por lo tanto, el peso total del enlace dímero 1,4-butanodiol/DESMODUR W, 123,2, dividido por el peso total de los reactivos, 175,7, multiplicado por 100 para convertirlo en porcentajes daría un porcentaje en peso de enlace de segmento duro de 70 por ciento en peso.

Tanto el Plexiglás como el acrílico estirado absorben bastante agua de la atmósfera. En pruebas aceleradas tales como QUV-B o inmersión en agua a temperatura ambiente, sorprendentemente, los poliuretanos de acuerdo con la presente invención que incluyen dioles de cadena corta tales como butanodiol y pentanodiol, no absorbieron esencialmente agua en estudios de velocidad de transmisión de vapor de agua y después de inmersión en agua durante 24 horas. Aunque no se pretende quedar ligado a ninguna teoría, se cree que, aunque estos plásticos son muy polares, el enlace de hidrógeno en los dominios del segmento duro es lo suficientemente fuerte como para bloquear la transmisión de vapor de agua y la absorción de agua. En comparación, el acrílico estirado absorberá suficiente agua como para provocar un inflado grave del plástico, hasta el punto de que se agrieta en el plano, como capas de piel de cebolla que se separan hasta desmoronarse. La baja absorción de agua puede, además mitigar cualquier degradación por hidrólisis de los grupos uretano en el polímero.

Como se usa en la presente descripción, el término "equivalente" significa la masa en gramos de una sustancia que reaccionará con un mol ($6,022 \times 10^{23}$) de otra sustancia. Como se usa en la presente descripción, "peso equivalente" es de manera efectiva igual a la cantidad de una sustancia en moles, dividida por la valencia o el número de grupos reactivos funcionales de la sustancia.

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

Los isocianatos útiles en 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" significa que los isocianatos mencionados anteriormente se modifican de manera conocida para introducir grupos o grupos bloqueantes biuret, urea, carbodiimida, uretano o isocianurato. En algunas modalidades 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. Con el fin de controlar la reactividad de los componentes que contienen grupos isocianato, los grupos NCO pueden bloquearse con determinados compuestos orgánicos seleccionados que hacen que el grupo isocianato sea inerte a los compuestos de hidrógeno reactivos a temperatura ambiente. Cuando se calientan a temperaturas elevadas, por ejemplo, que varía de 90 °C a 200 °C, los isocianatos bloqueados liberan el agente de bloqueo y reaccionan de la misma forma que el isocianato libre o no bloqueado original.

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

Como se usa en la presente descripción, el NCO en la relación NCO:OH representa el isocianato libre de materiales que contienen isocianato libre y de materiales que contienen isocianato bloqueados o parcialmente bloqueados después de la liberación del agente de bloqueo. En algunos casos, no es posible eliminar todo el agente de bloqueo. En esas situaciones, se usaría más material que contiene isocianato bloqueado para alcanzar el nivel deseado de NCO libre.

El peso molecular del isocianato y del isotiocianato puede variar ampliamente. En modalidades alternativas no limitantes, el peso molecular promedio en número (Mn) de cada uno puede ser al menos 100 gramos/mol, o al menos 150 gramos/mol, o menos de 15 000 gramos/mol, o menos de 5000 gramos/mol. El peso molecular promedio en número puede determinarse mediante el uso de métodos conocidos, tales como mediante cromatografía de filtración en gel (GPC) mediante el uso de patrones de poliestireno.

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

Los diisocianatos cicloalifáticos son convenientes 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 los hace convenientes para sustituciones 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, generalmente, debe tenerse cuidado de seleccionar un material que no provoque que el poliuretano adquiera color (por ejemplo, amarillo).

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

Los ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen 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, 1,3,6-hexametilentriisocianato, carbonato de bis(isocianatoetilo), éter de bis(isocianatoetilo).

Otros ejemplos no limitantes de isocianatos alifáticos adecuados incluyen isocianatos ramificados tales como diisocianato 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, 2,6-diisocianatohexanoato de 2-isocianatopropilo, éster metílico de lisinadiisocianato y éster metílico de lisinatriisocianato.

Los ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen compuestos dinucleares punteados por un grupo isopropilideno o un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de isocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano), 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo) o diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (tal como DESMODUR W disponible comercialmente en Bayer Corp. de Pittsburgh, Pensilvania), 4,4'-isopropilideno-bis-(isocianato de ciclohexilo), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), isocianato de 3-isocianato metil-3,5,5-trimetilciclohexilo (un isocianato ramificado también conocido como diisocianato de isoforona o IPDI) que está disponible comercialmente en Arco Chemical Co. de Newtown Square, Pensilvania, y sus mezclas.

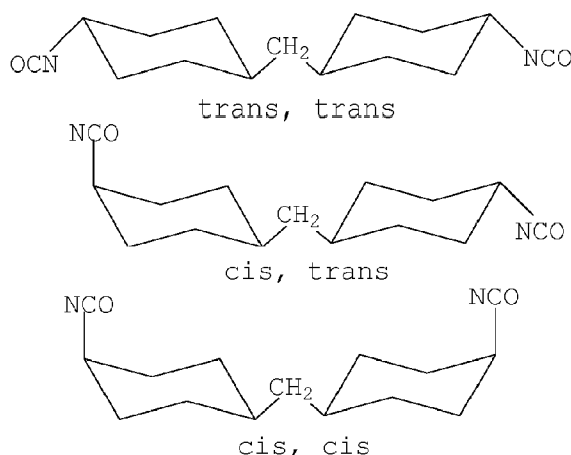
Otros diisocianatos cicloalifáticos dinucleares útiles incluyen aquellos formados a través de un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono inclusive, y que pueden sustituirse con nitro, cloro, alquilo, alcoxi y otros grupos no reactivos con grupos hidroxilo (o hidrógenos activos) siempre que no estén colocados de manera que hagan que el grupo isocianato no sea reactivo. Además, pueden usarse diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de meta-tetrametilxilileno (un isocianato ramificado también conocido como 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno que está disponible comercialmente en Cytec Industries Inc. de West Patterson, Nueva Jersey bajo la marca comercial TMXDI® (Meta)isocianato alifático), y diisocianatos aromáticos hidrogenados tales como diisocianato de tolueno hidrogenado. Además, pueden usarse diisocianatos dinucleares en que uno de los anillos está saturado y el otro insaturado, que se preparan al hidrogenar parcialmente diisocianatos aromáticos tales como diisocianatos de difenilmetano, diisocianato de difenilisopropilideno y diisocianato de difenileno.

Además, pueden usarse mezclas de diisocianatos cicloalifáticos con diisocianatos alifáticos y/o diisocianatos aromáticos. Un ejemplo es el 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo) con mezclas de isómeros comerciales de diisocianato de tolueno o diisocianato de metafenileno. Otra mezcla útil es 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo) y diisocianato de isoforona.

Pueden usarse isotiocianatos que corresponden a los diisocianatos anteriores, así como también compuestos mixtos que contienen tanto un grupo isocianato como un tioisocianato.

Los ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a DESMODUR W, DESMODUR N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno), DESMODUR N 3400 (dímero de diisocianato de hexametileno al 60 % y trímero de diisocianato de hexametileno al 40 %), que están disponibles comercialmente en Bayer Corp.

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



En algunas modalidades no limitantes, el PICM usado en esta invención puede prepararse mediante fosgenación de la 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (PACM) mediante procedimientos bien conocidos en la técnica tales como los procedimientos descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 2,644,007 y 2,680,127. 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 PACM pueden obtenerse mediante la hidrogenación de metilendianilina y/o mediante cristalización fraccionada de las mezclas de isómeros PACM en presencia de agua y alcoholes tales como metanol y etanol.

En algunas modalidades no limitantes, la mezcla isomérica puede comprender de 10 a 100 por ciento en peso del isómero trans, trans de 4,4'-metilenbis(isocianato de ciclohexilo) (PICM), o 30 a 100 por ciento en peso, o 50 a 100 por ciento en peso, o 75 a 100 por ciento en peso. En otras modalidades no limitantes, el isocianato cicloalifático puede consistir esencialmente en el trans, isómero trans de 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano) (también conocido como 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo)), por ejemplo, al menos 80 por ciento en peso del trans, isómero trans de 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano), o al menos 90 por ciento en peso del trans, isómero trans de 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano), o al menos 95 por ciento en peso del trans, isómero trans de 1,1'-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano) y en otras modalidades no limitantes consiste en 100 por ciento en peso del trans, isómero 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 enlaces en la cadena principal tales como enlaces uretano (-NH-C(O)-O-), enlaces tiouretano (-NH-C(O)-S-), enlaces tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces ditiouretano (-NH-C(S)-S-), enlaces poliamida, y sus combinaciones.

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

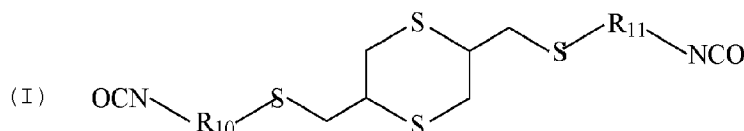
productos dimerizados y trimerizados de isocianatos.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen diisocianato de buteno y 1,4-diisocianato de 1,3-butadieno. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(ciclohexil isocianato)metano, bis(ciclohexil isocianato)-2,2-propano, bis(ciclohexil isocianato)-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 se enlazan 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)difeniléter, bis(isocianatoetilo)ftalato, triisocianato de mesitileno y 2,5-di(isocianatometil)furano.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos adecuados que tienen grupos isocianato enlazados 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 polimérico de 4,4'-difenilmetano, triisocianato de naftaleno, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-penta-isocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

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



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

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos alifáticos adecuados que contienen enlaces sulfuro incluyen diisocianato de tiodietilo, diisocianato de tiodipropilo, diisocianato de ditiodihexilo, diisocianato de dimetilsulfona, diisocianato de ditiodimetilo, diisocianato de ditiodietilo, diisocianato de tiodipropilo y dicitclohexilsulfuro-4,4'-diisocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos aromáticos que contienen enlaces sulfuro o disulfuro incluyen pero no se limitan a difenilsulfuro-2,4'-diisocianato, difenilsulfuro-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibenciltioéter, bis(4-isocianatometilbenceno)-sulfuro, difenildisulfuro-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenildisulfuro-4,4'-diisocianato y 4,4'-dimetoxidifenildisulfuro-3,3'-diisocianato.

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

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos de tipo amida sulfónica aromática e isotiocianatos adecuados se describen en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2009/0280709.

En algunas modalidades no limitantes, el isocianato comprende al menos un trimero de triisocianato o al menos un poliisocianato. Los ejemplos no limitantes de tales isocianatos incluyen triisocianatos aromáticos tales como tris(4-isocianatofenil)metano (DESMODUR R), 1,3,5-tris(3-isocianato-4-metilfenil)-2,3,6-trioxohexahidro-1,3,5 triazina (DESMODUR IL); aductos de diisocianatos aromáticos tales como el aducto de 2,4-tolilendiisocianato (TDI, 2,4-diisocianatotolueno) y trimetilolpropano (DESMODUR L); y de triisocianatos alifáticos tales como N-isocianatohexilaminocarbonil-N,N'-bis(isocianatohexil)urea (DESMODUR N), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(6-

isocianatohexil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR N3390), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexilmetil)hexahidro-1,3,5-triazina (DESMODUR Z4370), y diisocianato de 4-(isocianatometil)-1,8-octano. Los productos DESMODUR anteriores están disponibles comercialmente en Bayer Corp. Además, son útiles el biuret de diisocianato de hexano, diisocianato polimérico de metano, y diisocianato polimérico de isoforona, y trímeros de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxileno.

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

Los componentes para formar el prepolímero con isocianato funcional comprenden 0,1 a 0,4 equivalentes de al menos un polioli de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato. Como se usa en la presente descripción, el término "polioli" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos dos grupos hidroxilo (tales como dioles) o al menos tres grupos hidroxilo (tales como trioles), polioles funcionales superiores y sus mezclas. Los polioles adecuados son capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo isocianato funcional.

Los ejemplos no limitantes de polioles de policarbonato incluyen dioles de policarbonato alifáticos, por ejemplo, aquellos en base a alquilenglicoles, éterglicoles, glicoles alicíclicos o sus mezclas. En algunas modalidades, los grupos alquileo para preparar el polioli de policarbonato pueden comprender de 5 a 10 átomos de carbono y pueden ser de cadena lineal, cicloalquileo o sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de tales grupos alquileo incluyen hexileno, octileno, decileno, ciclohexileno y ciclohexildimetileno. Pueden prepararse polioles de policarbonato adecuados, en ejemplos no limitantes, al hacer reaccionar un alquilenglicol con hidroxilo terminal con un carbonato de dialquilo, tal como carbonato de metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, o carbonato de diarilo, tal como carbonato de difenilo o dinaftilo, o al hacer reaccionar un alquilendioli con hidroxilo terminal con fosgeno o biscloroformiato, de una manera bien conocida por los expertos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de dichos polioles de policarbonato incluyen aquellos disponibles comercialmente como Ravcarb™ 107 de Enichem S.p.A (Polimeri Europa) de Italia, y dioles de carbonato de polihexileno, con un peso molecular promedio en número de 1000, tal como dioli de policarbonato KM10-1733 preparado a partir de hexanodioli, disponible en Stahl. Los ejemplos de otros polioles de policarbonato adecuados que están disponibles comercialmente incluyen KM10-1122, KM10-1667 (preparado a partir de una mezcla 50/50 por ciento en peso de ciclohexanodimetanol y hexanodioli) (disponible comercialmente en Stahl Estados Unidos Inc. de Peabody, Massachusetts), DESMOPHEN 2020E (disponible comercialmente en Bayer Corp) y ETERNACOLL® dioles de policarbonato tales como ETERNACOLL® UH-100W dioli de policarbonato a base de 1,6-hexanodioli (peso molecular de 1000, valor de OH de 100 - 120 KOH mg/PCD g, punto de fusión 45 °C, viscosidad 360-460 cP (360-460 mPa·s) @ 75 °C) de UBE Industries.

El polioli de policarbonato puede producirse al hacer reaccionar un dioli, tal como se describe en la presente descripción, y un carbonato de dialquilo, tal como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 4,160,853. El polioli 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 métodos para preparar el prepolímero se discuten en detalle más abajo.

En algunas modalidades no limitantes, los componentes para preparar el prepolímero con isocianato funcional pueden comprender además al menos un polioli que tiene al menos 3 grupos hidroxilo. La cantidad de al menos un polioli que tiene al menos 3 grupos hidroxilo usado para formar el poliuretano es 0,01 a 1 equivalente, o 0,02 a 1 equivalente, o 0,05 a 1 equivalente, o 0,1 a 1 equivalente, o 0,01 a 0,7 equivalentes, o 0,1 a 0,7 equivalentes, o 0,01 a 0,3 equivalentes en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

En algunas modalidades no limitantes, el poliuretano comprende un producto de reacción de componentes que comprenden al menos un prepolímero con isocianato funcional discutido anteriormente y 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano (b) en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

Como se discutió anteriormente, el trimetilolpropano (TMP) puede aumentar el volumen libre dentro de la matriz polimérica para proporcionar espacio para que las moléculas se muevan o giren cuando impactan.

En algunas modalidades, 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.

Los componentes comprenden además 0,001 a 0,5 equivalentes o más, o 0,01 a 0,3 equivalentes, o 0,1 equivalentes de al menos un polioli (c) diferente del polioli (b), en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato. En algunas modalidades no limitantes, el polioli (c) es un dioli.

En algunas modalidades no limitantes del proceso reivindicado, los componentes de reacción para preparar el poliuretano comprenden además 0,1 a 0,5 equivalentes de butanodioli, pentanodioli o ciclohexanodimetanol (CHDM).

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

Pueden usarse mezclas de cualquiera de los dioles anteriores.

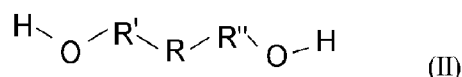
En algunas modalidades no limitantes, los componentes de reacción para preparar el poliuretano pueden comprender además uno o más trioles no ramificados y/o uno o más polioles funcionales superiores diferentes del trimetilolpropano, y/o uno o más polioles ramificados o no ramificados (dioles, trioles y/o polioles funcionales superiores) que tienen más de 18 átomos de carbono. En algunas modalidades no limitantes, la cantidad de uno o más trioles no ramificados y/o uno o más polioles funcionales superiores diferentes de trimetilolpropano, y/o uno o más polioles ramificados o no ramificados (dioles, trioles y/o polioles funcionales) que tienen más de 18 átomos de carbono, que se usan para formar el poliuretano es 0,01 a 0,98 equivalentes, o 0,01 a 0,9 equivalentes, o 0,01 a 0,8 equivalentes, o 0,01 a 0,5 equivalentes, o 0,01 a 0,2 equivalentes, o 0,1 a 0,98 equivalentes, 0,1 a 0,95 equivalentes, o 0,1 a 0,8 equivalentes, o 0,1 a 0,5 equivalentes, o 0,1 a 0,2 equivalentes en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

Los ejemplos no limitantes de trioles no ramificados y polioles funcionales superiores adecuados incluyen polioles alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos, oligoméricos y poliméricos y sus mezclas, tales como un poliol cicloalcano, tal como ciclohexanotriol (por ejemplo, 1,3,5-ciclohexanotriol), un poliol aromático, tal como bencenotriol (por ejemplo 1,2,3-bencenotriol, 1,2,4-bencenotriol, y 1,3,5-bencenotriol) y fenoltaleína, un poliol de un isocianurato, tal como trisisocianurato de hidroxietilo.

En algunas modalidades no limitantes, los componentes de reacción para preparar el poliuretano pueden comprender además uno o más polioles ramificados o no ramificados (dioles, trioles y/o polioles funcionales superiores) que tienen más de 18 átomos de carbono.

Los ejemplos no limitantes de polioles adecuados que tienen más de 18 átomos de carbono incluyen polioles alifáticos de cadena lineal o ramificada, polioles cicloalifáticos, polioles cicloalifáticos, polioles aromáticos, polioles heterocíclicos, polioles oligoméricos, polioles poliméricos, y sus mezclas, tales como 1,18-icosanodiol y 1,24-tetracosanodiol.

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



en donde R representa un radical alquileo saturado divalente lineal o ramificado alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico u oligomérico de C₆ a C₃₀, o sus mezclas; radical orgánico divalente de C₂ a C₃₀ que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en azufre, oxígeno y silicio además de átomos de carbono e hidrógeno; radical cicloalquileo saturado divalente de C₅ a C₃₀; o radical heterocicloalquileo saturado divalente de C₅ a C₃₀; y R' y R'' pueden estar presentes o ausentes y, si están presentes, cada uno representa independientemente un radical alquileo saturado divalente lineal o ramificado alifático, cicloalifático, aromático, heterocíclico, polimérico u oligomérico de C₁ a C₃₀, o sus mezclas.

Los ejemplos no limitantes de otros polioles cicloalifáticos adecuados que tienen más de 18 átomos de carbono incluyen bisciclohexanoles que tienen más de 18 átomos de carbono, que pueden prepararse mediante hidrogenación de los bisfenoles correspondientes, y los polioles aromáticos que tienen más de 18 átomos de carbono incluyen bisfenoles, y bisfenoles alcoxilados, tales como 4,4'-isopropilidendifenol alcoxilado que puede tener de 3 a 70 grupos alcoxi, polioles oligoméricos o poliméricos que tienen más de 18 átomos de carbono, que incluyen polialquilenglicoles superiores tales como polietilenglicoles que tienen pesos moleculares promedio en números que varían de 200 gramos/mol y 2000 gramos/mol, y sus mezclas, o materiales que contienen SH, tales como politioles que tienen al menos dos grupos tiol o al menos tres grupos tiol y al menos 18 átomos de carbono tales como los que se describen en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2009/0280709

En algunas modalidades no limitantes, el poliol que tiene al menos 18 átomos de carbono puede tener un peso molecular promedio en número de 200 a 5000 gramos/mol, o de 200 a 4000 gramos/mol, o al menos 200 gramos/mol, o al menos 400 gramos/mol, o al menos 1000 gramos/mol, o al menos 2000 gramos/mol. En algunas modalidades no limitantes, el poliol puede tener un peso molecular promedio en número de menos de 5000 gramos/mol, o menos de 4000 gramos/mol, o menos de 3000 gramos/mol, o menos de 2000 gramos/mol, o menos de 1000 gramos/mol, o menos de 500 gramos/mol.

Pueden usarse mezclas de cualquiera de los polioles anteriores. Por ejemplo, el diol puede comprender butanodiol

y/o pentanodiol.

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos pueden prepararse a partir de componentes de reacción que comprenden al menos un poliol de poliéster y/o al menos un poliol de poliéter. La cantidad de poliol de poliéster o poliol de poliéter puede variar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 equivalentes, o aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 equivalentes, o aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 equivalentes, o aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2 equivalentes en base a aproximadamente 1 equivalente de poliisocianato.

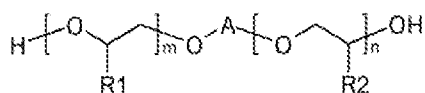
Los ejemplos no limitantes de tales polioles de poliéster incluyen poliesteriglicoles, polioles de policaprolactona y sus mezclas, pero no polioles de policarbonato. Los poliesteriglicoles pueden incluir los productos de esterificación de uno o más ácidos dicarboxílicos que tienen de cuatro a diez átomos de carbono, tales como pero no se limitan a ácidos 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 no se limitan a etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y 1,10-decanodiol. Los procedimientos de esterificación para producir poliésterpolioles se describen, por ejemplo, en el artículo de D.M. Young, F. Hostettler y otros, "Polyesters from Lactone," Union Carbide F-40, pág. 147.

