



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901488619
Data Deposito	30/01/2007
Data Pubblicazione	30/07/2008

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

COMPOSIZIONE LIQUIDA POLIMERIZZABILE E PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI VETRI ORGANICI A PARTIRE DA COMPOSIZIONI LIQUIDE POLIMERIZZABILI DI TIPO POLIURETANICO

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: Chemtura Europe GmbH

di nazionalità: Svizzera

con sede in: Frauenfeld, Svizzera

La presente invenzione riguarda una composizione liquida polimerizzabile e un procedimento per la produzione di vetri organici, dotati di buone proprietà ottiche e fisico-meccaniche, a partire da composizioni liquide polimerizzabili; essa riguarda inoltre dette composizioni e i vetri organici ottenuti dalla polimerizzazione di dette composizioni.

Più in particolare il procedimento per la produzione di vetri organici dotati di buone proprietà ottiche e fisico-meccaniche secondo la presente invenzione si applica a composizioni liquide polimerizzabili di tipo poliuretano costituite essenzialmente da due componenti di cui il primo componente (A) contiene gruppi isocianato liberi, mentre il secondo componente (B) contiene gruppi ossidrilici.

Lo stato dell'arte già descrive molti materiali che sono stati sviluppati per applicazioni nel settore ottico, in particolare per applicazioni che

richiedono elevata trasparenza ed assenza di colorazione. Il vetro minerale è stato il materiale più utilizzato nel passato, ma più recentemente è stato sostituito da materiali polimerici plastici che presentano una maggiore leggerezza, migliore resistenza all'urto e facilità di fabbricazione.

I materiali polimerici commercialmente disponibili sono di diverso tipo, tutti aventi punti di forza e di debolezza. Per esempio, materiali termoplastici come il polimetilmetacrilato o il policarbonato presentano il problema della scarsa resistenza al contatto con la maggior parte dei prodotti chimici e solventi ed una scarsa lavorabilità, poiché tendono a fondere durante processi di lavorazione meccanica quali fresatura, tornitura, foratura molatura e lucidatura. Inoltre, il policarbonato presenta un'elevata birifrangenza e fenomeni di aberrazione cromatica, che lo rendono non idoneo ad applicazioni ottiche di elevata qualità.

Per applicazioni oftalmiche sono di particolare interesse commerciale i vetri organici termoindurenti ottenuti dalla polimerizzazione dell'ADC, noto con il nome di Allil Diglicol Carbonato (ADC), grazie alle loro peculiari proprietà meccaniche, di resistenza all'invecchiamento e di lavorabilità, come descritto

ad esempio da F. Strain, in: "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", First Edition, Dekker Inc., New York, Vol. 11, pag. 452 e seguenti; e in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (1964), Vol. 1, pag. 799 e seguenti, Interscience Publishers, New York.

Il successo commerciale conseguito dall'ADC è dovuto, oltre che alle buone proprietà dei polimerizzati, anche alla tecnica di produzione dei manufatti, relativamente semplice, nota come "casting".

Operando secondo detta tecnica, le composizioni liquide contenenti l'iniziatore di polimerizzazione, sono versate nella cavità di uno stampo ottenuto accoppiando due elementi di vetro, separati da guarnizione distanziatrice in materiale idoneo.

Le composizioni liquide sono quindi sottoposte a polimerizzazione mediante trattamento termico con innalzamento graduale della temperatura, generalmente compresa tra 30°C e 110°C, con tempi di polimerizzazione che possono generalmente variare tra 10 ore e 100 ore. Al termine del suddetto trattamento, gli stampi sono aperti e si recuperano i manufatti polimerizzati.

L'impiego dell'ADC presenta tuttavia alcuni

inconvenienti che rendono il processo di produzione dei manufatti a base di tale composizione rischioso dal punto di vista della sicurezza ed economicamente oneroso.

La reazione di polimerizzazione del monomero in questione è infatti generalmente condotta in presenza di iniziatori perossidici appartenenti alla famiglia dei dialchil-perossi-dicarbonati, come ad esempio il diisopropil-perossi-dicarbonato (IPP).

L'IPP è disponibile commercialmente, diluito in una concentrazione variabile nel monomero. Tale soluzione, che consente di ridurre la pericolosità connessa all'instabilità termica del perossido, non risolve però il problema del trasporto e stoccaggio del perossido a temperature sfavorevoli. Questa soluzione presenta inoltre l'inconveniente di aumentare notevolmente la quantità di iniziatore da stoccare e maneggiare giornalmente e i costi di esercizio.

Inoltre, una volta preparata, la soluzione del monomero con il catalizzatore deve essere utilizzata in tempi brevi per evitare l'insorgere di reazioni di polimerizzazione premature, oppure, sempre per evitare tale inconveniente, il casting deve essere effettuato a bassa temperatura (a 0°C circa).

E' facilmente intuibile come questa criticità rappresenti una seria complicazione del processo di produzione precedentemente descritto.

Infine, sebbene i vetri organici derivanti dalla polimerizzazione dell'ADC siano, come evidenziato in precedenza, dotati di buone proprietà ottiche e fisico-meccaniche, nel corso degli anni si è fatta sempre più pressante la richiesta sul mercato di manufatti con proprietà ottiche e meccaniche ulteriormente migliorate, in particolare con riferimento a trasparenza, elevata tenacità e resistenza all'urto.

Procedimenti di casting alternativi come l'UV-curing, sono molto più veloci e permettono di ottenere vetri organici termoindurenti a partire da monomeri acrilici o metacrilici multifunzionali. Questi materiali, tuttavia, mostrano una scarsa resistenza all'impatto e all'abrasione ed inferiori proprietà ottiche rispetto al polimero ottenuto per polimerizzazione dell'ADC.

Recentemente, come descritto nella domanda di brevetto internazionale W003/044071, sono stati proposti, specificatamente per il settore delle lenti oftalmiche ed in alternativa al policarbonato, materiali ad alta resistenza all'impatto a base di

polimeri poliuretano-urea. Tuttavia le lenti prodotte con tali materiali presentano ancora, come nel caso del policarbonato, difficoltà di lavorazione, scarsa colorabilità con la tecnica di immersione ed, inoltre, le lenti ottenute tendono ad ingiallire nel tempo a causa di reazioni di ossidazione.

Infine, poiché il tempo di vita della miscela (pot life) è molto breve (inferiore al minuto), è indispensabile per la preparazione di manufatti l'impiego di sofisticate e costose apparecchiature miscelatrici/dispensatrici o di macchine ancora più sofisticate che utilizzano una tecnica di trasformazione nota come RIM (Reaction Injection Molding).

Scopo della presente invenzione è quindi quello di superare gli inconvenienti delle composizioni e dei procedimenti secondo lo stato dell'arte, realizzando nuovi vetri organici aventi tutte le favorevoli caratteristiche di alcuni materiali già esistenti, in particolare le ottime proprietà ottiche, di lavorabilità e tingibilità proprie del polimero dell'ADC, ma dotati allo stesso tempo di una migliorata tenacità e resistenza all'impatto.

Inoltre, scopo della presente invenzione è anche quello di individuare un procedimento per la

produzione di vetri organici, cioè dei manufatti finali, a partire dal nuovo materiale, che sia semplice e poco costoso.

La presente invenzione consente di conseguire entrambi gli obiettivi. Infatti essa riguarda un semplice procedimento di casting per la produzione di manufatti trasparenti in materiale plastico termoindurente di tipo poliuretano dotato di eccellenti proprietà fisico meccaniche a partire da composizioni liquide polimerizzabili che formano ulteriore oggetto della presente invenzione.