Los ejemplos no limitantes de polioles de policaprolactona incluyen aquellos preparados mediante condensación de la caprolactona en presencia de material de hidrógeno activo difuncional tal como agua o glicoles de bajo peso molecular, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano o 1,6-hexanodiol, también conocidos como polioles de poliéster policaprolactona. Los ejemplos no limitantes de polioles de policaprolactona adecuados pueden incluir materiales disponibles comercialmente designados como la serie CAPA de Solvay Chemical de Houston, Texas, tales como polioles de policaprolactona CAPA 2047A y CAPA 2077A, y la serie TONE de Dow Chemical de Midland, Michigan, tal como polioles de policaprolactona TONE 0201, 0210, 0230 y 0241. En algunas modalidades no limitantes, el poliol de policaprolactona tiene un peso molecular que varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 2000 gramos por mol, o aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 gramos por mol.

Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéter incluyen polioles de poli(oxialquileno) o polioles polialcoxilados. Los polioles de poli(oxialquileno) pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos. En una modalidad no limitante, puede prepararse un poliol de poli(oxialquileno) mediante condensación de un óxido de alquileno, o una mezcla de óxidos de alquileno, mediante el uso de adición catalizada por ácido o base con un iniciador polihídrico o una mezcla de iniciadores polihídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, y sorbitol. Además, pueden usarse mezclas compatibles de polioles de poliéter. Como se usa en la presente descripción, "compatible" significa que dos o más materiales son mutuamente solubles entre sí para formar esencialmente una sola fase. Los ejemplos no limitantes de óxidos de alquileno pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxidos de aralquileno, tales como óxido de estireno, mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. En algunas modalidades no limitantes, los polioles de polioxialquileno pueden prepararse con mezclas de óxido de alquileno mediante el uso de oxialquilación aleatoria o por etapas. Los ejemplos no limitantes de dichos polioles de poli(oxialquileno) incluyen polioles de polioxi-etileno, tales como polietilenglicol, y polioles de polioxi-propileno, tales como polipropilenglicol.

Otros polioles de poliéter incluyen polímeros de bloque tales como aquellos que tienen bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y/u óxido de etileno-óxido de butileno. En algunas modalidades no limitantes, el poliol de poliéter comprende un copolímero de bloque de la siguiente fórmula: $\text{HO}-(\text{CHR}_1\text{CHR}_2-\text{O})_a-(\text{CHR}_3\text{CHR}_4-\text{O})_b-(\text{CHR}_5\text{CHR}_6-\text{O})_c-\text{H}$ en donde R_1 a través de R_6 puede representar independientemente cada uno hidrógeno o metilo; y a , b y c pueden cada uno independientemente seleccionarse de 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 que aproximadamente 32 000 gramos/mol, o menor que aproximadamente 10 000 gramos/mol, como se determina mediante GPC. En otras modalidades no limitantes, a , b y c puede ser independientemente cada uno un número entero de 1 a 300. En otras modalidades no limitantes, R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 puede ser hidrógeno, y R_3 y R_4 puede cada uno independientemente seleccionarse de hidrógeno y metilo, con la condición de que R_3 y R_4 son diferentes entre sí. En otras modalidades no limitantes, R_3 y R_4 puede ser hidrógeno, y R_1 y R_2 puede cada uno independientemente seleccionarse de hidrógeno y metilo, con la condición de que R_1 y R_2 son diferentes entre sí, y R_5 y R_6 puede cada uno independientemente seleccionarse de hidrógeno y metilo, con la condición de que R_5 y R_6 son diferentes entre sí.

En algunas modalidades no limitantes, los polioles polialcoxilados pueden representarse mediante la siguiente fórmula general:



Fórmula (I')

en donde m y n puede cada uno ser un número entero positivo, la suma de m y n es de 5 a 70; R₁ y R₂ son cada uno 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 enlace divalente seleccionado, determinar el peso molecular del poliol. Los polioles polialcoxilados pueden prepararse mediante métodos conocidos en la técnica. En una modalidad 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, para formar lo que comúnmente se conoce como un poliol etoxilado, propoxilado o butoxilado que tiene funcionalidad hidroxilo. Los ejemplos no limitantes de polioles adecuados para su uso en la preparación de polioles polialcoxilados pueden incluir aquellos polioles descritos en la patente de Estados Unidos núm. 6,187,444 B1 en la columna 10, líneas 1-20

En algunas modalidades no limitantes, el poliol de poliéter puede ser copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno PLURONIC, tales como PLURONIC R y PLURONIC L62D, y/o copolímeros de bloque tetrafuncionales TETRONIC en base a óxido de etileno y óxido de propileno, tales como TETRONIC R, que están disponibles comercialmente en BASF Corp. de Parsippany, Nueva Jersey.

Como se usa en la presente descripción, la frase "polioles de poliéter" puede incluir además dioles de poli(oxitetrametileno) preparados mediante la polimerización de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores de ácidos de Lewis tales como, pero no se limitan a trifluoruro de boro, cloruro de estaño (IV) y cloruro de sulfonilo.

En modalidades no limitantes, los poliuretanos pueden estar libres de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter o comprender menos de 10 por ciento en peso de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter, o menos de 5 por ciento en peso de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter o menos de 2 por ciento en peso de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter, o está libre de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter, o menos de 0,1 equivalentes de poliol de poliéster y/o poliol de poliéter.

En algunas modalidades no limitantes, el poliuretano tiene un contenido de segmento duro de 10 a 100 por ciento en peso, o 30 a 70 por ciento en peso. En algunas modalidades no limitantes, el poliuretano tiene un contenido de uretano de 20 a 40 por ciento en peso, o 30 a 43 por ciento en peso. En algunas modalidades no limitantes, el poliuretano tiene un contenido cíclico de 10 a 80 por ciento en peso, o 30 a 46 por ciento en peso. En algunas modalidades no limitantes, el poliuretano tiene un peso molecular por reticulación de al menos 500 gramos por mol o más.

En algunas modalidades no limitantes, los componentes para preparar el poliuretano y/o prepolímero pueden comprender además al menos un poliol que tiene uno o más átomos de bromo, uno o más átomos de fósforo o sus combinaciones. Los polioles bromados o fosfonados pueden proporcionar al poliuretano una retardación de la llama mejorada. La retardación de la llama de los poliuretanos de la presente invención puede determinarse simplemente mediante exposición a la llama para determinar si el polímero es autoextinguible o arde más lentamente que un polímero sin el poliol bromado o fosfonado, o de acuerdo con la prueba de laboratorio de Underwriter's UL-94. Alternativamente, la velocidad de combustión horizontal y vertical puede determinarse de acuerdo con la Directiva EC 95/28/EC, Anexos IV y VI respectivamente. El Federal Aviation Regulation (FAR) 25.853(a)(1)(ii), permite una longitud de combustión de 8 pulgadas y un tiempo de llama de 15 segundos.

Los ejemplos no limitantes de polioles adecuados que tienen uno o más átomos de bromo, uno o más átomos de fósforo o sus combinaciones incluyen 4,4'-isopropiliden bis(2,6-dibromofenol), isopropiliden bis[2-(2,6-dibromofenoxi)etanol], trifosfito de bis(4-(2-hidroxietoxi)-3,5-dibromofenil)sulfona heptakis(dipropilenglicol), fosfato de tris(dipropilenglicol), fosfonato de dietil-N,N-bis(2-hidroxietil)aminoetanol y sus mezclas. Los ejemplos no limitantes de polioles fosfonados adecuados incluyen aquellos de fórmula HO-Y-O[POOR-OYO][POOR-O-Y-OH, en donde cada R se selecciona independientemente de un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 unidades repetidas, tal como CH₂ a (CH₂)₁₀ y cada Y se selecciona independientemente de un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 unidades repetidas, tal como CH₂ a (CH₂)₆.

La cantidad de polioles bromados y/o polioles fosfonados usados para formar el poliuretano puede ser 0,01 a 0,9 equivalentes, o 0,1 a 0,9 equivalentes, o 0,1 a 0,3 equivalentes, en base al 1 equivalente de poliisocianato.

En algunas modalidades no limitantes, los componentes para preparar el poliuretano y/o prepolímero pueden comprender además uno o más de los siguientes: polioles de poliuretano, (met)acrilamidas, hidroxi(met)acrilamidas, alcoholes polivinílicos, polímeros que contienen (met)acrilatos con hidroxilo funcionales, polímeros que contienen alcoholes alílicos, dihidroxioxamidas, dihidroxiamidas, dihidroxipiperidinas, dihidroxiftalatos, dihidroxietilhidroquinonas, poliesteramidas y sus mezclas. Estos componentes adicionales pueden reaccionar o no con los otros componentes de reacción. En algunas modalidades, la polimerización con acrilamidas puede formar una red interpenetrante que tiene alta transparencia, buena resistencia al impacto, y 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 lineal o ramificada. La relación equivalente de poliisocianato a poliol puede variar de 1,0:0,05 a 1,0:3, o 1,0:0,7. La cantidad de polioles de poliuretano usados puede variar de 1 a 90 por ciento

en peso, 5 a 70 por ciento en peso, o 20 a 50 por ciento en peso sobre la base del 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 luego mezclar con los demás componentes de reacción. La cantidad de acrilamida usada puede variar de 5 a 70 por ciento en peso, 10 a 50 por ciento en peso, o 10 a 30 por ciento en peso sobre la base del peso total de los componentes.

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

Los ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que contienen (met)acrilatos con hidroxilo funcional incluyen acrilato de hidroxipropilo; acrilato de hidroxietilo; metacrilato de hidroxipropilo; metacrilato de hidroxietilo; y copolímeros de (met)acrilatos con hidroxilo funcional con acrilamidas, (met)acrilatos de cianoetilo, acrilatos de metilmetano, metacrilatos, etacrilatos, propilacrilatos y vinilpirrolidona. La cantidad de (met)acrilatos con hidroxilo funcional usados puede variar de 10 a 90 por ciento en peso, 10 a 70 por ciento en peso, o 10 a 30 por ciento en peso sobre la base del peso total de los componentes.

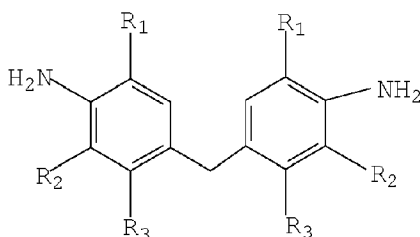
Los ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que contienen alcoholes alílicos incluyen bis(alilcarbonato) de dietilenglicol, aliloxitrimetilsilano, y carbonato de dialilo. La cantidad de alcoholes alílicos usados puede variar de 5 a 70 por ciento en peso, 10 a 50 por ciento en peso, o 10 a 30 por 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-hidroxiálquilen)oxamida con un ácido dicarboxílico o diéster tal como oxalato de dietilo, succinatos de dietilo, suberato de dietilo o tereftalato de dimetilo. La cantidad de poliesteramidas usadas puede variar de 10 a 80 por ciento en peso, 20 a 60 por ciento en peso, o 30 a 50 por ciento en peso sobre la base del peso total de los componentes.

En algunas modalidades no limitantes, los componentes para preparar el poliuretano y/o prepolímero pueden comprender además uno o más agentes de curado de amina. El agente de curado de amina, si está presente, puede actuar como catalizador en la reacción de polimerización, al incorporarse al 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, 0,1 a 0,7 equivalentes, o 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 sus mezclas. En algunas modalidades no limitantes, el agente de curado de amina puede tener al menos dos grupos funcionales seleccionados de amina primaria (-NH₂), amina secundaria (-NH-) y sus combinaciones. En algunas modalidades no limitantes, el agente de curado de amina puede tener al menos dos grupos amina primaria. En algunas modalidades 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:



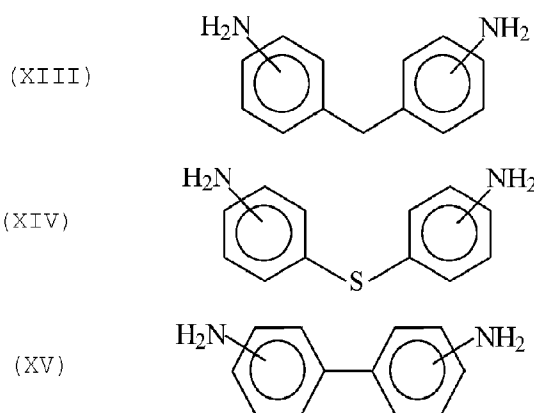
en donde R₁ y R₂ cada uno independientemente se selecciona de grupos metilo, etilo, propilo, e isopropilo, y R₃ se selecciona de hidrógeno y cloro, tales como los siguientes compuestos fabricados por Lonza Ltd. (Basel, Suiza): LONZACURE® M-DIPA, en que R₁=C₃ H₇; R₂=C₃ H₇; R₃=H; LONZACURE® M-DMA, en que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

Tales agentes de curado de amina pueden incluir un agente de curado de diamina tal 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 sus mezclas (colectivamente "dietiltoluendiamina" o "DETDA"), que está disponible comercialmente en Albemarle Corporation bajo la marca ETHACURE 100; dimetiltoluidiendiamina (DMTDA) (disponible comercialmente como ETHACURE 300); la versión de color estabilizado de ETHACURE 100 (es decir, formulación que contiene un aditivo

para reducir el color amarillo), que está disponible bajo el nombre ETHACURE 100S; 4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina) (disponible comercialmente en Kingyorker Chemicals bajo la marca MOCA). La DETDA puede ser un líquido a temperatura ambiente con una viscosidad de 156 centipoise (cP) (156 mPa·s) a 25 °C. La DETDA puede ser isomérica, con la cantidad de isómero 2,4 de 75 a 81 por ciento, mientras que la cantidad de isómero 2,6 puede ser de 18 a 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 modalidades no limitantes, el agente de curado de amina puede seleccionarse de uno o más isómeros de dialquiltoluendiamina C₁-C₃, tal 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 sus mezclas. En algunas modalidades no limitantes, el agente de curado de amina puede ser di(paraaminobenzoato de trimetilenglicol) de metilendianilina.

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 metilenbisanilinas, uno o más sulfuros de anilina y/o una o más bianilinas, y otros agentes de curado de amina tales como los que se describen en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2009/0280709, incorporado como referencia en la presente descripción.

En una modalidad en donde es conveniente producir un poli(ureauretano) que tiene 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 manera que se evite la que la amina desarrolle un color (por ejemplo, amarillo).

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos pueden estar libres de agente de curado de amina o comprender menos de 10 por ciento en peso de agente de curado de amina, o menos de 5 por ciento en peso de agente de curado de amina, o menos de 2 por ciento en peso de agente de curado de amina, o en otras modalidades no limitantes están libres de agente de curado de amina.

En otras modalidades no limitantes, el poliuretano puede prepararse al hacer reaccionar poliisocianato o poliisocianatos y poliol o polioles para formar un prepolímero de poliuretano y luego introducir otro u otros polioles, politioles, poliisocianatos, y opcionalmente, catalizador y otros componentes opcionales de reacción.

En otras modalidades no limitantes, el poliuretano puede prepararse al hacer reaccionar poliisocianato o poliisocianatos y poliol o polioles para formar un prepolímero de uretano con isocianato funcional y luego introducir diol o dioles, polioles y opcionalmente catalizador y otros componentes opcionales de reacción. En algunas modalidades no limitantes, el prepolímero de uretano con isocianato funcional, el poliol y otros componentes de reacción, después de mezclar, 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, o al menos 130 °C, o al menos 140 °C, durante al menos 3 segundos a dos horas o más, al menos 10 minutos, al menos 20 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos una hora. En algunas modalidades no limitantes, después de mezclar, 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, al menos 20 minutos, o al menos una hora, como se describió más abajo.

En algunas modalidades no limitantes, el prepolímero y el poliuretano pueden prepararse mediante el uso de un sistema de procesamiento de uretano Max que tiene un mezclador dinámico de varillas, tal como un sistema de procesamiento de uretano Max modelo núm. 601-000-282 o modelo núm. 601-000-333 disponible en Max Machinery, Inc. de Healdsburg, CA. El cabezal de mezcla o el volumen de la cámara puede variarse como se desee,

por ejemplo 8 cc, 62 cc, 70 cc, 140 cc, 205 cc o 250 cc. El sistema de procesamiento de uretano Max se usa para calentar las materias primas a las temperaturas especificadas deseadas, mantener la temperatura de las materias primas entregadas al cabezal de mezcla, desgasificar cada componente, y suministrar las cantidades especificadas de cada materia prima a un mezclador dinámico de varilla para mezcla y dosificación. Véase "Max Urethane Processing System", una publicación de Max Machinery, Inc. (2005). Los mezcladores dinámicos de varillas pueden funcionar entre 3000 y 12 000 RPM. El sistema puede ser continuo o sincronizado con el vertido de dosificación. En algunas modalidades, un mayor tiempo de residencia de los reactivos en el cabezal de mezcla puede proporcionar propiedades físicas mejoradas, tales como el módulo de Young y la resistencia al impacto de Gardner. Para algunas modalidades, un tiempo de residencia de 0,5 segundos a 30 minutos, 4 segundos a 30 minutos, o 4 segundos a 15 minutos, o 4 segundos a 1 minuto, o 4 a 30 segundos, o 4 a 15 segundos, o 4 a 8 segundos pueden ser conveniente.

En algunas modalidades no limitantes, cada uno de los ingredientes antes mencionados puede desgasificarse antes de la reacción. En algunas modalidades no limitantes, el prepolímero puede desgasificarse, el material difuncional puede desgasificarse, y luego pueden combinarse estos dos materiales. Uno o más de los reactivos pueden precalentarse a una temperatura de al menos 100 °C, al menos 110 °C, o al menos 120 °C, antes de la reacción. Los componentes pueden curarse después de la desgasificación.

En algunas modalidades no limitantes, en donde puede formarse una ventana, la mezcla polimerizable que puede desgasificarse opcionalmente puede introducirse en un molde y el molde puede calentarse (es decir, ciclo de curado térmico) mediante el uso de una variedad de técnicas convencionales conocidas en la técnica. El ciclo de curado térmico puede variar en dependencia de la reactividad y la relación molar de los reactivos. En una modalidad no limitante, el ciclo de curado térmico puede incluir calentar la mezcla de prepolímero y diol y opcionalmente diol y ditiol de temperatura ambiente a una temperatura de 200 °C durante un período de 0,5 horas a 72 horas; o de 80 °C a 150 °C durante un periodo de 5 horas a 48 horas.

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 diferente poliol o polioles y/o diol o dioles para formar un poliuretano o un poliuretano que contiene azufre. El prepolímero y diol o dioles pueden calentarse para reducir la viscosidad del prepolímero a 200 mPa·s (200 cp) o a lo máximo unos pocos miles de centipoises (mPa·s) para ayudar en la mezcla. Al igual que en la polimerización en masa, la reacción debe conducirse bajo condiciones anhidras con reactivos secos. Los reactivos pueden precalentarse a una temperatura de al menos 100 °C, al menos 110 °C, o al menos 120 °C antes de la reacción. Después de mezclar, los reactivos pueden mantenerse a una temperatura de al menos 100 °C, al menos 110 °C o al menos 120 °C durante al menos 10 minutos a al menos 2 horas, para facilitar la reacción, antes de la desgasificación y el curado. Después de mezclar, la mezcla puede mantenerse a una presión que varía de 266,6 a 800 Pascal (Pa) (2 a 6 mm Hg), o 266,6 Pa durante un período de tiempo de 10 minutos a 24 horas, o 10 minutos a 4 horas.

En algunas modalidades no limitantes, la presente invención proporciona un proceso para preparar un artículo de poliuretano que comprende: (a) calentar una mezcla de 1 equivalente de al menos un poliisocianato y 0,1 a 0,4 equivalentes de al menos un poliol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, a una temperatura de 110 °C a 130 °C durante al menos una hora para formar un producto de reacción; (b) mezclar el producto de reacción (a) con 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano y 0,1 a 0,5 equivalentes de butanodiol, pentanodiol o ciclohexanodimetanol, en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, hasta que la mezcla llega a una temperatura de al menos 110 °C a 130 °C, opcionalmente calentar si es necesario; (c) fundir el producto de reacción en un molde precalentado a una temperatura de al menos 100 °C a 130 °C; y (d) curar el producto de reacción a una primera temperatura predeterminada de 100 °C a 120 °C durante al menos 0,5 horas; y luego a una segunda temperatura predeterminada de 140 °C a 180 °C durante 15 a 30 horas.

En algunas modalidades no limitantes, después de mezclar, 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 antes de la desgasificación y/o el curado de una manera tal como se discutió anteriormente.

El prepolímero de poliuretano puede tener un peso molecular promedio en 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 5000 gramos/mol, o al menos 1000 gramos/mol o al menos 2000 gramos/mol, inclusive cualquier intervalo intermedio.

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

En algunas modalidades no limitantes, cuando el isocianato y el poliol se hacen reaccionar para formar un

prepolímero, el isocianato está presente en exceso, por ejemplo, la cantidad de isocianato y la cantidad de poliol en el prepolímero de isocianato pueden seleccionarse de manera que la relación de equivalente de (NCO):(OH) puede variar de 1,0: 0,05 a 1,0:0,7.