Dette composizioni liquide polimerizzabili sono costituite da due componenti (A) e (B) in un rapporto ponderale che varia tra 1,2:1 e 2,2:1, dove il componente (A) è costituito da una miscela di un diisocianato cicloalifatico monomero e di un prepolimero ottenuto per reazione tra detto diisocianato cicloalifatico monomero e uno o più polioli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola ed un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole; con un rapporto in peso tra diisocianato cicloalifatico monomero e prepolimero tale che la percentuale in peso finale di gruppi isocianato liberi in detto componente (A) varia dal 20% al 30% rispetto al peso totale del componente (A); e il

componente (B) è costituito da uno o più polioli aventi un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole e con una funzionalità che varia tra 2 e 5.

Il procedimento per la produzione di vetri organici della presente invenzione consiste in un procedimento di casting per la produzione di vetri organici a partire da composizioni liquide polimerizzabili di tipo poliuretano, che comprende le seguenti fasi:

a) miscelazione di due componenti (A) e (B) in un rapporto ponderale che varia tra 1,2:1 e 2,2:1, dove il componente (A) è costituito da una miscela di un diisocianato cicloalifatico monomero e di un prepolimero ottenuto per reazione tra detto diisocianato cicloalifatico monomero e uno o più polioli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola ed un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole; con un rapporto in peso tra diisocianato cicloalifatico monomero e prepolimero tale che la percentuale in peso finale di gruppi isocianato liberi in detto componente (A) varia dal 20% al 30% rispetto al peso totale del componente (A); e il componente (B) è costituito da uno o più polioli aventi un peso molecolare compreso tra 200 to 2000 g/mole e una funzionalità che varia tra 2 e 5;

b) aggiunta di un catalizzatore di polimerizzazione alla composizione liquida polimerizzabile ottenuta nella fase a);

c) miscelazione per un tempo che varia da 5 a 10 minuti, ad una pressione assoluta che varia da 5 a 10 mbar e ad una temperatura che varia da 10 a 30°C;

d) riempimento di uno o più stampi e polimerizzazione della composizione liquida per trattamento termico con temperature nell'ambito da 30 a 110°C e con tempi di polimerizzazione che variano da 1 ora a 10 ore.

Oggetto della presente invenzione sono anche i vetri organici ottenuti mediante il procedimento di casting e polimerizzazione di dette composizioni.

Infine, ulteriore oggetto della presente invenzione sono i manufatti o articoli ottici ottenuti mediante il procedimento di casting e polimerizzazione della composizione polimerizzabile, quali, ad esempio, lenti oftalmiche e filtri solari, schermi protettivi e di sicurezza, oblò di visualizzazione, collettori e pannelli solari e fotovoltaici, substrati per dischi ottici, pannelli per "displays" e videoterminali.

Il procedimento di casting e polimerizzazione secondo la presente invenzione, apparentemente simile

a quello convenzionale dell'ADC ben conosciuto dagli esperti del ramo, consente di conseguire due sorprendenti vantaggi rispetto a questo processo già noto: un primo vantaggio è rappresentato da una sufficientemente lunga stabilità della composizione polimerizzabile a temperature prossime a quella ambiente, tale da consentire anche il riempimento di un congruo numero di stampi e, contemporaneamente, tempi di polimerizzazione abbastanza brevi e generalmente inferiori a quelli necessari per la polimerizzazione dell'ADC.

I materiali plastici termoindurenti poliuretanicici ottenuti con il procedimento di casting e polimerizzazione secondo la presente invenzione, esibiscono eccellenti proprietà ottiche e eccellente lavorabilità, simili a quelle che caratterizzano il polimero dell'ADC, ma rispetto a quest'ultimo, sono dotati di una resistenza all'impatto e tenacità notevolmente superiori. Tali caratteristiche rendono il materiale idoneo per fabbricazione di manufatti complessi non realizzabili con il polimero dell'ADC.

La quantità del catalizzatore nel procedimento secondo la presente invenzione è ottimizzata in modo tale da ottenere una concentrazione finale che permette di conseguire un tempo di vita della

soluzione sufficientemente lungo e un ridotto tempo di polimerizzazione in stampo economicamente vantaggioso.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLA PRESENTE INVENZIONE

Come detto precedentemente, la presente invenzione riguarda un procedimento di casting e polimerizzazione di composizioni liquide polimerizzabili di tipo poliuretano per la produzione di vetri organici dotati di buone proprietà ottiche e fisico-meccaniche.