La relación y proporciones del diol y del poliol pueden afectar la viscosidad del prepolímero. La viscosidad de tales prepolímeros puede ser importante, por ejemplo, cuando están destinados para su uso con en composiciones de recubrimiento, tales como aquellas para procesos de recubrimiento en flujo. Sin embargo, el contenido de sólidos de tales prepolímeros, además puede ser importante, ya que un mayor contenido de sólidos puede lograr propiedades deseadas del recubrimiento, tales como resistencia a la intemperie, resistencia al rayado, etc. En los recubrimientos convencionales, las composiciones de recubrimiento con mayor contenido de sólidos típicamente requieren mayores cantidades de material solvente para diluir el recubrimiento con el fin de reducir la viscosidad para procesos de recubrimiento de flujo apropiados. Sin embargo, el uso de tales solventes 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 adaptarse adecuadamente para proporcionar un material con niveles de viscosidad menores con un contenido de sólidos más alto, de esta manera proporciona un recubrimiento efectivo sin la necesidad de cantidades excesivas de solventes que pueden afectar perjudicialmente a la superficie del sustrato.

En algunas modalidades no limitantes en que se usa un agente de curado de amina opcional, la cantidad de prepolímero de poliuretano con isocianato terminal o prepolímero de poliuretano con isocianato terminal que contiene azufre y la cantidad de agente de curado de amina usada para preparar el poliuretano que contiene azufre pueden seleccionarse de manera que la relación equivalente de (NH + SH + OH): (NCO) puede variar de 0,80: 1,0 a 1,1:1,0, o de 0,85: 1,0 a 1,0:1,0, o de 0,90: 1,0 a 1,0:1,0, o de 0,90: 1,0 a 0,95: 1,0 o de 0,95: 1,0 a 1,0:1,0.

En algunas modalidades no limitantes, la cantidad de isotiocianato o prepolímero de poliuretano que contiene azufre terminal en isotiocianato/isocianato y la cantidad de agente de curado de amina usada para preparar poliuretano que contiene azufre pueden seleccionarse de manera que la relación equivalente de (NH + SH + OH): (NCO + NCS) puede variar de 0,80:1,0 a 1,1:1,0, o de 0,85:1,0 a 1,0:1,0, o de 0,90: 1,0 a 1,0:1,0, o de 0,90: 1,0 a 0,95: 1,0 o de 0,95: 1,0 a 1,0:1,0.

Se cree que las propiedades inusuales de absorción de energía y la transparencia de los poliuretanos de la presente invención pueden no sólo depender de los ingredientes y proporciones del uretano, sino que además pueden depender del método de preparación. Más particularmente, se cree que la presencia de segmentos de bloque regulares de poliuretano puede afectar negativamente la transparencia del poliuretano y las propiedades de absorción de energía y, en consecuencia, se cree que los segmentos aleatorios dentro del polímero pueden proporcionar resultados óptimos. En consecuencia, si el uretano contiene segmentos de bloque regulares o aleatorios depende de los reactivos particulares y de su reactividad relativa, así como también de las condiciones de reacción. En términos generales, el poliisocianato será más reactivo con un diol o poliol de bajo peso molecular, por ejemplo, 1,4-butanodiol, que con un poliol polimérico y, por tanto, en algunas modalidades no limitantes, es conveniente inhibir la reacción preferencial entre el diol o poliol de bajo peso molecular y el poliisocianato tal como al añadir rápidamente el poliisocianato a una mezcla íntima del diol o poliol de bajo peso molecular y poliol polimérico con agitación vigorosa, tal como a una temperatura de al menos 75 °C cuando no se emplea ningún catalizador, y luego, después de mezclar, se mantiene a una temperatura de reacción de al menos 100 °C o 110 °C después de que haya disminuido la exotermia. Cuando se emplea un catalizador, la temperatura de mezcla inicial puede ser menor, tal como 60 °C, de manera que la exotermia no lleve la temperatura de la mezcla sustancialmente por encima de la temperatura de reacción deseada. En la medida que los poliuretanos son térmicamente estables, sin embargo, las temperaturas de reacción pueden llegar tan alto como 200 °C y tan bajas como 60 °C, y en algunas modalidades no limitantes, varían de 75 °C a 130 °C cuando se emplea un catalizador, o varían de 80 °C a 100 °C. Cuando no se emplea ningún catalizador, en algunas modalidades no limitantes la temperatura de reacción puede variar de 130 °C a 150 °C.

Además, es conveniente, después de mezclar, 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 vuelva turbio debido a la separación de fases. Por ejemplo, algunas mezclas pueden volverse turbias en menos de media hora a menos de 80 °C sin catalizador. Por lo tanto, puede ser conveniente, ya sea, el uso de un catalizador o introducir los reactivos 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 mezclador de cizallamiento de alta velocidad, de manera que el polímero no se vuelva turbio. Los catalizadores adecuados pueden seleccionarse de aquellos conocidos en la técnica. En algunas modalidades no limitantes, la desgasificación puede tener lugar antes o después de la adición del catalizador.

En algunas modalidades no limitantes, puede usarse en la presente invención, un catalizador formador de uretano para mejorar la reacción de los materiales formadores de poliuretano. Los catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen aquellos catalizadores que son útiles para la formación de uretano mediante la reacción de los materiales que contienen NCO y OH, y que tienen poca tendencia a acelerar reacciones secundarias que conducen a la formación de alofonato 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 describió en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta Edición, 1992, Volumen A21, págs. 673 a 674.

En algunas modalidades no limitantes, el catalizador puede ser una sal estannosa de un ácido orgánico, tal como octoato estannoso o ácido butilestannico. Otros ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de amina terciaria, sales de amonio terciario, catalizadores de estaño, fosfinas o sus mezclas. En algunas modalidades no limitantes, los catalizadores pueden ser dimetilciclohexilamina, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, mercaptida 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 zinc, acetilacetato férrico y sus mezclas. La cantidad de catalizador usada puede variar en dependencia de la cantidad de componentes, por ejemplo 10 ppm a 600 ppm.

En modalidades alternativas no limitantes, pueden incluirse diversos aditivos en las composiciones que comprenden el poliuretano o los poliuretanos de la presente invención. Tales aditivos incluyen estabilizadores para la luz, estabilizadores térmicos, antioxidantes, colorantes, retardantes de fuego, absorbentes de luz ultravioleta, estabilizadores para la luz tales como estabilizadores de luz de amina impedida, agentes desmoldeantes, colorantes estáticos (no fotocrómicos), agentes fluorescentes, pigmentos, surfactantes, aditivos flexibilizantes, tales como pero no se limitan a benzoatos de fenol alcoxilados y dibenzoatos de poli(alquilenglicol), y sus mezclas. Los ejemplos no limitantes de aditivos antiamarilleo incluyen 3-metil-2-butenol, organopirocarbonatos y fosfito de trifenilo (Registro CAS núm. 101-02-0). Los ejemplos de antioxidantes útiles incluyen IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, e IRGANOX MD 1024, cada uno de ellos disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals de Tarrytown, Nueva York. Los ejemplos de absorbentes de UV útiles incluyen CYASORB UV 5411, TINUVIN 130 y TINUVIN 328, disponibles comercialmente en Ciba Specialty Chemicals, y SANDOVAR 3206, disponible comercialmente en Clariant Corp. de Charlotte, Carolina del Norte. Los ejemplos de estabilizadores de luz de amina impedida útiles incluyen SANDOVAR 3056 disponible comercialmente en Clariant Corp. de Charlotte, Carolina del Norte. Los ejemplos de surfactantes útiles incluyen BYK 306 disponible comercialmente en BYK Chemie de Wesel, Alemania.

Tales aditivos pueden estar presentes en una cantidad de manera que el aditivo constituya menos de 30 por ciento en peso, o menos de 15 por ciento en peso, o menos de 5 por ciento en peso, o menos de 3 por ciento en peso, en base al peso total del polímero. En algunas modalidades no limitantes, los aditivos opcionales mencionados anteriormente pueden premezclarse con el poliisocianato o los poliisocianatos o prepolímero con isocianato funcional. En otras modalidades no limitantes, los aditivos opcionales pueden premezclarse con el poliol o los polioles o prepolímero de uretano.

Poli(ureauretanos)

Los poli(ureauretanos) pueden prepararse a partir de cualquiera de los poliuretanos anteriores que incluyen 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 grupos isocianato para formar enlaces o unidades de urea dentro de la matriz de poliuretano. Las cantidades adecuadas de agentes de curado de amina y las condiciones de reacción se discuten en detalle anteriormente.

Opcionalmente, los componentes comprenden además 0,01 a 0,5 equivalentes, o 0,01 a 0,1 equivalentes, de agua en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato. El agua puede hacerse reaccionar con el prepolímero con isocianato funcional y/o incluirse en la reacción del prepolímero con isocianato funcional y el poliol (b), según se desee, para formar un poli(ureauretano). La síntesis de la reacción puede ser como se describió anteriormente con respecto a la síntesis B de poli(ureauretano).

Síntesis B de poli(ureauretano)

Como se muestra generalmente en la Síntesis B de poli(ureauretano) más abajo, en otras modalidades no limitantes pueden formarse enlaces o unidades de urea dentro de la matriz de poliuretano en la extensión deseada al hacer reaccionar poliisocianatos y una porción del poliol o los polioles para formar al menos un prepolímero de uretano con isocianato funcional, y luego al hacer reaccionar el prepolímero de uretano con isocianato funcional con agua. Como se muestra en la Etapa 1 del esquema de reacción de la Síntesis B de poli(ureauretano) más abajo, una porción de los polioles y/o dioles puede hacerse reaccionar con poliisocianato(s) para formar al menos un prepolímero de uretano con isocianato funcional. Es conveniente usar un exceso de isocianato para asegurar una conversión esencialmente completa de los grupos hidroxilo en grupos uretano.

El isocianato que se muestra en la Etapa 1 es un diisocianato en que R es cualquier grupo de enlace, tal como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc., como se describió en detalle anteriormente. Sin embargo, un experto en la técnica entendería que el isocianato puede tener uno o más, dos o más, tres o más o un número mayor de grupos isocianato funcionales, según se desee. Los ejemplos de isocianatos adecuados pueden ser cualquiera de los poliisocianatos discutidos anteriormente. En algunas modalidades no limitantes, el poliisocianato es uno o más poliisocianatos alifáticos. En algunas modalidades no limitantes, el poliisocianato es 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo) (tal como DESMODUR W).

El polioli que se muestra en la Etapa 1 es uno o más polioles de policarbonato. Opcionalmente, pueden usarse uno o más catalizadores tales como los descritos anteriormente para facilitar la reacción. El poliisocianato puede hacerse reaccionar con el polioli para formar el prepolímero de uretano con isocianato funcional al cargar los reactivos en un recipiente y al añadir 10 ppm o más de catalizador, tal como un catalizador de estaño, bismuto o zirconio. En algunas modalidades no limitantes, después de mezclar, 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, antes de la desgasificación y curado, como se describió en la presente descripción. La mezcla puede calentarse a una temperatura de 100 °C o 110 °C durante 2 a 4 horas hasta que reaccione toda la funcionalidad hidroxilo. La espectroscopia FTIR puede usarse para determinar la extensión de la reacción.

Pueden formarse enlaces o unidades de urea dentro de la matriz de poliuretano en la extensión deseada al hacer reaccionar grupos isocianato funcionales del prepolímero de uretano con isocianato funcional con agua. Como se muestra en la Etapa 2 del esquema de reacción de la Síntesis B de poli(ureauretano) más abajo, los grupos isocianato funcionales se convierten en grupos funcionales carbamato mediante la reacción con agua. En algunas modalidades no limitantes, la relación equivalente de NCO: agua varía de 1:0,05 a 1:0,7, o 1:0,05 a 1:0,5, o 1:0,05 a 1:0,3.

La eliminación del dióxido de carbono facilita la conversión de los grupos carbamato en grupos amina. Es conveniente un exceso de isocianato para asegurar un consumo esencialmente completo del agua. Además, es conveniente eliminar esencialmente todo el dióxido de carbono generado para facilitar la conversión en grupos amina. Para evitar la eliminación de agua al vacío, la reacción puede iniciarse a una temperatura de 25 °C, luego elevarse a una temperatura de 60 °C mientras se aplica vacío para eliminar el dióxido de carbono. Después del cese de la formación de dióxido de carbono, la temperatura de reacción puede aumentarse a 100 °C o 110 °C durante 2 a 4 horas.

Como se discutió anteriormente, determinados agentes de curado de aminas (tales como agentes de curado de aminas alifáticas) son altamente reactivos y poco prácticos de usar bajo condiciones normales de producción. Mediante la formación de la amina in situ como se discutió anteriormente y se muestra en la Etapa 2, pueden generarse aminas in situ que normalmente no son prácticas de usar bajo condiciones normales de producción sin la formación de productos secundarios inconvenientes. Además, la velocidad de reacción puede regularse más fácilmente. Esta reacción puede usarse para cualquier tipo de poliisocianato descrito anteriormente, pero es especialmente útil para convertir poliisocianatos alifáticos en aminas como se describió anteriormente.

Como se muestra en la Etapa 3 más abajo, la amina formada in situ reacciona con otro isocianato para formar un grupo urea. El uso de un exceso de poliisocianato permite la formación de un prepolímero de ureauretano con isocianato funcional. El prepolímero de ureauretano con isocianato funcional puede prepararse al hacer reaccionar un exceso estequiométrico del poliisocianato con la amina bajo condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura que varía de 25 °C y 150 °C o 110 °C hasta que se complete sustancialmente la reacción entre los grupos isocianato y los grupos amina. El poliisocianato y los componentes amina reaccionan adecuadamente en proporciones tales que la relación entre el número de grupos isocianato y el número de grupos amina está en el intervalo de 1:0,05 a 1:0,7, o dentro del intervalo de 1:0,05 a 1:0,3.

Como se muestra en la Etapa 4 del esquema de reacción de la Síntesis B de poli(ureauretano) más abajo, el prepolímero de ureauretano con isocianato funcional puede hacerse reaccionar con otra porción de polioli para formar los poli(ureauretanos) de la presente invención. El polioli que se muestra en la Etapa 4 puede ser un diol, triol o un material superior con hidroxilo funcional como se describió anteriormente en que R es cualquier grupo de enlace, tal como alifático, cicloalifático, aromático, heterociclo, etc. como se describió en detalle anteriormente con respecto a los polioles. Los ejemplos de polioles adecuados pueden ser cualquiera de los polioles discutidos anteriormente. En algunas modalidades no limitantes, el polioli puede ser trimetilolpropano y butanodiol y/o pentanodiol. Las cantidades adecuadas de polioles para reaccionar con el prepolímero de ureauretano con isocianato funcional como poliisocianato se discuten en detalle anteriormente.

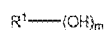
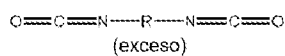
El prepolímero de ureauretano con isocianato funcional puede hacerse reaccionar con la otra porción de polioli bajo condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura que varía de 120 °C a 160 °C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo esté sustancialmente completa. En algunas modalidades no limitantes, después de mezclar, 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, antes de la desgasificación y curado, como se describió en la presente descripción. El prepolímero de uretano con isocianato funcional y los componentes de polioli o polioles y/o diol o dioles se hacen reaccionar adecuadamente en proporciones tales que la relación entre el número de grupos isocianato y el número de grupos hidroxilo esté en el intervalo de 1,05:1 a 1:1. En el poli(ureauretano) del grupo K, puede variar de 1 a 500 o más, o 1 a 200.

La temperatura de curado depende de la temperatura de transición vítrea del polímero final. En algunas modalidades, para un curado completo, la temperatura de curado debe ser mayor que la temperatura de transición vítrea. Por ejemplo, la temperatura de curado puede variar de 140 °C a 180 °C o 143 °C a 180 °C.

Síntesis B de poli(ureauretano)

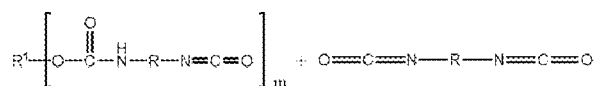
Etapa 1

5



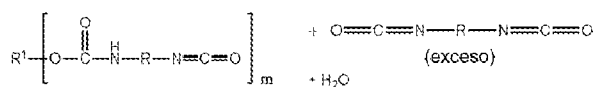
↓ catalizador

10

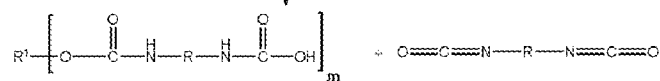


15

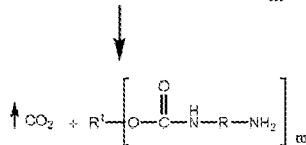
Etapa 2



20

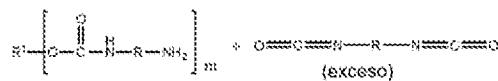


25

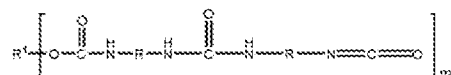


30

Etapa 3

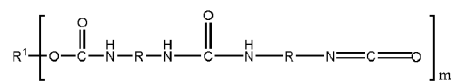


35



40

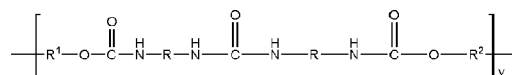
Etapa 4



45



50



55

En algunas modalidades no limitantes, la presente invención proporciona materiales de poliuretano que comprenden una primera porción de partículas cristalinas de poliuretano que tienen autoorientación y se enlazan entre sí para fijar su orientación a lo largo de una primera dirección cristalográfica y una segunda porción de partículas cristalinas de poliuretano que tienen autoorientación y se enlazan entre sí para fijar su orientación a lo largo de una segunda dirección cristalográfica, la primera dirección cristalográfica es diferente de la segunda dirección cristalográfica, en donde dichas partículas cristalinas comprenden al menos 30 % del volumen total del material de poliuretano.

60

Las partículas interactúan entre sí o con la superficie de un sustrato para alinear sus ejes cristalográficos en una, dos o tres dimensiones. Como se usa en la presente descripción, "alineado" o "alineado" con respecto a las partículas cristalinas significa que las partículas de esa porción cristalina están dispuestas en una disposición de posición y orientación generalmente fijas. El grado de alineación preferido dependerá de la aplicación prevista para el material.

65

Para propósitos de alineación, es conveniente que las partículas tengan formas uniformes con superficies planas dominantes en una orientación adecuada, tal como perpendicular o paralela a, con respecto a la dirección de alineación deseada.

5 En algunas modalidades no limitantes, la primera porción de las partículas cristalinas se alinea en dos dimensiones. En algunas modalidades no limitantes, la primera porción de las partículas cristalinas se alinea en tres dimensiones. En algunas modalidades, las partículas cristalinas se alinean a lo largo de una distancia que varía de 1 nm a 50 nm en cualquier dirección.

10 En algunas modalidades no limitantes, la segunda porción de las partículas cristalinas se alinea en dos dimensiones. En algunas modalidades no limitantes, la segunda porción de las partículas cristalinas se alinea en tres dimensiones.

Las partículas cristalinas de la presente invención tienen al menos morfologías "autoalineantes". Como se usa en la presente descripción, las morfologías "autoalineantes" incluyen cualquier partícula que sea capaz de autoorganizarse para formar una estructura policristalina en donde las partículas individuales se alinean a lo largo de al menos una dirección cristalográfica en áreas de mayor densidad y orden, por ejemplo, similares a las laminillas. Los ejemplos de morfologías de partículas cristalinas con morfologías autoalineantes incluyen partículas cúbicas, plaquetas hexagonales, fibras hexagonales, plaquetas rectangulares, partículas rectangulares, plaquetas triangulares, plaquetas cuadradas, tetraédricas, cúbicas, octaédricas y sus mezclas.

20 Las morfologías de autoalineación pueden establecer una orientación que podría ser de hasta 10 grados de la dirección de alineación deseada y aun así capturar suficientemente las propiedades deseadas. Por lo tanto, las partículas que tienen tales morfologías incluyen partículas que esencialmente tienen la morfología deseada. Por ejemplo, para partículas que son cubos, no es necesario que las partículas sean cubos perfectos. No es necesario que los ejes formen ángulos perfectos de 90 grados, ni sean exactamente iguales en longitud. Además, pueden cortarse las esquinas de las partículas. Además, "cubo" o "cúbico" pretende referirse a la morfología, y no pretende limitar las partículas a sistemas cristalinos cúbicos. En cambio, también pueden emplearse como cubos, partículas monocristalinas que tienen una estructura cristalina ortorrómbica, tetragonal o romboédrica, si poseen la morfología cúbica definida. En otras palabras, cualquier partícula monocristalina esencialmente ortogonal en que las caras sean esencialmente cuadradas, esencialmente rectangulares, o ambas, que posean una morfología esencialmente cúbica, se consideran cubos para los propósitos de la presente invención.

30 Las partículas cristalinas pueden alinearse en estructuras monolíticas que consiste en una sola capa de cristales o de múltiples capas de cristales. La capa o capas son generalmente planas, aunque las capas pueden conformarse a superficies curvas o geometrías complejas en dependencia de la forma del material del sustrato de soporte durante la formación y el curado del poliuretano.

40 Los materiales policristalinos de la presente invención se preparan al empaquetar y alinear una pluralidad de partículas monocristalinas en una matriz alineada para lograr una disposición unidimensional, bidimensional y tridimensional. En algunas modalidades no limitantes, las partículas pueden autoensamblarse en disposiciones tras el envejecimiento o el tratamiento térmico. En algunas modalidades no limitantes, para obtener un nivel de difusión en estado sólido suficiente para unir partículas adyacentes, se requiere una temperatura por encima de aproximadamente la mitad de la temperatura de fusión, que generalmente está en el intervalo de 35 °C a 100 °C. El intervalo de temperatura seleccionado dependerá del material que se enlaza, pero puede determinarse fácilmente por los expertos en la técnica sin excesiva experimentación dentro del intervalo definido. Las etapas de preparación pueden repetirse para formar un material policristalino que tiene múltiples capas de partículas alineadas. El material resultante es esencialmente un objeto tridimensional con una alineación una, dos, o tres dimensiones de partículas monocristalinas en su interior.

50 En algunas modalidades no limitantes, el material de poliuretano comprende un aglomerado monolítico de la primera porción de las partículas cristalinas con límites de grano de ángulo bajo entre ellas enlazadas entre sí mediante una fase polimérica.

55 En algunas modalidades no limitantes, el material de poliuretano comprende un aglomerado monolítico de la segunda porción de las partículas cristalinas con límites de grano de ángulo bajo entre ellas enlazadas entre sí mediante una fase polimérica.

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

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

65 En algunas modalidades no limitantes, el grosor de la primera porción de partículas cristalinas es menor de 50 nanómetros. En algunas modalidades no limitantes, el grosor de la segunda porción de partículas cristalinas es

menor de 50 nanómetros. La longitud y el ancho, respectivamente, de la primera porción pueden variar, por ejemplo, 4 nm por 8 nm.

5 En algunas modalidades no limitantes, el grosor de la primera porción de partículas cristalinas puede variar de 10 nanómetros a 100 nanómetros. En algunas modalidades no limitantes, el grosor de la segunda porción de partículas cristalinas puede variar de 4 nanómetros a 50 nanómetros. La longitud y el ancho, respectivamente, de la segunda porción pueden variar, por ejemplo, 4 nm por 8 nm.

10 En algunas modalidades no limitantes, las partículas cristalinas comprenden al menos 30 % del volumen total del material. En otras modalidades no limitantes, las partículas cristalinas comprenden al menos 40 %, o al menos 50 %, o al menos 60 %, o al menos 70 %, o al menos 80 %, o al menos 90 % del volumen total del material. El porcentaje de partículas cristalinas puede determinarse mediante el uso de DSC. Por ejemplo, un artículo preparado a partir de la Formulación 2 como se describió más abajo, al envejecer en condiciones ambientales (25 °C) durante 7 meses tenía una cristalinidad de 43 % en volumen.

15 En algunas modalidades no limitantes, la resistencia al impacto de los poliuretanos y poli(ureauretanos) de acuerdo con la presente invención puede mejorarse mediante envejecimiento o tratamiento térmico.

20 En algunas modalidades no limitantes, el material de poliuretano puede envejecerse durante al menos 3 días o al menos 2 semanas después de su formación. En algunas modalidades no limitantes, el material de poliuretano puede envejecerse durante al menos 2 meses después de su formación. En algunas modalidades no limitantes, el material de poliuretano ha sido envejecido durante al menos 7 meses después de su formación.

25 En algunas modalidades no limitantes, después de mezclar, 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, antes de la desgasificación y curado, como se discute en la presente descripción. En algunas modalidades no limitantes, el material de poliuretano se ha calentado a una temperatura de 90 °C a 150 °C o de 93 °C (200 °F) a 143 °C (290 °F) durante 1 a 24 horas después de la formación. En algunas modalidades no limitantes, el poliuretano se calienta a una temperatura suficiente para inducir la movilidad de los límites de los granos, de manera que las partículas crezcan hasta que el impacto de los límites de los granos cristalinos adyacentes evita un mayor crecimiento. El resultado neto es una microestructura policristalina, cuyos granos para todos los propósitos prácticos, se alinean en dos o tres dimensiones de manera que funcione similar a un monocristal con respecto a alguna propiedad deseada.

35 La resistencia al impacto o flexibilidad pueden medirse mediante el uso de una variedad de métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. La flexibilidad de los materiales puede medirse mediante la prueba de impacto Gardner mediante el uso de un probador de impacto variable Gardner de acuerdo con la norma ASTM-D 5420-04, las cuales consisten en un tubo de aluminio de 101,6 cm (40 pulgadas) en que se deja caer un peso de 17,6 o 35,2 kg (8 o 16 libras) de diversas alturas sobre un dardo metálico que descansa sobre el sustrato que se prueba (tamaño de la muestra: 5,1 cm por 5,1 cm por 0,3 cm (2 pulgadas por 2 pulgadas por 1/8 de pulgada)). En una modalidad no limitante, la resistencia al impacto resulta de la prueba de impacto Gardner de al menos 7,3 Joules (65 pulg-lb) o de 7,3 Joules (65 pulg-lb) a 72 Joules (640 pulg-lb).

40 En otra modalidad, la resistencia al impacto puede medirse mediante el uso de Test Dynatup de acuerdo con la norma ASTM-D 3763-02, las cuales consisten en una prueba de alta velocidad con una celda de carga que mide la absorción total de energía en los primeros microsegundos del impacto. La resistencia al impacto puede medirse en Joules. En una modalidad no limitativa, el sustrato puede tener una resistencia al impacto de al menos 35 Joules o de 35 a 105 Joules.

50 En algunas modalidades no limitantes, la presente invención proporciona composiciones de recubrimiento en polvo de poliuretano. Las composiciones de recubrimiento en polvo pueden prepararse a partir de cualquiera de los poliuretanos o poli(ureauretanos) discutidos en detalle en la presente descripción.

55 Las composiciones de recubrimiento en polvo curables útiles en la presente invención típicamente se preparan al mezclar primero el polímero en seco, por ejemplo, polímero de poliuretano o poli(ureauretano), el agente de reticulación (si está presente), las partículas y aditivos, tales como agentes desgasificantes, agentes de control de flujo y catalizadores, en un mezclador, por ejemplo, un mezclador de cuchillas Henshel. El mezclador se opera durante un período de tiempo suficiente para resultar en una mezcla seca homogénea de los materiales cargados en el mismo. Luego, la mezcla seca homogénea, se funde al mezclar en un extrusor, por ejemplo, un extrusor cogiratorio de doble husillo, que opera dentro de un intervalo de temperatura suficiente para fundir, pero no gelificar los componentes.

60 Opcionalmente, las composiciones de recubrimiento en polvo curables de la presente invención pueden fundirse al mezclar en dos o más etapas. Por ejemplo, se prepara una primera mezcla fundida en ausencia de un catalizador de curado. Se prepara una segunda mezcla fundida a una temperatura menor, a partir de una mezcla seca de la primera mezcla fundida y el catalizador de curado. La composición de recubrimiento en polvo curable, mezclada en estado fundido, puede molerse típicamente a un tamaño promedio de partícula de, por ejemplo, de 15 a 30 micras.

Alternativamente, las composiciones de recubrimiento en polvo de la presente invención pueden prepararse al mezclar y extruir los ingredientes como se describió anteriormente, pero sin las partículas. Las partículas pueden añadirse como un aditivo posterior a la formulación simplemente al mezclar las partículas en la composición de recubrimiento en polvo molida, tal como al mezclar mediante el uso de un mezclador Henschel. En algunas modalidades no limitantes, la composición de recubrimiento en polvo se suspende en un medio líquido, tal como agua, que puede aplicarse por pulverización.

En algunas modalidades no limitantes, las composiciones de poliuretano de la presente invención pueden comprender además uno o más tipos de materiales de refuerzo. Estos materiales de refuerzo pueden estar presentes en cualquier forma física deseada, por ejemplo, como partículas, que incluye, pero no se limita a nanopartículas, aglomerados, fibras, fibras cortadas, esteras, etc.

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

Como se usa en la presente descripción, el término "material inorgánico polimérico" significa un material polimérico que tiene una unidad de repetición de la cadena principal en base a un elemento o elementos distintos del carbono. Véase James Mark y otros, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992) en la página 5. Además, como se usa en la presente descripción, el término "materiales orgánicos poliméricos" significa materiales poliméricos sintéticos, materiales poliméricos semisintéticos y materiales poliméricos naturales, todos los cuales tienen una unidad de repetición de la cadena principal en base al carbono.

Un "material orgánico", como se usa en la presente descripción, significa compuestos que contienen carbono en donde el carbono se enlaza típicamente a sí mismo y al hidrógeno, y a menudo también a otros elementos, y se excluye compuestos binarios tales como los óxidos de carbono, los carburos, disulfuro de carbono, etc.; tales compuestos ternarios como los cianuros metálicos, los carbonilos metálicos, fosgenos, sulfuro de carbonilo, etc.; y los compuestos iónicos que contienen carbono tales como carbonatos metálicos, por ejemplo, carbonato de calcio y carbonato de sodio. Véase R. Lewis, Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, (12ma Edición 1993) en las páginas 761-762, y M. Silberberg, *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change* (1996) en la página 586.

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

Como se usa en la presente descripción, el término "material compuesto" significa una combinación de dos o más materiales diferentes. Por ejemplo, una partícula compuesta puede formarse a partir de un material principal que se recubre, reviste o encapsula con uno o más materiales secundarios para formar una partícula compuesta que tiene una superficie más blanda. En algunas modalidades no limitantes, las partículas formadas a partir de materiales compuestos pueden formarse a partir por un material principal que se recubre, reviste o encapsula con una forma diferente del material principal. Para más información sobre partículas útiles en la presente invención, véase G. Wypych, *Handbook of Fillers*, 2da Edición. (1999) en las páginas 15-202.

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

En algunas modalidades no limitantes, los materiales de refuerzo pueden comprender un núcleo de un único óxido inorgánico tal como sílice en forma coloidal, pirógena, o amorfa, alúmina o alúmina coloidal, dióxido de titanio, óxido de cesio, óxido de itrio, itria coloidal, zirconia, por ejemplo, zirconia coloidal o amorfa, y mezclas de cualquiera de los

anteriores; o un óxido inorgánico de un tipo sobre el que se deposita un óxido orgánico de otro tipo. En algunas modalidades no limitantes, los materiales de refuerzo no deberían interferir seriamente con las propiedades ópticas de la composición curada. Como se usa en la presente, "transparente" significa que el recubrimiento curado tiene un índice de opacidad de BYK de menos de 50 como se mide mediante el uso de un instrumento brillo-opacidad de BYK.

La composición puede comprender precursores adecuados para formar partículas de sílice in situ mediante un proceso sol-gel. La composición de acuerdo con la presente invención puede comprender alcoxi silanos que pueden hidrolizarse para formar partículas de sílice in situ. Por ejemplo, el ortosilicato de tetraetilo puede hidrolizarse con un ácido tal como ácido clorhídrico y condensarse para formar partículas de sílice. Otras partículas útiles incluyen sílices de superficie modificada tales como las que se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,853,809 en la columna 6, línea 51 a la columna 8, línea 43.

En la presente invención pueden usarse soles, tales como organosoles, de partículas de refuerzo. Estos soles pueden ser de una amplia variedad de sílices coloidales de partículas pequeñas que tienen un tamaño promedio de partícula en intervalos tales como los que se describen más abajo. Las sílices coloidales pueden modificarse en la superficie durante o después de que se formen inicialmente las partículas. Estas sílices modificadas en la superficie pueden contener sobre su superficie porciones que contienen carbono enlazados químicamente, así como también tales grupos como grupos SiO₂ anhidros y grupos SiOH, diversos grupos iónicos físicamente asociados o enlazados químicamente dentro de la superficie de la sílice, grupos orgánicos adsorbidos, o combinaciones de cualquiera de los anteriores, en dependencia de las características de la sílice particular deseada. Tales sílices de superficie modificada se describen en detalle en la patente de Estados Unidos núm. 4,680,204. Tales sílices coloidales de partículas pequeñas están fácilmente disponibles, son esencialmente incoloras y tienen índices de refracción que permiten su inclusión en composiciones que, sin pigmentos o componentes adicionales conocidos en la técnica para colorear y/o disminuir la transparencia de tales composiciones, resultan en composiciones o recubrimientos incoloras y transparentes.

Otros ejemplos no limitantes adecuados de materiales de refuerzo incluyen sílices coloidales, tales como aquellas disponibles comercialmente en Nissan Chemical Company bajo la marca ORGANOSILICASOLS™ tales como ORGANOSILICASOL™ MT-ST, y de Clariant Corporation como HIGHLINK™; alúminas coloidales, tales como aquellas disponibles comercialmente en Nalco Chemical bajo la marca NALCO 8676®; y zirconias coloidales, tales como aquellas disponibles comercialmente en Nissan Chemical Company bajo la marca HIT-32M®.

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

Los materiales de refuerzo nanoestructurales pueden incorporarse a la matriz de un polímero al dispersar nanoestructuras prefabricadas, tales como por ejemplo nanoarcillas, en la solución de polímero. Alternativa o adicionalmente, pueden incorporarse materiales de refuerzo nanoestructurales en la matriz polimérica al formar las nanoestructuras in situ. Por ejemplo, los materiales de refuerzo nanoestructurales pueden formarse in situ al mezclar una solución precursora del poliuretano o poli(ureauretano) con un precursor de las nanoestructuras para formar una mezcla, que forma nanoestructuras en la matriz del polímero a partir del precursor de las nanoestructuras, y formar un polímero a partir de la solución precursora del polímero.

Como se usa en la presente descripción, la frase "solución precursora para el poliuretano o poli(ureauretano)" se refiere a cualquier material que pueda usarse como material de partida para formar el poliuretano o poli(ureauretano), como se discutió anteriormente.

Como se usa en la presente descripción, la frase "precursor de las nanoestructuras" se refiere a cualquier material que pueda usarse como material de partida para formar las nanoestructuras.

En algunas modalidades no limitantes de la invención, se añade a la mezcla un solvente tal como agua, etanol, isopropanol, butanol, etc.

Las nanoestructuras se forman mientras la viscosidad del polímero es baja de manera que las nanoestructuras puedan incorporarse a la matriz del polímero. La formación de las nanoestructuras puede iniciarse mediante el uso de diversas técnicas. En una modalidad no limitante de la invención, las nanoestructuras se forman al ajustar el pH de la mezcla. Puede usarse un ácido o una base, tal como amoníaco, para ajustar el pH de la solución. En dependencia de la solución precursora exacta del polímero y del precursor exacto de las nanoestructuras, existe un intervalo de pH óptimo en que se formarán las nanoestructuras. Un experto en la técnica sabría cuál es el intervalo de pH óptimo en base a ambos precursores.

En otra modalidad no limitante, la mezcla puede calentarse para iniciar la formación de las nanopartículas. La mezcla puede calentarse a cualquier temperatura proporcionada, la mezcla no se caliente a una temperatura por

encima de aquella a la que se descompondría la solución precursora. Por ejemplo, una solución precursora que comprende poliuretano o poli(ureauretano) no puede calentarse por encima de 200 °C porque esa es la temperatura a la que el poliuretano o poli(ureauretano) comienza a descomponerse. De manera similar al intervalo de pH, el intervalo de temperatura óptimo en que se formarán las partículas en dependencia de la solución precursora exacta del poliuretano o poliureauretano y del precursor exacto de las nanoestructuras. Un experto en la técnica sabría cuál es el intervalo de temperatura óptimo en base a ambos precursores. Generalmente, cuanto mayor sea la temperatura a la que se calienta la mezcla y/o cuanto más tiempo se caliente la mezcla, mayor será el tamaño de las nanoestructuras que se formarán.

En aún otra modalidad no limitante de la invención, la formación de nanoestructuras se logra al calentar la mezcla después de ajustar el pH de la mezcla. En una modalidad adicional no limitante de la invención, la formación de nanoestructuras se logra al calentar la mezcla y luego, ajustar el pH de la mezcla.

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

Las nanoestructuras formadas son especies cargadas. Si el pH de la solución se ajustó para provocar la formación de las nanoestructuras, la carga es un resultado del ajuste del pH. Si no se realizó ningún ajuste del pH durante la etapa de formación de la nanoestructura, puede añadirse a la solución un estabilizador polimérico tal como, pero no se limitan a, polimetacrilato de sodio en agua y polimetacrilato de amonio en agua, ambos disponibles comercialmente como Darvan® 7 y como Darvan® C, respectivamente, de R.T. Vanderbilt Company, Inc. en Norwalk, CT, para crear la carga.

La tercera etapa implica formar el poliuretano o poli(ureauretano) a partir de una mezcla que incluye la solución precursora del poliuretano o poli(ureauretano). La formación del poliuretano o poli(ureauretano) puede iniciarse mediante el uso de diversas técnicas (como se discutió en detalle anteriormente) en base a la solución precursora del poliuretano o poli(ureauretano) y el precursor de las nanoestructuras.

En otra modalidad de la presente invención, se conmutan las etapas segunda y tercera descritas anteriormente.

El método para fabricar polímeros que tienen nanoestructuras incorporadas en la matriz del polímero de acuerdo con la presente invención se denomina proceso "in situ". Esto significa que las nanoestructuras se forman durante el mismo proceso que produce el polímero, en opuesto a las nanoestructuras preformadas se dispersen en una solución de polímero.

Durante algunos métodos de la presente invención, pueden formarse iones (cationes y/o aniones) en la mezcla. Los iones formados y otras variables del proceso, tales como la presión del sistema en que se mantiene la mezcla, pueden afectar el polímero final. Por ejemplo, la cantidad de formación de nanoestructuras y la morfología de las nanoestructuras variarán en dependencia de los tipos y la cantidad de iones presentes en la solución.

En la matriz polimérica, las nanoestructuras típicamente se acercan continuamente entre sí y colisionan porque poseen energía cinética. Bajo circunstancias normales, algunas de las nanoestructuras se enlazarían juntas y aglomerarían debido a diversas fuerzas, tales como las fuerzas de Van der Waals. Como se discutió anteriormente, la aglomeración no es conveniente porque las nanoestructuras pueden convertirse efectivamente en partículas de tamaño regular y se reduce el efecto deseado de incorporar las nanoestructuras.

Sin embargo, los métodos descritos anteriormente pueden producir polímeros que tienen nanoestructuras en la matriz del polímero que no se aglomeran hasta la extensión de comprometer el rendimiento del polímero, por ejemplo, para mejorar la estabilidad térmica del polímero y/o disminuir la actividad química del polímero. Las nanoestructuras no se aglomeran porque se estabilizan. La estabilización puede producirse mediante estabilización electrostática y/o estabilización estérica.

Debido a que las nanoestructuras de la matriz polimérica son especies cargadas de manera similar, se repelen entre sí. Esto evita que las nanoestructuras se acerquen tanto que se aglomeren. Este fenómeno se denomina como estabilización electrostática.

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

La concentración de las nanoestructuras en la matriz polimérica puede variar de 0,1 % a 90 %, por ejemplo, de 3 % a 85 % o de 15 % a 80 % en base al volumen total. Las nanoestructuras en la matriz polimérica pueden tener las siguientes formas: esférica, cúbica poliédrica, triangular, pentagonal, en forma de diamante, en forma de aguja, en forma de varilla, en forma de disco, etc. Las nanoestructuras en la matriz polimérica pueden tener una relación de aspecto de 1:1 a 1: 1000, por ejemplo 1: 1 a 1:100.

Los ejemplos no limitantes de materiales nanoestructurales adecuados incluyen titanía, alúmina, óxido de indio y estaño (ITO), óxido de antimonio y estaño (ATO), tricloruro de monobutilestaño, acetato de indio, y nanoestructuras de tricloruro de antimonio que se incorporan en la matriz polimérica. Los precursores adecuados para nanoestructuras de titanía incluyen, pero no se limitan a, isopropóxido de titanio, cloruro de titanio (IV) y titaniloxalato de potasio. Los precursores adecuados para nanoestructuras de alúmina incluyen, pero no se limitan a, isopropóxido de aluminio, tri-terc-butóxido de aluminio, tri-sec-butóxido de aluminio, trietóxido de aluminio, y pentanodionato de aluminio. Los precursores adecuados para nanoestructuras de zirconia incluyen, pero no se limitan a, isopropóxido de zirconio, terc-butóxido de zirconio, butóxido de zirconio, etóxido de zirconio, 2,4-pentanodionato de zirconio, y trifluoropentanodionato de zirconio.

En la primera etapa, se mezcla una solución precursora de poliuretano o poliureauretano con un precursor de las nanoestructuras.

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

En la tercera etapa, la solución precursora del polímero se convierte en el polímero, como se discutió anteriormente para formar el poliuretano y el poli(ureauretano).

En una modalidad no limitante de la invención, el polímero reforzado final se usa como una capa intermedia en una transparencia de vidrio laminado para aplicaciones automotrices y arquitectónicas. Como es bien conocido en la técnica, puede fabricarse una transparencia de vidrio laminado que interpone una capa intermedia entre al menos dos láminas de vidrio transparente.

En esta modalidad particular de la invención, una transparencia de vidrio laminado para modalidades de aplicaciones automotrices y arquitectónicas, es importante que las nanoestructuras no se aglomeren. Si las nanoestructuras se aglomerasen y alcanzaran de manera efectiva un diámetro mayor que 200 nm, las nanoestructuras dispersarían los rayos de luz visible hasta tal punto que la transmitancia a través de la capa intermedia sería insuficiente para la aplicación. Un polímero con nanoestructuras que tiene un tamaño aceptable para la aplicación puede determinarse mediante el uso de un "valor de turbidez". El valor de turbidez se asocia con el grado en que se evita la transparencia. Cuanto más grandes sean las nanoestructuras presentes en la matriz polimérica, mayor será el valor de turbidez. De acuerdo con la presente invención, el vidrio laminado para aplicaciones automotrices y arquitectónicas tiene un valor de turbidez de menos de o igual a 1 %, por ejemplo, menor que o igual a 0,3 %, o menor que o igual a 0,2 %, como se mide mediante el uso de un Sistema Hazeguard de BYK-Gardner en Columbia, MD.