La composizione liquida polimerizzabile, poliuretano, secondo la presente invenzione è costituita dal componente (A) e dal componente (B).

Componente (A)

Il componente (A) della composizione polimerizzabile secondo la presente invenzione è costituito da una miscela di un diisocianato cicloalifatico monomero e di un prepolimero ottenuto per reazione tra detto diisocianato cicloalifatico monomero e uno o più polioli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola ed un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole. Il rapporto ponderale tra diisocianato cicloalifatico monomero e prepolimero nel componente (A) della composizione secondo la presente invenzione è tale che la

percentuale in peso finale di gruppi isocianato liberi in detto componente (A) varia dal 20% al 30% in peso rispetto al peso totale del componente (A).

Il diisocianato cicloalifatico monomero del componente (A) della composizione secondo la presente invenzione è scelto tra cicloesano diisocianato, metil cicloesano diisocianato, bis(isocianato metil) cicloesano, 4,4'-metilene bis(cicloesil isocianato), 3-isocianato metil-3,5,5-trimetil cicloesil isocianato comunemente noto come isoforondiisocianato, 2,5(6) diisocianato-metilbicciclo(2,2,1)eptano e bis(isocianato metil)cicloesano. Preferibilmente il diisocianato cicloalifatico monomero del componente (A) della composizione secondo la presente invenzione è scelto tra 4,4'-metilene bis(cicloesil isocianato) e bis(isocianato metil) cicloesano.

Il poliolo utilizzato per la sintesi del prepolimero del componente (A) è almeno un poliolo avente due o più gruppi ossidrilici per molecola ed un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole, preferibilmente tra 200 e 1000 g/mole.

Il poliolo è scelto tra gruppi costituiti da poliestere polioli, policaprolattone polioli, polietere polioli, policarbonato polioli o loro

miscele, e nel caso di più polioli essi sono scelti indipendentemente tra i gruppi sopra indicati, descritti ad esempio in High Polymers, Vol. XVI; "Polyurethane Chemistry and Technology", di Saunders and Frisch, Interscience Publishers, New York, Vol. I, pp 32-42, 44-54 (1962) e Vol. II, pp. 5-6, 198-199 (1964); e "Developments in Polyurethanes", Vol. I, J.M. Burst, ed., Applied Science Publishers, pp. 1-76 (1978).

Preferibilmente i poliesteri polioli sono scelti tra esteri di polioli aventi da 2 a 10 atomi di carbonio, come ad esempio etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butandiolo, neopentilglicol, 1,6-esandiolo e acidi dicarbossilici aventi da 4 a 10 atomi di carbonio come ad esempio acido adipico, acido succinico e acido sebacico. Tra questi, i più preferiti sono esteri adipici di 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo and 1,10-decandiolo.

I policaprolattone polioli sono preferibilmente prodotti di reazione di E-caprolattone con un poliolo a basso peso molecolare avente da 2 a 10 atomi di carbonio scelto più preferibilmente fra 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,10-decandiolo e neopentilglicol.

I polietere polioli sono preferibilmente

politetrametilenglicol (PTMG) o il prodotto di condensazione di un poliolo, più preferibilmente glicerina o trimetilolpropano, con etilene ossido e/o propilene ossido avente un peso molecolare tra 200 e 1000 g/mole o loro miscele.

I policarbonato polioli sono preferibilmente policarbonati alifatici contenenti unità 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,10-decandiolo, trimetilolpropano o neopentilglicol.

La sintesi del prepolimero del componente (A) è condotta a temperature fra 90 e 110°C, addizionando progressivamente il poliolo al diisocianato cicloalifatico in atmosfera inerte di azoto. Il procedere della reazione è seguito mediante determinazione della concentrazione di isocianato residuo mediante titolazione. La quantità di poliolo messo a reagire è tale che la percentuale in peso finale di gruppi isocianato liberi nel componente (A) varia dal 20% al 30% in peso rispetto al peso totale della componente (A), corrispondente ad una concentrazione finale di diisocianato cicloalifatico monomero nel componente (A) generalmente compresa tra 50% e 90% in peso rispetto al peso totale della componente (A).