En la modalidad donde se forma un poliuretano o poli(ureauretano) que tiene nanoestructuras de titanía incorporadas en la matriz polimérica, la primera etapa puede comprender mezclar isopropóxido de titanio con un 1-10 % en peso de solución de H₂O₂ y precursores adecuados de poliuretano o poli(ureauretano) como se discutió anteriormente. El H₂O₂ actúa como iniciador de nanoestructuras de titanía; particularmente, nanoestructuras de titanía en forma de anatasa. Opcionalmente, polímeros tales como monooleato de sorbitán polioxietilenado (20) disponible comercialmente como Tween® 80 de ICI Ltd. (Bridgewater, Nueva Jersey) puede añadirse a la solución para ayudar a estabilizar las nanoestructuras de titanía.

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

En la tercera etapa, la solución precursora del polímero se convierte en poliuretano o poli(ureauretano) como se discutió en detalle anteriormente.

En una modalidad no limitante de la invención, el poliuretano o poli(ureauretano) que tiene nanoestructuras de titanía, alúmina, o zirconia incorporadas en la matriz del polímero, puede usarse como lentes ópticas. Un polímero con nanoestructuras que tiene un tamaño aceptable para aplicaciones de lentes ópticas puede determinarse mediante el uso de un "valor de turbidez". De acuerdo con la presente invención, una lente óptica tiene un valor de

turbidez menor que o igual a 0,5 %, por ejemplo, menor que o igual a 0,2 %, como se mide mediante el uso de un sistema Hazeguard de BYK Gardner.

En otras modalidades no limitantes, el material de refuerzo es un material de refuerzo nanoestructural formado in situ mediante inflado del poliuretano en un solvente que comprende un precursor de las nanoestructuras, y formar nanoestructuras en la matriz del poliuretano a partir del precursor de las nanoestructuras. Los ejemplos no limitantes de solventes adecuados para un inflado suave del polímero incluyen metanol, éter metílico de propilenglicol tal como DOWANOL PM (disponible comercialmente en Dow Chemical Co. de Midland, Michigan), alcohol diacetona, 2-propanol, 1-propanol y acetilpropanol.

Un polímero con nanoestructuras que tiene un tamaño aceptable para la aplicación en ventanas de aeronave puede determinarse mediante el uso de un "valor de turbidez". De acuerdo con la presente invención, una ventana de aeronave laminada tiene un valor de turbidez de menos de o igual a 1 %, por ejemplo, menor que o igual a 0,5 %, como se mide mediante el uso de un sistema Hazeguard de BYK Gardner.

En algunas modalidades no limitantes de la presente invención, los materiales de refuerzo tienen un valor de dureza mayor que el valor de dureza de los materiales que pueden desgastar un recubrimiento polimérico o un sustrato polimérico. Los ejemplos de materiales que pueden desgastar el recubrimiento polimérico o el sustrato polimérico incluyen, pero no se limitan, suciedad, arena, piedras, vidrio, y cepillos de lavado de autos. Los valores de dureza de las partículas y de los materiales que pueden desgastar el recubrimiento polimérico o sustrato polimérico pueden determinarse mediante cualquier método de medición de dureza convencional, tal como dureza Vickers o Brinell, o pueden determinarse de acuerdo con la escala de dureza de Mohs original que indica la resistencia relativa al rayado de la superficie de un material sobre una escala de uno al diez. Los valores de dureza de Mohs de varios ejemplos no limitantes de partículas formadas a partir de materiales inorgánicos adecuados para su uso en la presente invención se dan en la Tabla A más abajo.

TABLA A

Material de partículas Dureza de Mohs (escala original)

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

¹K. Ludema, Friction, Wear, Lubrication, (1996) en la página 27.

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

³R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12ma edición, 1993) en la página 793.

⁴Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12ma edición, 1993) en la página 113.

⁵Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12ma edición, 1993) en la página 784

⁶Handbook of Chemistry and Physics en la página F-22.

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

⁸Friction, Wear, Lubrication en la página 27.

⁹Friction, Wear, Lubrication en la página 27.

¹⁰Friction, Wear, Lubrication en la página 27.

¹¹Friction, Wear, Lubrication en la página 27.

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

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

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

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

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

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

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

¹⁹ R. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry Physics, CRC Press (71sep.primer Edición 1990) en las páginas 4-158

En algunas modalidades no limitantes, el material de refuerzo puede formarse a partir de un material principal que se recubre, reviste o encapsula con uno o más materiales secundarios para formar un material compuesto que tiene una superficie más dura. En otras modalidades no limitantes, las partículas de refuerzo pueden formarse a partir de un material principal que se recubre, reviste o encapsula con una forma diferente del material principal, para formar un material compuesto que tiene una superficie más dura.

En algunos ejemplos no limitantes, las partículas inorgánicas formadas a partir de un material inorgánico tal como carburo de silicio o nitruro de aluminio pueden proporcionarse con un recubrimiento de sílice, carbonato o nanoarcilla para formar una partícula compuesta útil. En otros ejemplos no limitantes, un agente de acoplamiento de silano con cadenas laterales alquílicas puede interactuar con la superficie de una partícula inorgánica formada a partir de un óxido inorgánico para proporcionar una partícula compuesta útil que tiene una superficie "más blanda". Otros ejemplos incluyen partículas de revestimiento, encapsulado o recubrimiento formadas a partir de materiales poliméricos o no poliméricos con diferentes materiales poliméricos o no poliméricos. Un ejemplo no limitante de tales partículas compuestas es DUALITE™, que es una partícula polimérica sintética recubierta con carbonato de calcio que está disponible comercialmente en Pierce and Stevens Corporation de Buffalo, NY.

En algunas modalidades no limitantes, las partículas se forman a partir de materiales lubricantes sólidos. Como se usa en la presente descripción, el término "lubricante sólido" significa cualquier sólido usado entre dos superficies para proporcionar protección contra daños durante el movimiento relativo y/o para reducir la fricción y el desgaste. En algunas modalidades no limitantes, los lubricantes sólidos son lubricantes sólidos inorgánicos. Como se usa en la presente descripción, "lubricante sólido inorgánico" significa que los lubricantes sólidos tienen un hábito cristalino característico que provoca que se cizallen en placas delgadas y planas que se deslizan fácilmente entre sí y por lo tanto producen un efecto lubricante antifricción. Véase R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12ma Edición, 1993) en la página 712. La fricción es la resistencia al deslizamiento de un sólido sobre otro. F. Clauss, Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids (1972) en la página.

En algunas modalidades no limitantes, las partículas tienen una estructura laminar. Las partículas que tienen una estructura laminar se componen de láminas o placas de átomos en una disposición hexagonal, con enlaces fuertes dentro de la lámina y enlaces débiles de Van der Waals entre las láminas, lo que proporciona una baja resistencia al cizallamiento entre las láminas. Un ejemplo no limitante de una estructura laminar es una estructura cristalina hexagonal. Las partículas sólidas inorgánicas que tienen una estructura laminar de fullereno (es decir, buckybola) pueden, además ser útiles en la presente invención.

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

En algunas modalidades no limitantes, el material de refuerzo pueden ser hebras de fibra de vidrio. Las hebras de fibra de vidrio se forman a partir de filamentos de vidrio, una clase de filamentos generalmente aceptados en base a composiciones de óxido tales como silicatos modificados de manera selectiva con otras composiciones de óxido y no óxido. Pueden formarse filamentos de vidrio útiles a partir de cualquier tipo de composición de vidrio fibrable conocida por los expertos en la técnica, e incluyen aquellos preparados a partir de composiciones de vidrio fibrable tales como "vidrio E", "vidrio A", "vidrio C", "vidrio D", "vidrio R", "vidrio S", y derivados de vidrio E, que están libre de flúor y/o libre de boro. Como se usa en la presente descripción, el término "fibrable" significa un material capaz de formarse en un filamento, fibra, hebra o hilo generalmente continuo. Como se usa en la presente descripción, "derivados de vidrio E" significa composiciones de vidrio que incluyen cantidades menores de flúor y/o boro o que están libre de flúor y/o libre de boro. Además, como se usa en la presente descripción, "cantidades menores de flúor" significa menos de 0,5 por ciento en peso de flúor, o menos de 0,1 por ciento en peso de flúor, y "cantidades menores de boro" significa menos de 5 por ciento en peso de boro, o menos de 2 por ciento en peso de boro. El basalto y la lana mineral son ejemplos de otros materiales de vidrio fibrables útiles en la presente invención. Los ejemplos no limitantes de materiales inorgánicos fibrables distintos del vidrio adecuados incluyen materiales cerámicos tales como carburo de silicio, carbono, cuarzo, grafito, mullita, óxido de aluminio y materiales cerámicos piezoeléctricos. En algunas modalidades no limitantes, los filamentos de vidrio se forman a partir de vidrio E. Tales composiciones y métodos para fabricar filamentos de vidrio a partir de los mismos se conocen bien por los expertos en la técnica; tales composiciones de vidrio y métodos de fibrización se describen en K. Loewenstein, The

Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres, (3ra Edición 1993) en las páginas 30-44, 47-60, 115-122 y 126-135.

Las fibras de vidrio pueden tener un diámetro de filamento nominal que varía de 5,0 y 30,0 micrómetros (que corresponde a una designación de filamento de D a Y). Típicamente, las hebras de fibra de vidrio tienen una composición de recubrimiento de hebras que es compatible con la composición aplicada a al menos una porción de las superficies de las hebras de fibra de vidrio, tal como un residuo esencialmente seco. Los refuerzos de hebras de fibra de vidrio pueden usarse en forma cortada, generalmente hebras continuas, esteras, etc.

Las partículas, además pueden ser partículas huecas formadas a partir de materiales seleccionados de materiales inorgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales orgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales compuestos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Anteriormente se describen ejemplos no limitantes de materiales adecuados a partir de los cuales pueden formarse las partículas huecas. En algunas modalidades, las partículas huecas son esferas de vidrio huecas.

En algunas modalidades no limitantes, los materiales de refuerzo pueden formarse a partir de materiales orgánicos no poliméricos. Los ejemplos no limitantes de materiales orgánicos no poliméricos útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, estearatos (tales como estearato de zinc y estearato de aluminio), diamante, negro de carbón, y estearamida.

En algunas modalidades no limitantes, las partículas pueden formarse a partir de materiales poliméricos inorgánicos. Los ejemplos no limitantes de materiales poliméricos inorgánicos útiles incluyen polifosfocenos, polisilanos, polisiloxano, poligermanos, azufre polimérico, selenio polimérico, siliconas, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Un ejemplo no limitante de una partícula formada a partir de un material polimérico inorgánico adecuado para su uso en la presente invención es TOSPEARL¹, que es una partícula formada a partir de siloxanos reticulados y está disponible comercialmente en Toshiba Silicones Company, Ltd. de Japón.

Las partículas pueden formarse a partir de materiales poliméricos orgánicos sintéticos que son químicamente diferentes del poliuretano o poli(ureauretano). Los ejemplos no limitantes de materiales poliméricos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, materiales termoestables y materiales termoplásticos. Los ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados incluyen poliésteres termoplásticos tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, y naftalato de polietileno, policarbonatos, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, y poliisobuteno, polímeros acrílicos tales como copolímeros de estireno y un monómero de ácido acrílico, y polímeros que contienen metacrilato, poliamidas, poliuretanos termoplásticos, polímeros vinílicos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. ¹ Véase R. J. Perry "Applications for Cross-Linked Siloxane Particles" Chemtech. Febrero 1999 en las páginas 39-44.

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

Pueden fabricarse polímeros (met)acrílicos adecuados mediante polimerización por adición de materiales polimerizables insaturados que contienen grupos silano, grupos carboxilo, grupos hidroxilo y grupos amina o amida. Los ejemplos no limitantes de grupos silano útiles incluyen grupos que tienen la estructura Si-X_n (en donde n es un número entero que tiene un valor que varía de 1 y 3 y X se selecciona de cloro, ésteres alcoxi, y/o ésteres aciloxi). Tales grupos se hidrolizan en presencia de agua, que incluye la humedad del aire para formar grupos silanol que se condensan para formar grupos -Si-O-Si-. El polímero (met)acrílico puede contener funcionalidad hidroxilo, por ejemplo, mediante el uso de un monómero polimerizable etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo tal como ésteres hidroxialquilo de ácidos (met)acrílicos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo. El polímero (met)acrílico contiene opcionalmente una funcionalidad nitrógeno introducida a partir de monómeros etilénicamente insaturados que contienen nitrógeno, tales como aminas, amidas, ureas, imidazoles y pirrolidonas. Se describe una discusión adicional de tales polímeros (met)acrílicos y métodos de formación de fibras en la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 11/610,755 titulada "Transparent Composite Articles" y la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 11/610,651 titulada "Organic-Inorganic Polymer Composites and Their Preparation by Liquid Infusion", cada una presentada el 14 de diciembre de 2006.

Los ejemplos no limitantes de materiales orgánicos fibrables adecuados incluyen algodón, celulosa, caucho natural, lino, ramio, cáñamo, sisal y lana. Los ejemplos no limitantes de materiales poliméricos orgánicos fibrables adecuados incluyen aquellos formados a partir de poliamidas (tales como nailon y aramidas), (tales como fibras de aramida KEVLARTM), poliésteres termoplásticos (tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno),

acrílicos (tales como poliacrilonitrilos), poliolefinas, poliuretanos, y polímeros vinílicos (tales como alcohol polivinílico). Los materiales fibrables que no son de vidrio útiles en la presente invención y los métodos para preparar y procesar tales fibras se discuten a lo largo de la Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 6 (1967) en las páginas 505-712.

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

Pueden formarse fibras termoplásticas adecuadas mediante una variedad de métodos de extrusión de polímeros y formación de fibras, tales como, por ejemplo, estiramiento, hilado en fusión, hilado en seco, hilado en húmedo e hilado por huecos. Tales métodos se conocen bien por los expertos en la técnica y no se cree que sea necesaria una discusión adicional de los mismos en vista de la presente descripción. Si se necesita información adicional, tales métodos se describen en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 6 a 507-508.

Los ejemplos no limitantes de fibras de poliamida útiles incluyen fibras de nailon tales como nailon 6 (un polímero de caprolactama), nailon 6,6 (un producto de condensación de ácido adípico y hexametildiamina), nailon 12 (que puede fabricarse de butadieno) y nailon 10, polihexametilen adipamida, poliamidaimidas y aramidas tales como KEVLAR™, que está disponible comercialmente en E. I. duPont de Nemours, Inc. de Wilmington, Delaware.

Los ejemplos no limitantes de fibras de poliéster termoplásticas útiles incluyen aquellas compuestas de tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno.

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

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

Los ejemplos no limitantes de fibras útiles formadas a partir de polímeros vinílicos pueden formarse a partir de cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, y alcohol polivinílico.

Los ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos fibrables adicionales que se cree que son útiles en la presente invención incluyen poliimidas fibrable, poliétersulfonas, polifenilsulfonas, polietercetonas, óxidos de polifenileno, sulfuros de polifenileno y poliacetales.

Se entiende que en la presente invención pueden usarse mezclas o copolímeros de cualquiera de los materiales anteriores y combinaciones de fibras formadas a partir de cualquiera de los materiales anteriores, si se desea. Además, las fibras termoplásticas pueden tener un agente antiestático recubierto sobre ellas.

Los materiales de refuerzo adecuados pueden incluir esteras o telas comprendidas de cualquiera de las fibras discutidas anteriormente. Un proceso cada vez más popular para formar compuestos es mediante moldeo por compresión o estampado de una lámina moldeable de una resina termoplástica reforzada con fibras tales como una estera de fibra de vidrio, a menudo referida como termoplásticos de estera de vidrio o "GMT". Estas láminas compuestas pueden usarse para formar artículos tales como componentes de automóviles y carcasas para computadoras. Un ejemplo de lámina GMT comercialmente exitosa es la lámina compuesta moldeable AZDEL® que se forma mediante extrusión de las capas de lámina de resina de polipropileno con esteras punzonadas de hebras continuas de fibra de vidrio. La lámina compuesta AZDEL® está disponible comercialmente en Azdel, Inc. de Shelby, Carolina del Norte.

Para reforzar un material de matriz de resina, la patente de Estados Unidos núms. 3,664,909, 3,713,962 y 3,850,723 describen esteras fibrosas de filamentos no trenzados que pueden estratificarse con esteras de refuerzo de hebras de fibra.

La patente de Estados Unidos núm. 4,847,140 describe un medio aislante formado mediante punzonado de una capa suelta de fibras inorgánicas, tales como vidrio, enlazados entre sí mediante una trama portadora que es una mezcla de fibras inorgánicas y orgánicas, con la trama portadora que comprende hasta un 10 % en peso de fibras orgánicas.

La patente de Estados Unidos núms. 4,948,661, 5,011,737, 5,071,608 y 5,098,624 describen productos moldeados termoplásticos reforzados con fibras producidos al mezclar íntimamente fibras de vidrio de refuerzo y fibras termoplásticas en una trama y calentar la trama hasta el punto de fusión de las fibras termoplásticas mientras se

aplica presión a la trama para presionar la trama en una estructura consolidada.

Un ejemplo no limitante de una estera de fibra unida por hilado de polipropileno útil está disponible comercialmente en Fiberweb NA, Inc. de Simpsonville, SC.

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

La concentración de partículas de refuerzo presente en el artículo o recubrimiento curado puede determinarse, si se desea, mediante una variedad de técnicas de análisis de superficie bien conocidas en la técnica, tales como microscopía electrónica de transmisión ("TEM"), microscopía electrónica de barrido de superficies ("X-SEM"), microscopía de fuerza atómica ("AFM"), y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

En algunas modalidades no limitantes, la presente invención se dirige a composiciones curadas como se describió previamente en donde las partículas de refuerzo tienen un tamaño promedio de partícula de menos de 100 micras antes de la incorporación a la composición, o menos de 50 micras antes de la incorporación a la composición. En otras modalidades no limitantes, la presente invención se dirige a composiciones curadas como se describió previamente en donde las partículas de refuerzo tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 1 a menos de 1000 nanómetros antes de la incorporación a la composición, o 1 a 100 nanómetros antes de la incorporación a la composición.

En otras modalidades no limitantes, la presente invención se dirige a composiciones curadas como se describió previamente en donde las partículas tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 50 nanómetros antes de la incorporación a la composición, o 5 a 25 nanómetros antes de la incorporación a la composición.

En una modalidad donde el tamaño promedio de partícula de las partículas es al menos una micra, el tamaño promedio de partícula puede medirse de acuerdo con técnicas conocidas de dispersión láser. Por ejemplo, el tamaño promedio de partículas de tales partículas se mide mediante el uso de un instrumento de difracción láser de tamaño de partículas Horiba Modelo LA 900, que usa un láser de helio-neón con una longitud de onda de 633 nm para medir el tamaño de las partículas y supone que la partícula tiene una forma esférica, es decir, el "tamaño de partícula" se refiere a la esfera más pequeña que encierra completamente la partícula.

En una modalidad de la presente invención en donde el tamaño de las partículas es menor que o igual a una micra, el tamaño promedio de partículas puede determinarse al examinar visualmente una micrografía electrónica de una imagen de microscopía electrónica de transmisión ("TEM"), medir el diámetro de las partículas en la imagen, y calcular el tamaño promedio de partículas en base al aumento de la imagen TEM. Un experto en la técnica comprenderá cómo preparar tal imagen TEM, y en los ejemplos que se exponen más abajo se describe una descripción de tal método. En una modalidad no limitante de la presente invención, se produce una imagen TEM con un aumento de 105 000X, y se obtiene un factor de conversión al dividir el aumento por 1000. Tras una inspección visual, el diámetro de las partículas se mide en milímetros, y la medida se convierte a nanómetros mediante el uso del factor de conversión. El diámetro de la partícula se refiere a la esfera de diámetro más pequeño que encerrará completamente la partícula.

La forma (o morfología) del material de refuerzo puede variar en dependencia de la modalidad específica de la presente invención y de su aplicación prevista. Por ejemplo, pueden usarse morfologías generalmente esféricas (tales como perlas sólidas, micropelotas o esferas huecas), así como también partículas que son cúbicas, platinas, o aciculares (alargadas o fibrosas). Adicionalmente, las partículas pueden tener una estructura interna hueca, porosa o sin vacíos, o una combinación de cualquiera de las anteriores, por ejemplo, un centro hueco con paredes porosas o sólidas. Para obtener más información sobre las características de las partículas adecuadas, véase H. Katz y otros (Ed.), Handbook of Fillers and Plastics (1987) en las páginas 9-10.

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

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

Las partículas de refuerzo pueden estar presentes en una dispersión, suspensión o emulsión en un portador. Los ejemplos no limitantes de portadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, agua, solventes, surfactantes, o una mezcla de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de solventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, aceite mineral, alcoholes tales como metanol o butanol, cetonas tales como

metilamilcetona, hidrocarburos aromáticos tales como xileno, éteres de glicol tales como éter monobutílico de etilenglicol, ésteres, alifáticos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Pueden usarse técnicas de dispersión tales como trituración, molienda, microfluidización, ultrasonidos, o cualquier otra técnica de dispersión bien conocida en la técnica de recubrimientos o formulación de artículos moldeados. Alternativamente, las partículas pueden dispersarse mediante cualquier otra técnica de dispersión conocida en la técnica. Si se desea, las partículas en una forma que no sea coloidal pueden añadirse posteriormente a una mezcla de otros componentes de la composición y dispersarse en la misma mediante el uso de cualquier técnica de dispersión conocida en la técnica.

Una modalidad adicional de la presente invención se dirige a un sustrato de automóvil recubierto que comprende un sustrato de automóvil y una composición curada recubierta sobre al menos una porción del sustrato de automóvil, en donde la composición curada se selecciona de cualquiera de las composiciones anteriores. Aún en otra modalidad, la presente invención se dirige a un método para fabricar un sustrato de automóvil recubierto que comprende proporcionar un sustrato de automóvil y aplicar sobre al menos una porción del sustrato de automóvil una composición de recubrimiento seleccionada de cualquiera de las composiciones anteriores. Nuevamente, los componentes usados para formar las composiciones curadas en estas modalidades pueden seleccionarse de los componentes discutidos anteriormente, y, además, pueden seleccionarse componentes adicionales de los mencionados anteriormente.

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

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

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

Cuando los sustratos se usan como componentes para fabricar vehículos automotores (que incluyen, pero no se limitan a, automóviles, camiones y tractores), pueden tener cualquier forma, y pueden seleccionarse de los sustratos metálicos y flexibles descritos anteriormente. Las formas típicas de componentes de carrocerías de automóviles pueden incluir carrocerías (bastidores), capós, puertas, guardabarros, carcasas de espejos, parachoques, y conjunto de componentes internos para vehículos automotores.

En modalidades de la presente invención dirigidas a aplicaciones automotrices, las composiciones curadas pueden ser, por ejemplo, el recubrimiento por electrodeposición, el recubrimiento de imprimación, el recubrimiento base y/o acabado. Los acabados adecuados incluyen monocapas y compuestos de recubrimiento base/recubrimiento transparente. Las monocapas se forman a partir de una o más capas de una composición de recubrimiento coloreada.

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) pueden reforzarse con fibra de vidrio para formar un artículo compuesto, tal como, por ejemplo, una pala de molino de viento, paneles resistentes a explosiones, paneles resistentes a balas y radomos.

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) pueden ser útiles como una o más capas en un artículo o conjunto de múltiples capas. Si se desea, las capas dentro del artículo de múltiples capas pueden laminarse mediante calor y/o presión, enlazarse mediante uno o más materiales adhesivos o una o más capas intermedias que tienen propiedades adherentes, tener una o más capas intermedias entre capas, o simplemente colocarse adyacentes a otra capa, por ejemplo.

En algunas modalidades no limitantes, el polímero se corta mientras está caliente, se granula, se extruye y/o se muele y se calandra en láminas y se ensambla en un artículo, ensamblaje o laminado de múltiples capas y se envejece durante varios días, una semana, o más a temperatura ambiente (25 °C).

En algunas modalidades no limitantes, la presente invención proporciona artículos o conjuntos que tienen múltiples capas de poliuretano y/o poli(ureauretano) de la presente invención. El grosor de cada capa y el grosor total del artículo o conjunto pueden variar como se desee. Más abajo se discuten ejemplos no limitantes de grosores adecuados de las capas y artículos/conjuntos. Las capas pueden laminarse y/o adherirse juntas, si se desea.

En algunas modalidades no limitantes, la presente invención proporciona artículos, conjuntos o laminados de múltiples capas que comprenden: (a) al menos una capa de poliuretano o poliuretanos o poli(ureauretano) o poli(ureauretanos) de la presente invención como se discute en la presente descripción; 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 sus combinaciones. En algunas modalidades no limitantes, la capa (a) de poliuretano o poliuretanos o poli(ureauretano) o poli(ureauretanos) de la presente invención es química o físicamente diferente del material polimérico orgánico de la capa (b), es decir, tiene al menos un átomo diferente, disposición de los átomos o configuración. En otras modalidades, pueden usarse dos o más capas de poliuretano o poliuretanos o poli(ureauretano) o poli(ureauretanos) iguales o similares de la presente invención.

En algunas modalidades no limitantes, el sustrato es un material orgánico polimerizado ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástico, tal como la resina unida por carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, la cual se vende bajo la marca comercial LEXAN® por GE Plastics de Pittsfield, Massachusetts; un poliéster, tal como el material vendido bajo la marca comercial MYLAR por E.I. duPont de Nemours Co. de Wilmington, Delaware; un poli(metacrilato de metilo), tal como el material vendido bajo la marca comercial PLEXIGLAS por Altuglas International de Filadelfia, Pensilvania; poliuretanos a base de polihexileno-policarbonato; polimerizados de un monómero de poliol (carbonato de alilo), especialmente bis (carbonato de alilo) de dietilenglicol, cuyo monómero se vende bajo la marca comercial CR-39 por PPG Industries, Inc., y polimerizados de copolímeros de un poliol (carbonato de alilo), por ejemplo, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, con otros materiales monoméricos copolimerizables, tales como copolímeros con acetato de vinilo, y copolímeros con un poliuretano que tiene funcionalidad diacrilato terminal, como se describió en la patente de Estados Unidos núm. 4,360,653 y 4,994,208; y copolímeros con uretanos alifáticos, cuya porción terminal contiene grupos funcionales alilo o acrililo, como se describió en la patente de Estados Unidos núm. 5,200,483; poli(acetato de vinilo), butiral de polivinilo, poliuretano, polímeros de miembros del grupo que consiste en monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenilbenceno, y monómeros de triacrilato de trimetilolpropano etoxilados; acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poliestireno y copolímeros de estireno con metacrilato de metilo, acetato de vinilo y acrilonitrilo. En algunas modalidades no limitantes, el artículo comprende al menos una capa de poliuretano o poliuretano de la presente invención y al menos una capa de policarbonato.

El número y grosor de las capas puede variar como se desee. Por ejemplo, el grosor de una sola capa puede variar de 0,1 mm a 60 cm, de 2 mm a 60 cm, o de 0,3 cm a 2,5 cm. El número de capas puede variar de 2 a 10, o 2 a 4, como se desee. El grosor total del artículo, conjunto o laminado multicapa puede variar de 2 mm a 15 cm o más, o de 2 mm a 5 cm. Para aplicaciones balísticas, el grosor total del poliuretano o poli(ureauretano) de la presente invención puede variar de 2 mm a 15 cm o más, o de 2 mm a 5 cm. Además, para aplicaciones balísticas, los sustratos adecuados para la estratificación con poliuretano o poliuretanos y/o poli(ureauretano) o poli(ureauretanos) de la presente invención incluyen poliésteres, policarbonatos, o elastómeros termoplásticos de poliéter, por ejemplo. La o las capas de poliuretano o poli(ureauretano) de la presente invención pueden colocarse sobre el exterior del laminado (de cara al posible impacto balístico), sobre el interior del laminado, o en cualquier otro lugar intermedio.

El laminado puede prepararse mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, al colocar cada capa en acoplamiento enfrentado como se desee para formar un conjunto. En algunas modalidades no limitantes, el conjunto se somete a calor y/o presión para enlazar las capas juntas. En algunas modalidades no limitantes, el conjunto puede colocarse en una autoclave y calentarse a una temperatura de 80 °C a 175 °C, o 177 °C (350 °F), o 149 °C (300 °F), durante 0,5 a 10 horas, para enlazar las capas. En algunas modalidades no limitantes, puede aplicarse una presión de 0,1 MPa a 2 MPa en lugar o en adición al calor aplicado. El enlace de las capas puede ser un enlace mecánico y/o un enlace químico. Puede formarse un enlace mecánico mediante la aplicación de calor y/o presión. Un enlace químico puede formarse, por ejemplo, mediante enlace covalente, enlace iónico, o reticulación de componentes de capas adyacentes mediante calentamiento o solvente.

Por ejemplo, el laminado o conjunto puede formarse a partir de componentes y de una manera como se describió en las patentes de Estados Unidos núms. 4,078,107, 4,081,581, 4,277,294, 4,367,107.

Alternativa o adicionalmente, las capas pueden adherirse mediante el uso de un adhesivo. Los adhesivos adecuados, se conocen bien por los expertos en la técnica, cuyos ejemplos no limitantes incluyen Norland Optical Adhesivo 60 y CRL RTV408C. Alternativa o adicionalmente, las capas pueden adherirse o asegurarse adyacentes entre sí mediante el uso de una capa intermedia. Las capas intermedias adecuadas se conocen bien por los expertos en la técnica, cuyos ejemplos no limitantes incluyen siliconas, acetales de polivinilo tales como butiral de polivinilo, materiales vinílicos, y poliuretanos (tales como poliéster poliuretanos), y pueden incluir plastificantes y otros aditivos según se desee. Los ejemplos no limitantes de capas intermedias incluyen los descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 4,078,107, 4,081,581, 4,277,294, y 4,367,107.

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

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención generalmente tienen un contenido de uretano (Wu) de 20 a 40 por ciento en peso, o 21 a 36 por ciento en peso, o 30 a 40 por ciento en peso. El contenido de uretano es el porcentaje en peso de los enlaces de uretano presentes en el polímero y puede calcularse al determinar el número total de equivalentes, y a partir de este el peso total de todos los reactivos, y dividir el peso total de los enlaces de uretano que pueden obtenerse a partir de estos reactivos, por el peso total de los propios reactivos. El siguiente ejemplo explicará con más detalle el cálculo. En el Ejemplo I, Formulación 1 que sigue, se preparó un artículo de poliuretano de acuerdo con la invención al hacer reaccionar 0,7 equivalentes de 1,4-butanodiol, 0,3 equivalentes de trimetilolpropano y un equivalente de 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) (DESMODUR W). El peso equivalente del 1,4-butanodiol es 45, el peso equivalente del trimetilolpropano es 44,7 (corregido por impurezas) y el peso equivalente del DESMODUR W es 131,2. Por tanto, el peso real de los ingredientes usados es 31,54 partes en peso de 1,4-butanodiol, 13,2 partes en peso de trimetilolpropano y 131,2 partes en peso de DESMODUR W o un peso total de reactivo de 175,9 partes en peso. Un equivalente de DESMODUR W producirá un equivalente de enlace de uretano. El peso equivalente de un enlace de uretano es 59, de manera que el peso total de los enlaces de uretano determinado al multiplicado por el peso equivalente por el número de equivalentes, sería además 59. Por lo tanto, el peso total del enlace de uretano, 59, dividido por el peso total de los reactivos, 175,9, multiplicado por 100 para convertirlo en porcentajes daría un porcentaje en peso de enlace de uretano de 33,49 por ciento en peso.

De una manera análoga, puede calcularse el porcentaje en peso de las estructuras cíclicas (Wc) (tal como por ejemplo ciclohexilo). En el Ejemplo I, la Formulación 1, el único material que contribuye porciones ciclohexilo es el DESMODUR W. Un equivalente de DESMODUR W produciría un equivalente de porción ciclohexilo que tiene un peso equivalente de 81. Por lo tanto, el peso total de la porción ciclohexilo sería igual a 81 y esto se divide por el peso total de los reactivos o 175,9 daría un Wc de 46 por ciento. En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden tener un contenido cíclico de 10 a 80 por ciento en peso, 20 a 70 por ciento en peso, 30 a 70 por ciento en peso, o 30 a 60 por ciento en peso.

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos o poli(ureauretanos) resultantes de la presente invención, cuando se curan, pueden ser sólidos, y esencialmente transparentes. En algunas modalidades no limitantes, el poliuretano puede curarse parcialmente o completamente de manera que esencialmente no se produzca ninguna reacción adicional.

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención generalmente tienen un peso molecular promedio en número, como se estima a partir de mediciones de viscosidad inherente, de al menos 20 000 gramos/mol, o que varía de 20 000 a 1 000 000 gramos/mol, o que varía de 20 000 a 800 000 gramos/mol. Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención generalmente tienen un peso molecular promedio por reticulación de al menos 500 gramos por mol, en algunas modalidades que varía de 500 a 15 000 gramos/mol, o que varía de 1800 a 15 000 gramos/mol. Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención generalmente tienen una densidad de reticulación de al menos 11 000 gramos por mol.

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poliureauretanos de la presente invención, cuando se curan, pueden tener baja densidad. En algunas modalidades 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 modalidades no limitantes, la densidad de los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención puede ser menor que LEXAN (densidad 1,21 g/cm³) y acrílico estirado convencional (densidad 1,18 g/cm³). La densidad puede medirse mediante el uso de un instrumento DensiTECH fabricado por Tech Pro, Incorporated. En algunas modalidades no limitantes, la densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D 792-00.

Además, algunos poliuretanos y poli(ureauretanos) ópticamente transparentes al calentarse pueden exhibir una exotermia de baja temperatura a -70 °C (el análisis térmico diferencial puede determinarse mediante el uso de un analizador térmico du Pont 900), y 11 °C, que indica que los polímeros son generalmente amorfos.

En algunas modalidades no limitantes, son punto de ablandamiento 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 bajo una atmósfera de nitrógeno.

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

En algunas modalidades, los artículos curados preparados a partir de los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención son generalmente transparentes, pueden tener una transmitancia luminosa de al menos 80 por ciento, menos de 2 por ciento de turbidez y no muestran cambios visuales después de 1000 horas de exposición a la

luz y al agua de acuerdo con la norma ASTM D-1499-64.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden formarse en artículos que tienen una variedad de formas y dimensiones, tales como formas fundidas, láminas planas, formas curvas, laminados, o conjuntos. Los ejemplos no limitantes de métodos útiles para formar artículos incluyen tratamiento térmico, fundición a presión, fundición por calor y presión, o verter poliuretano o poli(ureauretano) líquido en un molde y curar el producto para formar un artículo moldeado.

Los poliuretanos exhiben buena resistencia balística, por ejemplo, resistencia a la perforación, penetración o agrietamiento debido al impacto de un proyectil tal como una bala o perdigones disparados con una pistola, escopeta, rifle, AK-47, u otro dispositivo de disparo o explosivos. En algunas modalidades, los poliuretanos de 1,9 cm (0,75") de grosor o más detendrán o desviarán: una bala de 9 mm, 125 granos disparada a una velocidad inicial de 411,5 m/s (1350 pies/s) de 6,1 m (20 pies); una bala de calibre 0,40 disparada a una velocidad inicial de 300,8 m/s (987 pies/s) de 6,1 m (20 pies); y/o un disparo de escopeta de calibre 12 a una velocidad inicial de 393,2 m/s (1290 pies/s) de 6,1 m (20 pies).

Los poliuretanos pueden ser útiles para cualquiera de las solicitudes o usos descritos en la presente descripción. En algunas modalidades no limitantes, la presente invención proporciona poliuretanos adecuados para su uso como transparencias o ventanas. Los poliuretanos que tienen buena resistencia a la fluencia (o baja deflexión) y alta resistencia a la fractura (factor K) pueden ser útiles para las ventanillas de los aviones. Las ventanillas de los aviones típicamente se desvían o deforman con el tiempo debido a temperaturas y presiones extremas, lo que puede aumentar el ruido interior de la cabina y disminuir el rendimiento de combustible debido al aumento de la resistencia aerodinámica. Por tanto, la resistencia a la fluencia o la baja deflexión es una característica conveniente. En algunas modalidades no limitantes, la deflexión promedio máxima de la transparencia o ventanilla es 1,3 mm (0,5 pulgadas). Se desarrolló una prueba de flexión (que se discute en los ejemplos más abajo) para simular el fenómeno de fluencia a 22,711 MPa (3294 psig) (300 veces la presión de servicio a 1066.8 m (3500 pies) de altitud) durante 3 horas. En algunas modalidades no limitantes para aplicaciones de ventanas de aeronaves, los valores del módulo de Young pueden ser al menos 2413 MPa (350 000). Por lo tanto, en algunas modalidades no limitantes, la presente invención proporciona poliuretanos adecuados para su uso como transparencias, tales como ventanillas de los aviones, que pueden tener una o más de las siguientes propiedades convenientes: buena resistencia a la deflexión, alta resistencia a la fractura (factor K), menor peso que las transparencias convencionales de avión, y buena resistencia a la abrasión.

En algunas modalidades no limitantes en que se desean artículos que tienen buenas propiedades ópticas, tales como baja estriación o ninguna estriación visible, la relación equivalente de los componentes del prepolímero de los materiales con isocianato funcional (tales como 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) al poliol o polioles que tienen de 2 a 18 átomos de carbono (tal como 1,5-pentanodiol) puede variar de 1,0:0,3 a 1,0:0,4, o 1,0:0,35. Aunque no se pretende quedar ligado a ninguna teoría, se cree que la formación de estrías en un artículo moldeado puede estar relacionada con la viscosidad del prepolímero. El prepolímero de mayor viscosidad puede humedecer mejor el molde de vidrio con recubrimiento antiadherente, de manera que el flujo hacia la celda de fundición sea más uniforme y suave, y el contenido de uretano sea mayor, lo que hace que la compatibilidad de los componentes se produzca más rápido. La estría de un artículo puede determinarse mediante la formación de un artículo moldeado, por ejemplo, que tenga un grosor de 2,54 cm (una pulgada), y que fija el artículo moldeado frente a un tablero o sustrato recubierto de blanco, y que se observa visualmente la presencia de estrías cuando una fuente de luz se ilumina sobre el artículo moldeado.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden usarse para formar artículos que tienen buena resistencia al impacto o flexibilidad, alta resistencia al impacto, alta resistencia a la tracción, resistencia a la distorsión por calor, resistencia a la deflexión bajo presión, buena dureza, alto módulo de Young, factor K alto, buena resistencia a los solventes, buena claridad o transparencia, alta transmitancia de la luz, baja turbidez, buena resistencia a la intemperie, buena absorción de energía, buena estabilidad a la humedad, buena estabilidad a la luz ultravioleta, y/o buena resistencia balística.

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden usarse para formar artículos que tienen una resistencia al impacto Gardner de al menos 11,3 Joules (100 pulg-lb), o al menos 22,6 Joules (200 pulg-lb), o al menos 45 Joules (400 pulg-lb), o al menos 56,5 Joules (500 pulg-lb) o al menos 67,8 Joules (600 pulg-lb), de acuerdo con la norma ASTM-D 5420-04. Los ejemplos no limitantes de métodos y equipos adecuados para medir la resistencia al impacto y la resistencia al impacto, se discuten en detalles anteriormente.

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

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

La resistencia a la tracción en el límite elástico o a la rotura puede medirse de acuerdo con la norma ASTM-D 638-03. En algunas modalidades no limitantes, la resistencia a la tracción en el límite elástico es al menos 47 MPa (6800 lb/pulg²) de acuerdo con la norma ASTM-D 638-03, o 47 a 138 MPa (6800 a 20 000 lb/pulg²), o 83 a 138 MPa (12 000 a 20 000 lb/pulg²).

El módulo de Young puede medirse de acuerdo con la norma ASTM-D 638-03. En algunas modalidades no limitantes, el módulo de Young es al menos 1482 MPa (215 000 lb/pulg²), o 1482 a 4137 MPa (215 000 a 600 000 lb/pulg²), o 2413 a 4137 MPa (350 000 a 600 000 lb/pulg²). Para aplicaciones de ventanas de cabina de aviones comerciales, cuando la presión de la cabina es 0,07 MPa (10 psi) o más mayor que la presión externa, las ventanas de la cabina pueden desviarse hacia la corriente de aire, de esta manera aumenta el ruido y disminuye la eficiencia del combustible. Los valores más altos del módulo de Young indican un aumento de la rigidez y una menor tendencia de la ventana a desviarse hacia la corriente de aire. En algunas modalidades no limitantes para aplicaciones de ventanas de aeronaves, los valores del módulo de Young pueden ser al menos 2413 MPa (350 000). En aplicaciones balísticas típicas, las hojas exteriores son de vidrio, que es lo suficientemente duro como para deformar una bala al distribuir la tensión del impacto sobre un área grande antes de que penetre las capas subyacentes.

El factor K es una medida de la propagación de grietas. La propagación de grietas puede medirse de acuerdo con el documento MIL-PRF-25690B del Departamento de Defensa de Estados Unidos (29 de enero de 1993). En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención tienen una resistencia a la propagación de grietas del factor K de al menos 1 098 800 N/m^{3/2} (1000 lb/pulg^{3/2}), o 1 098 800 N/m^{3/2} (1000 lb/pulg^{3/2}) a 4 395 200 N/m^{3/2} (4000 lb/pulg^{3/2}), o 2 197 600 N/m^{3/2} (2000 lb/pulg^{3/2}) a 4 395 200 N/m^{3/2} (4000 lb/pulg^{3/2}).

Las composiciones adecuadas para su uso en parabrisas de automóviles cumplen con el requisito estándar de transmisión de la luz mínima de 70 por ciento o 86,5 por ciento o por encima (Iluminante A. Lámpara de tungsteno 2840 °K) y menos de 2 por ciento de turbidez (CÓDIGO ANSI Z-26.1, 1966, Prueba núm. 18). El por ciento de transmisión de la luz y el por ciento de turbidez pueden medirse con un medidor de turbidez de esfera pivotante Hunter de acuerdo con la norma ASTM E903-82.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden tener características climáticas excepcionales medidas por la estabilidad a la luz UV y la estabilidad hidrolítica. La exposición al Fade-O-Meter® puede realizarse de acuerdo con la norma ASTM G-25-70, Método A mediante el uso de un Fade-O-Meter, Tipo FDA-R, Número de serie F02951, fabricado por Atlas Electric Devices Co., Chicago, Illinois. La fuente de luz puede ser una lámpara de arco de carbón encerrada en un globo de sílice fundida. La temperatura de funcionamiento del Fade-O-Meter (panel negro) puede ser de 60 °C (140 °F) y el instrumento funciona sin agua en la unidad atomizadora. Los tamaños de muestra son 6,35 cm por 15,24 cm por 0,32 cm (2 1/2 pulgadas por 6 pulgadas por 1/8 de pulgada). La exposición al Weather-O-Metro® puede realizarse de acuerdo con la norma ASTM D-1499-64 mediante el uso de un Weather-O-Meter, tipo DMC, número 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 de funcionamiento del panel negro puede ser de 60 °C (140 °F). El agua pulverizada es agua desionizada a una temperatura de 21 °C (70 °F). El número y tipo de toberas pulverizadoras de agua que se usan son cuatro toberas núms. 50. Alternativamente, la resistencia a los rayos UV puede determinarse mediante el uso de QUV a 1000 horas de acuerdo con la norma ASTM G-53.

La resistencia a la abrasión puede medirse mediante el uso de un Taber Abrader que tiene una rueda de abrasión CS-10F con 500 gramos de peso, para un tamaño de muestra de 7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm (3 pulgadas por 3 pulgadas por 1/8 de pulgada) de acuerdo con la norma ASTM D 1044-99. En algunas modalidades no limitantes, 100 ciclos de Taber pueden resultar en un 30 % de turbidez para acrílico estirado y de 5 % a 40 %, o de 10 % a 15 % o menos de 5 % para los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden tener buena resistencia al cuarteado por solventes y ácidos. La resistencia al cuarteado puede medirse de acuerdo con MIL-PRF-25690B del Departamento de Defensa de Estados Unidos (29 de enero de 1993). Los ejemplos no limitantes de solventes y ácidos para las pruebas de cuarteado por tensión incluyen metanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, acetato de etilo, acetona, tolueno, acetato de isobutilo, Skydrol (fluido hidráulico), combustible para aviones tal como JP-4, y de solución acuosa de ácido sulfúrico al 75 %. En algunas modalidades no limitantes, los artículos no recubiertos preparados a partir de los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención tienen una resistencia al cuarteado por tensión en un solvente orgánico y una solución acuosa al 75 % en peso de ácido sulfúrico de al menos 6,9 MPa (1000 psi) de esfuerzo de tracción, o 6,9 MPa (1000 psi) a 27,6 MPa (4000 psi), o 13,8 MPa (2000 psi) a 27,6 MPa (4000 psi). En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención, cuando no están recubiertos, pueden resistir ácido sulfúrico al 75 % durante hasta treinta días o cualquier solvente orgánico a entre 6,9 MPa (1000 psi) y 27,6 MPa (4000 psi) de tensión de la membrana.

En algunas modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención, cuando se polimerizan, 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

modalidades no limitantes, los poli(ureauretanos) de la presente invención, cuando se polimerizan, pueden producir un polimerizado que tiene un número de Abbe de al menos 32, o al menos 35, o al menos 38, o al menos 39, o al menos 40, o al menos 44, o al menos 59, o que tiene un número de Abbe de 59. El índice de refracción y el número de Abbe pueden determinarse mediante métodos conocidos en la técnica, tales como el método de prueba estándar americano (ASTM) número D 542-00. Además, el índice de refracción y el número de Abbe pueden determinarse mediante el uso de diversos instrumentos conocidos. En una modalidad no limitante de la presente invención, el índice de refracción y el número de Abbe pueden medirse de acuerdo con la norma ASTM D 542-00 con las siguientes excepciones: (i) probar una o dos muestras/especímenes en lugar del mínimo de tres especímenes especificado en la Sección 7.3; y (ii) probar las muestras sin acondicionar en lugar de acondicionar las muestras/especímenes antes de realizar la prueba como se especificó en la Sección 8.1. Además, en una modalidad no limitante, puede usarse un refractómetro Abbe digital de longitud de onda múltiple 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 mediante el uso de los poliuretanos o poli(ureauretanos) de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, artículos o lentes ópticos, artículos o lentes fotocromáticos, ventanas, transparencias, tales como generalmente ventanas, parabrisas, luces laterales y luces traseras transparentes, transparencias de aeronaves o aviones, artículos resistentes a balísticas, componentes de molinos de viento tales como palas, y vidriados.

En algunas modalidades no limitantes, el material de sustrato polimérico, que incluye la composición de recubrimiento aplicada al mismo, puede estar en forma de elementos ópticos tales como ventanas, lentes oftálmicas planas y de corrección de la visión, superficies de visualización exteriores de pantallas de cristal líquido, tubos de rayos catódicos, por ejemplo, tubos de visualización de vídeo para televisores y computadoras, películas poliméricas transparentes, transparencias, por ejemplo, parabrisas, transparencias de aeronave, láminas de plástico, etc.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención son conveniente para una amplia variedad de usos. Son particularmente útiles como materiales de acristalamiento para ventanas de vidrio de seguridad de aeronaves. Además del acristalamiento de aeronaves, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la invención en forma de lámina pueden usarse en aplicaciones arquitectónicas y pueden teñirse o fabricarse opacos mediante pigmentación, si se desea. En tales aplicaciones, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la invención pueden estar en forma de lámina y pueden usarse solos o laminados con otros materiales como se discutió anteriormente. Las capas del compuesto pueden tener los mismos o diferentes valores de módulo, según se desee. Además, en algunas modalidades, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la invención pueden usarse para lentes ópticas ya que pueden ser ópticamente transparentes, no verse afectados por la luz ultravioleta y la exposición a la humedad y resistentes a la abrasión.

En otras modalidades no limitantes, los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención pueden usarse como sustratos de baja expansión térmica para la deposición de películas conductoras para aplicaciones electrocrómicas, películas absorbentes de microondas o películas de baja resistencia. En otras modalidades no limitantes, un sustrato acrílico estirado puede recubrirse con un copolímero de acrilato de cianoetilo/acrílico y recubrirse además con los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la presente invención.

Los poliuretanos y poli(ureauretanos) de la invención pueden usarse en forma de lámina y su grosor puede variar de 2 a 500 mils, aunque pueden usarse láminas algo más delgadas y más gruesas, en dependencia de la aplicación. Para uso en aeronaves, en algunas modalidades el grosor puede variar entre 0,16 cm a 1,27 cm (1/16 de pulgada y 1/2 pulgada).

En algunas modalidades no limitantes, puede prepararse una ventana de automóvil a partir de una resina de policarbonato termoplástico, tal como la vendida bajo la marca comercial LEXAN, con la composición de recubrimiento de la presente invención aplicada como una capa climática en el lado exterior de la ventana para aumentar la resistencia a la intemperie de la ventana. Alternativamente, puede prepararse una ventana de automóvil como un laminado de vidrio/LEXAN, con el vidrio como la capa exterior y la composición de recubrimiento de la presente invención aplicada como una capa sobre el lado interior del laminado.

La composición de recubrimiento de la presente invención puede aplicarse a una superficie de sustratos mediante el uso de cualquier procedimiento de recubrimiento conocido. Convenientemente, la composición de recubrimiento se recubre por flujo sobre la superficie del sustrato mediante un sistema de recubrimiento por flujo automatizado en que la tensión superficial del líquido atrae una lámina coherente de líquido a través de la superficie del sustrato a medida que el dispositivo mecánico de recubrimiento por flujo atraviesa la lámina de sustrato. Un dispositivo automático de recubrimiento por flujo típicamente consiste en un brazo articulado que contiene una tobera conectada a un recipiente a presión donde se contiene la solución de resina. El brazo corre sobre un carril por encima de la lámina a recubrir. La velocidad del flujo del líquido se ajusta mediante el uso de un recipiente a presión. La velocidad de desplazamiento del brazo articulado se ajusta mediante el uso de un potenciómetro. La distancia de la tobera a la lámina se optimiza y se mantiene constante mediante el brazo articulado. Esto es particularmente importante en el caso de láminas curvadas. El grosor del recubrimiento se determina por la viscosidad inicial de la solución de resina y la velocidad de evaporación del solvente. La velocidad de evaporación se controla principalmente por la elección del solvente y el flujo de aire en pies cúbicos/minuto en la cabina de recubrimiento ventilada. Alternativamente, las

composiciones de recubrimiento pueden prepararse y fundirse en un molde apropiado para formar una estructura deseada, que luego 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 recubrimiento generalmente puede aplicarse a un sustrato por sí misma como una monocapa transparente o pigmentada, o como una capa base pigmentada y/o un acabado transparente en un recubrimiento compuesto de color más transparente como se conocen por los expertos en la técnica. En algunas modalidades, el recubrimiento puede aplicarse antes de que los grupos isocianato e hidroxilo reaccionen completamente, por ejemplo, mediante pulverización de los componentes isocianato e hidroxilo por separado a través de una tobera mezcladora para aplicar el recubrimiento al sustrato. Alternativamente, el recubrimiento puede curarse parcialmente en un horno y luego someterse a un ambiente de alta humedad, tal como alta humedad o pulverización de agua, para reaccionar y curar adicionalmente el recubrimiento. Si se desea, la composición de recubrimiento puede contener materiales adicionales bien conocidos en la técnica de los recubrimientos de superficies formulados, tales como surfactantes, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, rellenos, agentes antigasificación, cosolventes orgánicos, catalizadores, y otros auxiliares habituales. Estos materiales pueden constituir hasta el 40 por ciento en peso del peso total de la composición de recubrimiento.

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

En otra modalidad no limitante, las composiciones curadas de la presente invención pueden, además, ser útiles como recubrimientos 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, primero puede aplicarse un promotor de adherencia directamente al sustrato plástico o elastomérico y aplicar la composición como un acabado sobre el mismo.

En otra modalidad no limitante, las composiciones de la presente invención pueden, además, ser útiles como capa protectora contra la fisura térmica, capa de recubrimiento antilacerante o capa de recubrimiento resistente a la rotura para vidrio u otros sustratos.

En una modalidad no limitante, el polimerizado de poliuretano de la presente invención puede usarse para preparar artículos fotocromáticos. En una modalidad adicional, el polimerizado puede ser transparente a esa porción del espectro electromagnético que activa las sustancias fotocromáticas, es decir, esa longitud de onda de luz ultravioleta (UV) que produce la forma coloreada o abierta de la sustancia fotocromática y esa 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 exhiben un cambio de color reversible cuando se exponen a radiación luminosa que involucra rayos ultravioletas, tales como la radiación ultravioleta de la luz solar 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 u oscurecimiento reversible inducido por la luz solar. Las clases de compuestos fotocromáticos más ampliamente descritas son oxazinas, piranos y fulgidas.

Se ha descrito y categorizado el mecanismo general responsable del cambio reversible de color, es decir, un cambio en el espectro de absorción en el intervalo visible de la luz (400-700 nm), que presentan 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 exponen a radiación activadora, estos compuestos se transforman a partir de un compuesto de anillo cerrado incoloro a una especie de anillo abierto coloreado. Por el contrario, la forma coloreada de los compuestos fotocromáticos fulgidos se produce mediante un mecanismo electrocíclico que implica la transformación de una forma de anillo abierto incoloro en una forma de anillo cerrado coloreado.

En la presente invención puede usarse una amplia variedad de sustancias fotocromáticas. En una modalidad no limitante, pueden usarse compuestos o sustancias fotocromáticas orgánicas. En modalidades alternativas no limitantes, la sustancia fotocromática puede incorporarse, por ejemplo, disolverse, dispersarse o difundirse en el polimerizado, o aplicarse como un recubrimiento al mismo.

En una modalidad no limitante, la sustancia fotocromática orgánica puede tener un máximo de absorción activada dentro del intervalo visible mayor que 590 nanómetros. En otra modalidad no limitante, el máximo de absorción activada dentro del intervalo visible puede ser de al menos 590 a 700 nanómetros. Estos materiales pueden exhibir un color azul, verde azulado, o violeta azulado cuando se exponen a la luz ultravioleta en un solvente o matriz apropiado. Los ejemplos no limitantes de tales sustancias que son útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, espiro(indolina)naftoxazinas y espiro(indolina)benzoxazinas. Estas y otras sustancias fotocromáticas

adecuadas se describen en las patentes de Estados Unidos núms.: 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 modalidad no limitativa, las sustancias fotocromáticas orgánicas pueden tener al menos un máximo de absorción dentro del intervalo visible que varía de 400 y menos de 500 nanómetros. En otra modalidad no limitante, la sustancia puede tener dos máximos de absorción dentro de este intervalo visible. Estos materiales pueden exhibir un color amarillo anaranjado cuando se exponen a la luz ultravioleta en un solvente o matriz apropiado. Los ejemplos no limitantes de tales materiales pueden incluir determinados cromenos, tales como pero no se limitan a, benzopiranos y naftopiranos. Muchos de estos cromenos se describen en las patentes de Estados Unidos 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 modalidad no limitante, la sustancia fotocromática 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 exhibir colores que varían de amarillo/marrón a púrpura/gris cuando se exponen a luz ultravioleta en un solvente o matriz apropiado. Los ejemplos no limitantes de estas sustancias pueden incluir determinados 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 fusionado a la porción de benceno del benzopirano. Otros ejemplos no limitantes de tales materiales se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,429,774.

En algunas modalidades no limitantes, la sustancia fotocromática para su uso en la presente invención puede incluir ditizonatos organometálicos fotocromáticos, tales como, pero no se limitan a, arilhidrazidatos de (arilazo)-tiofórmico, tales como, pero no se limitan a, ditizonatos de mercurio que se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3,361,706. Pueden usarse en la presente invención, las fulgidas y fulgimidas, tales como, pero no se limitan a, fulgidas y fulgimidas de 3-furilo y 3-tienilo que se describen en la patente de Estados Unidos núm. 4,931,220 en la columna 20, línea 5 hasta la columna 21, línea 38.

En otras modalidades no limitantes, los artículos fotocromáticos de la presente invención pueden incluir una sustancia fotocromática o una mezcla de más de una sustancia fotocromática. En otras modalidades no limitantes, pueden usarse diversas mezclas de sustancias fotocromáticas para obtener colores activados tales como un gris o marrón casi neutro.

La cantidad de sustancia fotocromática empleada puede variar. En algunas modalidades no limitantes, la cantidad de sustancia fotocromática y la relación de sustancias (por ejemplo, cuando se usan mezclas) pueden ser de manera que el polimerizado al que se aplica la sustancia, o en que se incorpora, exhibe un color resultante deseado, por ejemplo, un color sustancialmente neutro tal como sombras gris o marrón cuando se activa con luz solar sin filtrar, es decir, lo más cercano posible a un color neutro dados los colores de las sustancias fotocromáticas activadas. En algunas modalidades no limitantes, la cantidad de sustancia fotocromática usada puede depender de la intensidad del color de la especie activada y del color final deseado.

En algunas modalidades no limitantes, la sustancia fotocromática puede aplicarse o incorporarse al polimerizado mediante diversos métodos conocidos en la técnica. En una modalidad no limitante, la sustancia fotocromática puede disolverse o dispersarse dentro del polimerizado. En otras modalidades no limitantes, la sustancia fotocromática puede embeberse en el polimerizado mediante métodos conocidos en la técnica. El término "imbibición" o "embeber" incluye la penetración de la sustancia fotocromática sola en el polimerizado, la absorción por transferencia asistida por solvente de la sustancia fotocromática en un polímero poroso, la transferencia en fase de vapor, y otros mecanismos de transferencia similares. En una modalidad no limitante, el método de absorción puede incluir recubrir el artículo fotocromático con la sustancia fotocromática; calentar la superficie del artículo fotocromático; y retirar el recubrimiento residual de la superficie del artículo fotocromático. En modalidades alternativas no limitantes, el proceso de imbibición puede incluir sumergir el polimerizado en una solución caliente de la sustancia fotocromática o mediante transferencia térmica.

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

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

En otra modalidad, la sustancia fotocromática puede añadirse al poliuretano antes de polimerizar y/o curar por fundición el material. En esta modalidad, la sustancia fotocromática usada puede elegirse de manera que sea resistente a interacciones potencialmente adversas con, por ejemplo, el isocianato presente. Tales interacciones adversas pueden resultar en la desactivación de la sustancia fotocromática, por ejemplo, al atraparla, ya sea, en forma abierta o cerrada.

Otros ejemplos no limitantes de sustancias fotocromáticas adecuadas para su uso en la presente invención pueden incluir pigmentos fotocromáticos y sustancias fotocromáticas orgánicas encapsuladas en óxidos metálicos tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 4,166,043 y 4,367,170; sustancias fotocromáticas orgánicas encapsuladas en un polimerizado orgánico tal como aquellos descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,931,220.

La invención se describirá además por referencia a los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique de otra forma.

Ejemplos

Las propiedades físicas establecidas más abajo se midieron de la siguiente manera:

- La transmitancia de la luz (%) se midió de acuerdo con la norma ASTM E903-82;
- El índice de amarillez se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1925-70;
- El índice de refracción se midió en un refractómetro Abbe modelo DR-M2 de múltiples longitudes de onda fabricado por ATAGO Co., Ltd.; el índice de refracción de líquidos se midió de acuerdo con la norma ASTM-D 1218; y el índice de refracción de los sólidos se midió de acuerdo con la norma ASTM-D 542-00 (2006);
- La densidad (gramos/cm³) y la gravedad específica de los sólidos se midieron de acuerdo con la norma ASTM-D 792-00;
- La abrasión Taber (% de turbiedad) se midió durante hasta 100 ciclos mediante el uso de un Taber Abrader que tenía una rueda de abrasión CS-10F con 500 gramos de peso, para un tamaño de muestra de 3 pulgadas por 3 pulgadas por 1/8 de pulgada (7,62 cm por 7,62 cm por 0,32 cm) de acuerdo con la norma ASTM D 1044-99;
- La abrasión Bayer (% de turbidez) se midió de acuerdo con la norma ASTM F 735-94 (reaprobada en 2001);
- La resistencia a la propagación de grietas del factor K se midió de acuerdo con MIL-PRF-25690B del Departamento de Defensa de Estados Unidos (29 de enero de 1993).
- La resistencia a la tracción en el límite elástico, la elongación porcentual en el límite elástico, el esfuerzo de tracción a la rotura, la elongación a la rotura, el módulo de la elasticidad, la relación de Poisson y el módulo de Young se midieron a aproximadamente 25 °C de acuerdo con la norma ASTM-D 638-03;
- Las propiedades de cizallamiento, tales como la fuerza de cizallamiento máxima y la resistencia al cizallamiento máxima, se midieron de acuerdo con la norma ASTM D732-02;
- La resistencia al impacto Gardner se midió de acuerdo con la norma ASTM-D 5420-04;
- La resistencia al impacto multiaxial de Dynatup se midió de acuerdo con las normas ASTM-D 3763-02 o D3763-10e1;
- La dureza Shore D se midió de acuerdo con un durómetro Shore D;
- La dureza Vickers se midió de acuerdo con la norma ASTM E384-06;
- La prueba QUV-B se realizó durante 333 horas o 1000 horas (como se especifica) de acuerdo con la norma ASTM G-53;
- La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió mediante el uso del análisis mecánico dinámico; y
- El coeficiente lineal de expansión térmica se midió mediante el uso de un analizador termomecánico DuPont (TMA), de acuerdo con la norma ASTM E 228-95 o ASTM D696-03.

Las siguientes abreviaturas se usaron en la presente descripción:

- CHDM: 1,4-ciclohexanodimetanol;
- Des N 3400: 60 % de dímero de diisocianato de hexametileno y 40 % de trímero de diisocianato de hexametileno disponibles comercialmente en Bayer;
- Des W o DESMODUR W: 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) disponible comercialmente en Bayer;
- PDO: 1,5-pentanodiol;
- Diol de policarbonato 1: diol de policarbonato KM-10-1733 preparado a partir de hexanodiol que tiene un peso molecular de 1000 g/mol disponible comercialmente en Stahl (también conocido como PC-1733);
- Diol de policarbonato 2: diol de policarbonato KM10-1667 preparado a partir de hexanodiol que tiene un peso molecular de 1000 g/mol disponible comercialmente en Stahl (también conocido como PC-1667); y
- TMP: trimetilolpropano.

ES 2 964 231 T3

Ejemplo Z1

Se preparó un poliuretano a partir de los siguientes componentes:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
Des W	131,2	1,0	131,2	51,9
PC-1733	414,3	0,2	82,9	32,8
TMP	44,7	0,7	31,3	12,4
CHDM	72,1	0,1	7,2	2,9

Se añadieron PC-1733 y DESMODUR W (cada uno precalentado a 80 °C) a un recipiente de reacción de vidrio precalentado a una temperatura de 80 °C antes de la adición de los componentes. El recipiente se colocó en una manta calefactora precalentada y se calentó a una temperatura de aproximadamente 110 °C durante menos de una hora mientras la formulación se agitaba y se desgasificaba bajo una presión de vacío de 28 mmHg. La temperatura de la mezcla alcanzó un máximo cercano a 140 °C después de ½ hora, y volvió a una temperatura de 110 °C dentro de una hora. La temperatura de los reactivos se mantuvo a 110 °C durante 1 hora. El producto de reacción (prepolímero con isocianato funcional) se almacenó en un frasco de vidrio sellado durante 24 horas en un horno a una temperatura de 75 °C a 80 °C.

El prepolímero se colocó en un recipiente de reacción de vidrio precalentado a una temperatura de 80 °C antes de la adición de los componentes. El CHDM y el TMP se precalentaron individualmente a una temperatura de 80 °C y se añadieron al prepolímero en el recipiente de reacción. El recipiente de reacción se colocó en una manta calefactora ajustada a una energía de 50-60 % y se agitó mientras se calentaba al vacío a una presión de 20 mmHg hasta que la mezcla alcanzó 120 °C (30 minutos).

A continuación, la mezcla se fundió entre moldes de vidrio de celdas de fundición de 15" x 15" x 0,125" (38,1 cm x 38,1 cm x 0,3 cm) recubiertos desprendibles con una capacidad de resina de 420 gramos cada uno, que se habían precalentado a una temperatura de 120 °C. La mezcla se curó durante dos horas a aproximadamente 120 °C, seguidas de 22 horas a 160 °C. Se retiraron los moldes del horno y se soltaron las láminas de plástico.

Las láminas de plástico se cortaron en 6" x 2" x 1/8" (15,2 cm x 5,1 cm x 0,3 cm) para proporcionar muestras para la determinación de la resistencia a la propagación de grietas (factor K), la temperatura de transición vítrea, y cupones para pruebas de tracción y determinar la resistencia al cuarteado por tensión. La resistencia a la propagación de grietas del factor K fue de 2873 1b/pulg^{3/2}. La temperatura de transición vítrea fue de 94 °C. El módulo de la elasticidad fue 1951,22 MPa (283 000 psi), la resistencia a la tracción en el límite elástico fue 73,084 MPa (10 600 psi) y la elongación a la rotura fue 6,5 %.

Ejemplo Z2

Se preparó un poli(ureauretano) como sigue:

Componentes del prepolímero:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
DesW	131,2	1	131,2	61,29
PC-1733	414,33	0,20	82,87	38,71

Se preparó un prepolímero al precalentar DesW a 80 °C y añadir el DesW precalentado a un recipiente de reacción de vidrio (precalentado a 80 °C antes de la adición de los componentes). Se añadió directamente al mismo recipiente de reacción la primera 1^{era} alícuota de diol de policarbonato PC-1733 (0,1 equivalentes) que también se había precalentado a 80 °C. Luego se colocó el recipiente en una manta calefactora precalentada con el controlador ajustado a 110 °C y la mezcla se agitó bajo una capa de nitrógeno. La temperatura de la mezcla fue ~ 74 °C cuando se inició la mezcla. La mezcla se calentó y se agitó durante 2 ½ horas para alcanzar una temperatura máxima de ~ 115 °C en ~ 2 horas. Luego se redujo el controlador de la manta calefactora a una temperatura de 90 °C mientras continuaba la agitación bajo una capa de nitrógeno. En ~ 85 minutos la mezcla se enfrió a ~ 94 °C y se añadió la segunda 2^{da} alícuota de PC-1733 mientras se agitaba. Después de 30 minutos, el controlador de la manta se elevó a 110 °C y la agitación continuó durante otras 4 horas, luego se detuvo la agitación, se cortó el nitrógeno y se retiró el recipiente de la manta. Luego se vertió la mezcla en un frasco de vidrio, se cerró sin apretar con una tapa y se colocó en un horno a 90 °C para su almacenamiento. El prepolímero era transparente y ligeramente viscoso cuando se retiró de la agitación a ~ 111 °C.

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
DesW	131,2	1	131,2	52,69
PC-1733	414,33	0,20	82,87	33,28

(continuación)

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
H ₂ O desmineralizada	9,0	0,10	0,90	0,36
CHDM	72,11	0,10	7,21	2,90
TMP	44,70	0,60	26,82	10,77

Se precalentó 1 equivalente de DesW/0,2 equivalentes de prepolímero de PC-1733 a 80 °C y se añadió a un recipiente de reacción de vidrio (precalentado a 80 °C antes de la adición de los componentes). Se añadió 0,1 de equivalente de H₂O desionizada al mismo recipiente. El recipiente se colocó en una manta calefactora precalentada con el controlador ajustado a 80 °C y la mezcla se agitó bajo una capa de nitrógeno. La temperatura de la mezcla era 76 °C cuando se inició la mezcla. La mezcla se calentó y se agitó durante 1½ horas, después se combinaron CHDM y TMP (ambos precalentados a 80 °C) y se añadieron a la mezcla mientras se agitaba. Luego, la temperatura de la manta se ajustó a 50 % de su producción máxima. Diez minutos después de que se añadieran CHDM y TMP, se apagó la capa de nitrógeno. La mezcla se desgasificó durante 20 minutos a una presión de vacío de 29 pulgadas de Hg, después de lo cual la mezcla alcanzó una temperatura de 122 °C. Se detuvo la agitación en este punto, se liberó el vacío, y se retiró el recipiente de la manta calefactora. Luego, se vertió la mezcla en una celda de vidrio recubierta de liberación de 38,1 cm x 38,1 cm x 0,3 cm (15" x 15" x 1/8") precalentada a 121 °C (250 °F). La celda se curó durante 2 horas a 121 °C (250 °F) seguido de 22 horas a 160 °C (320 °F). Se prepararon muestras a partir del polímero curado como se describió anteriormente. Los datos de la prueba se reportan más abajo:

Módulo de la elasticidad = 1860,21 MPa (269 800 psi)

Resistencia a la tracción a la rotura = 64,20 MPa (9311 psi)

Elongación a la ruptura = 7 %

T_g = 82 °C

Energía de falla media en la prueba de impacto de Gardner = 10 Joules (89 pulg-lb)

Factor K = 3810 lb x pulgada^{-3/2}

Ejemplo Z3

Se preparó un poliuretano como sigue:

Componentes del prepolímero:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
DesW	131,2	1	131,2	72,95
PC-1733	414,33	0,1	41,43	23,04
CHDM	72,11	0,1	7,21	4,01

Las cantidades en peso de la tabla se aumentaron proporcionalmente y se preparó un lote de prepolímero como sigue: Se añadió DesW (precalentado a 70 °C) a un cubo de acero de 5 galones con revestimiento de epoxi fenólico. El PC-1733 (diol de policarbonato de Stahl) se precalentó a 80 °C. El PC-1733 (0,1 equivalentes) se añadió directamente al mismo cubo que el DesW. El cubo se colocó en una campana de extracción y se recubrió con una tapa que tenía provisiones para un agitador superior, alimentación de nitrógeno, y un termopar para monitorear las temperaturas. La mezcla se agitó vigorosamente mediante la formación de un vórtice con el agitador superior bajo una capa de nitrógeno (la temperatura inicial fue aproximadamente 64 °C). La mezcla se agitó con el controlador de calentamiento fijado a 90 °C durante aproximadamente 70 minutos. Luego se aumentó el ajuste del controlador a 110 °C y se dejó agitar la mezcla durante 90 minutos. El ajuste del controlador se redujo a 90 °C y la mezcla se agitó y se dejó enfriar a aproximadamente 91 °C en 30 minutos. Luego se añadió CHDM (1,4-ciclohexanodimetanol) mientras se agitaba y se agitó durante ½ hora con el controlador fijado a 90 °C. Luego se ajustó el controlador a 110 °C y la mezcla se agitó bajo una capa de nitrógeno durante 1 hora y 40 minutos más. Luego se eliminó la banda térmica, se apagó la capa de nitrógeno y se detuvo la agitación. Se colocó una tapa normal sin apretar sobre la mezcla después de taponarla con nitrógeno y luego se extrajo directamente en el tanque de prepolímero de la máquina Max y se mantuvo a 70 °C durante toda la noche en espera de su uso en la fundición.

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso Total de la Fórmula (%)	% en peso del prepolímero
DesW en el prepolímero	131,2	1	131,2		72,95
PC-1733 en el prepolímero	414,33	0,1	41,43		23,04
CHDM en el prepolímero	72,11	0,1	7,21		4,01
totales de prepolímero:				78,43	100
TMP	44,7	0,3	13,41	5,85	
CHDM	72,11	0,50	36,06	17,72	

Se fabricó un polímero (0,1 eq de PC-1733, 0,6 eq de CHDM/0,3 eq de TMP/1,0 eq de DesW) mediante el uso de un procesador de uretano Max como se describió anteriormente con el uso de un prepolímero (1 eq de DesW/0,1 eq de PC-1733 (un diol de carbonato de Stahl) / 0,1 eq de CHDM). El prepolímero se precalentó a 120 °C y se cargó en el tanque A1. El CHDM (1,4-ciclohexanodimetanol) y el TMP (trimetilolpropano) restantes se precalentaron a 80 °C, luego se combinaron en la relación adecuada y se añadieron al tanque de polioliol B2. Luego se calentaron ambos tanques a 120 °C mientras se agitaban al vacío durante aproximadamente 1 hora hasta que los componentes alcanzaron individualmente la temperatura del punto de ajuste. Luego, ambos materiales se recircularon a través de las líneas de la máquina Max durante aproximadamente 1 hora para garantizar que se calentaran uniformemente en todo el sistema. Luego, los componentes se calibraron individualmente para garantizar la velocidad de suministro adecuada (1176,43 g/min para el prepolímero y 323,57 g/min para la mezcla de polioliol). La mezcla se pasó a través del cabezal de mezcla calentado de 250 cc que se ajustó a 120 °C y la velocidad de agitación a aproximadamente 3000 RPM. La mezcla se vertió en un frasco de vidrio de una punta en forma de codo unida directamente al cabezal de mezcla. La mezcla se aclaró inmediatamente del cabezal de mezcla. Luego, se vertió el material en dos celdas de vidrio tratadas con liberación de 38,1 cm x 38,1 cm x 0,3 cm (15 x 15 x 1/8") que se habían precalentado a 121 °C. Luego, se curaron durante 2 horas a 121 °C seguido de 22 horas a 160 °C. Se dejó que las muestras se enfriaran y luego se liberaron de las celdas de vidrio. Las muestras curaron claramente y sin agrietamiento.

Ejemplo Z5

Se preparó un poliuretano como sigue:

Componentes:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)
Des W	131,2	1,0	131,2	51,9
PC-1733	414,3	0,1	41,4	16,6
PC-1667	391,8	0,1	39,2	15,7
TMP	44,7	0,7	31,3	12,5
CHDM	72,1	0,1	7,2	2,9

Se preparó un prepolímero al añadir PC-1733, PC-1667 y DESMODUR W (cada uno precalentado a 80 °C) a un recipiente de reacción de vidrio precalentado a una temperatura de 80 °C antes de la adición de los componentes. El recipiente se colocó en una manta calefactora precalentada y se calentó a una temperatura de aproximadamente 110 °C durante menos de una hora mientras la formulación se agitaba y se desgasificaba bajo una presión de vacío de -28 mmHg. La temperatura de la mezcla alcanzó un máximo cercano a 128 °C después de ½ hora, y volvió a una temperatura de 110 °C dentro de una hora. La temperatura de los reactivos se mantuvo a 110 °C durante 1 hora. El producto de reacción (prepolímero con isocianato funcional) se almacenó en un frasco de vidrio sellado durante 24 horas en un horno a una temperatura de 75 °C a 90 °C.

El prepolímero se colocó en un recipiente de reacción de vidrio precalentado a una temperatura de 80 °C antes de la adición de los componentes. Para preparar el polímero, se precalentaron individualmente CHDM y TMP a una temperatura de 80 °C, y se añadieron al prepolímero en el recipiente de reacción. El recipiente de reacción se colocó en una manta calefactora ajustada a 50-60 % de energía y la mezcla se agitó mientras se calentaba al vacío a una presión de 29 mm Hg hasta que la mezcla alcanzó 125 °C (30 minutos).

A continuación, la mezcla se fundió entre moldes de vidrio de celdas de fundición de 15" x 15" x 0,125" (38,1 cm x 38,1 cm x 0,3 cm) recubiertos desprendibles con una capacidad de resina de 420 gramos cada uno, que se habían precalentado a una temperatura de 120 °C. La mezcla se curó durante dos horas a aproximadamente 120 °C, seguidas de 22 horas a 160 °C. Se sacó el molde del horno y se soltó el plástico.

La lámina de plástico se cortó en muestras de 15,2 cm x 5,1 cm x 0,3 cm (6" x 2" x 0,125") para la determinación de la resistencia a la propagación de grietas (factor K), y cupones para ensayos de tracción. La resistencia a la propagación de grietas del factor K fue de 1 192 198,0 N/m^{3/2} (1085 lb/pulg^{3/2}). La resistencia a la tracción en el límite elástico fue 72,395 MPa (10 500 psi), el módulo de la elasticidad fue 2358,01 MPa (342 000 psi) y la elongación a la rotura fue 4,6 %.

Ejemplo hipotético

El siguiente Ejemplo es un ejemplo hipotético.

Ejemplo A

Un poliuretano de la presente invención puede prepararse de acuerdo con el siguiente método. En primer lugar, puede prepararse un prepolímero a partir de los siguientes componentes:

Componentes del prepolímero:

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso (%)	Peso a medir
DesW	131,2	1	131,2	75,68	13 244
UH-100W	482,66	0,05	24,133	13,921	2436,175
CHDM	72,11	0,25	18,0275	10,431	(1819,825-121,687) = 11 698,138
Totales			172,3605	100	17 378,313
H3PO4 0,1 % en CHDM					121,809 (50 ppm en base a UH100W)

El prepolímero puede prepararse de la siguiente manera: Puede añadirse DesW (precalentado a 70 °C) a un cubo de acero de 5 galones con revestimiento de epoxi fenólico. El cubo puede colocarse en una campana de extracción y recubrirse con una tapa que tiene provisiones para un agitador superior, alimentación de nitrógeno, y un termopar para monitorear las temperaturas. La mezcla puede agitarse vigorosamente mediante la formación de un vórtice con el agitador superior bajo una capa de nitrógeno. La mezcla puede agitarse con el controlador de calentamiento ajustado a 90 °C hasta que el DesW alcance los 90 °C. El UH-100W (diol de policarbonato de UBE) puede precalentarse a 80 °C. El UH-100W (0,05 equivalentes) puede añadirse directamente en el mismo cubo que el DesW mientras se agita y se agita durante ½ hora con el controlador configurado a 90 °C. El ajuste del controlador puede aumentarse a 110 °C y se deja agitar la mezcla durante 90 minutos. El ajuste del controlador puede reducirse a 90 °C y la mezcla se agita y se deja enfriar a aproximadamente 90 °C. El CHDM (1,4-ciclohexanodimetanol) y el H₃PO₄ puede combinarse 0,1% en CHDM y precalentar a 80 °C. Pueden añadirse a la mezcla mientras se agita y se agitó durante ½ hora con el controlador configurado a 90 °C. El controlador puede ajustarse a 110 °C y la mezcla se agita bajo una capa de nitrógeno durante 2 horas más. Puede retirarse la banda térmica, apagar la capa de nitrógeno y detener la agitación. Puede colocarse una tapa normal sin apretar sobre la mezcla después de taparla con nitrógeno y luego extraerla directamente al tanque de prepolímero de la máquina Max y mantenerla a 70 °C durante toda la noche en espera de su uso en la fundición.

Componente	Peso equivalente	Equivalentes	Peso (g)	Peso en el prepolímero (%)	Peso Total en la Fórmula (%)	Peso a medir
DesW	131,2	1	131,2	75,68	59,34	
UH-100W	482,66	0,05	24,133	13,921	10,92	
CHDM en el prepolímero	72,11	0,25	18,0275	10,399	8,15	
Totales en el prepolímero			173,3605	100	78,41	1176,15
CHDM	72,11	0,6	43,266		19,57	293,55
TMP	44,7	0,1	4,47		2,02	30,3
Total		2	221,0965		100	1500

*Nota: El prepolímero contiene 50 ppm de H₃PO₄ en base a la cantidad de UH-100W

El prepolímero fabricado a partir de un equivalente de DesW, 0,05 equivalentes de UH-100W (diol de policarbonato de UBE), y 0,25 equivalentes de 1,4 ciclohexanodimetanol (CHDM) puede precalentarse a 120 °C y colocarse directamente en el tanque A1 de un procesador de uretano Max. El CHDM y el TMP restantes necesarios para completar la formulación pueden precalentarse a 80 °C para fundirlos y luego, combinarlos en la relación adecuada y colocarlos en el tanque B2 de la máquina Max. Ambos tanques pueden agitarse y calentarse a 125 °C al vacío y circular a través de las líneas durante un mínimo de 2 horas. Cada tanque puede calibrarse para asegurar los regímenes de flujo adecuados de 1175,25 g/min para el tanque A1 y 324,75 g/min para el tanque B2. Los materiales pueden pasarse a través de un cabezal de mezcla calentado de 250 cc con agitación a aproximadamente 3000 RPM. El material puede fluir a través de una línea de trazado térmico a través de un filtro externo, y luego directamente a un horno que contiene celdas de fundición. Las celdas de fundición de vidrio tratadas con liberación de 38,1 cm x 38,1 cm x 0,3175 cm (15" x 15" x 1/8") pueden precalentarse a 121 °C (250 °F) durante un mínimo de 2 horas antes de la fundición. Las celdas pueden curarse durante 2 horas a 121 °C (250 °F), luego aumentar a 160 °C (320 °F) en 20 minutos y mantener a 160 °C (320 °F) durante 22 horas. Puede dejarse que las células se enfrien durante toda la noche y las piezas fundidas se liberan de las celdas.

REIVINDICACIONES

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

(a) un prepolímero con isocianato funcional que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:

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

(2) 0,1 a 0,4 equivalentes de al menos un poliol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y

(b) 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y

(c) 0,1 a 0,5 equivalentes de pentanodiol o ciclohexanodimetanol en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

2. Un poliuretano que comprende un producto de reacción de componentes que consisten en:

(a) un prepolímero con isocianato funcional que comprende un producto de reacción de:

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

(2) 0,1 a 0,4 equivalentes de al menos un poliol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y

(b) 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y

(c) 0,1 a 0,5 equivalentes de butanodiol en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.

3. El poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el poliisocianato se selecciona del grupo que consiste en diisocianatos, triisocianatos, dímeros, trímeros y sus mezclas, preferentemente el poliisocianato se selecciona 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, diisocianato de isoforona, 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, isocianato de 3-isocianato metil-3,5,5-trimetilciclohexilo, diisocianato de meta-tetrametilxilileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de difenilisopropilideno, diisocianato de difenileno, diisocianato de buteno, 1,3-butadien-1,4-diisocianato, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(ciclohexil isocianato)metano, bis(ciclohexil isocianato)-2,2-propano, bis(ciclohexil isocianato)-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' -xileno, 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, ftalato de bis(isocianatoetilo), triisocianato de mesitileno, 2,5-di(isocianatometil)furano, diisocianato de α,α' -xileno, 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, ftalato de bis(isocianatoetilo), 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 sus mezclas, o el poliisocianato es un trímero de un diisocianato seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametilxilileno, y sus mezclas.

4. El poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el poliol de policarbonato se prepara a partir de hexanodiol y carbonato de dialquilo.

5. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los componentes comprenden además uno o más polioles de poliuretano, acrilamidas, alcoholes polivinílicos, acrilatos hidroxifuncionales, metacrilatos hidroxifuncionales, alcoholes alílicos, dihidroxioxamidas, dihidroxiamidas, dihidroxipiperidinas, dihidroxiftalatos, dihidroxietilhidroquinonas y sus mezclas.

6. El poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde los componentes comprenden además 0,01 a 0,5 equivalentes de agua en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, preferentemente el agua se hace reaccionar con el poliisocianato y el poliol de policarbonato para formar un prepolímero de ureauretano con isocianato funcional.
7. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los componentes están libres de poliol de poliéter o comprenden menos de 10 por ciento en peso de poliol de poliéter o en donde los componentes están libres de poliol de poliéster distinto del poliol de policarbonato o comprenden menos de 10 por ciento en peso de poliol de poliéster distinto del poliol de policarbonato.
8. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los componentes están libres de agente de curado de amina o comprenden menos de 10 por ciento en peso de agente de curado de amina.
9. El poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde, después de mezclar, los componentes se mantienen a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos 10 minutos antes de la desgasificación, y se hacen reaccionar a una temperatura de al menos 110 °C durante al menos 6 horas, preferentemente los componentes se mantienen a una temperatura de al menos 110 °C durante al menos 10 minutos antes de la desgasificación, y se hacen reaccionar a una temperatura de al menos 120 °C durante al menos 6 horas.
10. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:
 - (a) un prepolímero de uretano con isocianato funcional que comprende un producto de reacción de componentes que comprenden:
 - (i) 1 equivalente de al menos un poliisocianato; y
 - (ii) 0,2 equivalentes de diol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato;
 - (b) 0,7 equivalentes de trimetilolpropano en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato; y
 - (c) 0,1 equivalentes de pentanodiol o ciclohexanodimetanol en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato.
11. Un artículo que comprende el poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el artículo es preferentemente un artículo moldeado, con mayor preferencia el artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos ópticos, lentes ópticas, artículos fotocromáticos, lentes fotocromáticas, ventanas, transparencias, parabrisas, luces laterales, luces traseras, transparencias de aeronaves, artículos resistentes a balísticas, componentes de molinos de viento, acristalamientos, superficies de visualización exteriores de pantallas de cristal líquido, tubos de rayos catódicos, películas, láminas, películas conductoras, películas absorbentes de microondas, películas de baja resistencia, paneles resistentes a explosiones, paneles resistentes a balas, y radomos, y con la máxima preferencia el artículo es una transparencia para aeronaves.
12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el artículo es un artículo curvado o un artículo plano.
13. Un artículo que comprende al menos una capa del poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 y al menos una capa de policarbonato.
14. Un laminado que comprende:
 - (a) al menos una capa del poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2; 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 sus combinaciones.
15. Una composición de recubrimiento que comprende el poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2.
16. Un proceso para preparar un artículo de poliuretano que comprende:
 - (a) calentar una mezcla de 1 equivalente de al menos un poliisocianato y 0,1 a 0,4 equivalentes de al menos un poliol de policarbonato en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, a una temperatura de 110 °C a 130 °C durante al menos una hora para formar un producto de reacción;
 - (b) mezclar el producto de reacción (a) con 0,5 a 0,8 equivalentes de trimetilolpropano, en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, y 0,1 a 0,5 equivalentes de butanodiol, pentanodiol o ciclohexano dimetanol, en base al 1 equivalente del al menos un poliisocianato, hasta que la mezcla alcance una temperatura de al menos 110 °C a 130 °C, opcionalmente por calentamiento si es necesario;
 - (c) fundir el producto de reacción en un molde precalentado a una temperatura de al menos 100 °C a 130 °C; y
 - (d) curar el producto de reacción a una primera temperatura predeterminada de 100 °C a 120 °C durante al

menos 0,5 horas; y luego a una segunda temperatura predeterminada de 140 °C a 180 °C durante 15 a 30 horas.