Questa elevata concentrazione di diisocianato

monomero permette di ottenere valori di viscosità molto bassi in confronto con analoghi prodotti dell'arte nota e tale caratteristica, in combinazione con altre peculiarità della tecnica di casting secondo la presente invenzione che evidenzieremo in seguito, permette di evitare l'uso di sofisticati e costosi macchinari per la produzione di manufatti ottici. Tale caratteristica, è essenziale inoltre nel particolare procedimento di produzione di vetri organici, oggetto della presente invenzione, tramite un procedimento di casting manuale, simile a quello dell'ADC con IPP, dove per casting manuale si intende un casting non assistito da sofisticate macchine miscelatrici/dispensatrici.

Agenti distaccanti o altri additivi possono essere incorporati nel componente (A) in questa fase.

Componente (B)

Il componente (B) della composizione polimerizzabile secondo la presente invenzione è costituito da uno o più polioli aventi un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole e preferibilmente tra 200 e 1000 g/mole ed una funzionalità tra 2 e 5 e preferibilmente tra 2 e 3.

I polioli del componente (B) sono scelti tra i polioli già esemplificati nella definizione del

componente (A) di cui sopra.

Il poliolo del componente (B) può essere indifferentemente uguale o diverso da quello utilizzato per la sintesi del prepolimero del componente (A).

Tuttavia, per favorire la compatibilità chimica tra i componenti (A) e (B), è preferibile che i polioli di entrambi i componenti siano uguali o perlomeno appartenenti alla stessa famiglia chimica.

Per lo stesso motivo, è preferibile che i due componenti (A) e (B) abbiano viscosità simili e sufficientemente basse.

I vetri organici o articoli ottici secondo la presente invenzione sono preparati mediante reazione di polimerizzazione dei componenti (A) e (B) secondo opportuni rapporti ponderali generalmente compresi tra 1,2:1 e 2,2:1, in presenza di appropriati catalizzatori e additivi.

Il catalizzatore utilizzato per il procedimento di produzione di vetri organici secondo la presente invenzione è preferibilmente un catalizzatore di tipo metallico, dove il metallo è scelto tra stagno, zinco, bismuto, titanio, zirconio e mercurio. In particolare il catalizzatore è scelto tra sali di detti metalli quali dibutil stagno dilaurato, bismuto

nitrate, zinco naftenato, fenil mercurio neodecanoato.

Catalizzatore preferito è il fenil mercurio neodecanoato.

Gli additivi possono essere incorporati nel componente (A) o nel componente (B) o in entrambi prima della fase di miscelazione a) oppure possono essere aggiunti durante la fase di miscelazione a) dei due componenti. Esempi non limitativi di tali additivi sono agenti distaccanti quali alchil fosfati o tensioattivi fluorurati non ionici, coloranti, compresi quelli fotocromatici, azzurranti, assorbitori UV della famiglia dei benzotriazoli, quali ad esempio il Tinuvin 571 della Ciba, assorbitori IR, stabilizzanti alla luce tipo Hals quali ad esempio il prodotto commerciale Lowilite 76 della Chemtura, antiossidanti, quali ad esempio il prodotto commerciale Anox 70 della Chemtura.

Un ulteriore miglioramento delle proprietà meccaniche quali durezza, resistenza all'impatto e all'abrasione può essere ottenuto mediante l'aggiunta di nanoparticelle inorganiche a base di sali, o preferibilmente a base di ossido di zinco, ossido di cerio, ossido di silicio, ossido di alluminio, ossido di titanio o ossido di zirconio.

Come già evidenziato in precedenza, il procedimento di casting e polimerizzazione delle composizioni liquide polimerizzabili di tipo poliuretano secondo la presente invenzione, è per alcuni aspetti simile a quello convenzionale utilizzato per l'ADC.

Rispetto a quest'ultimo, la variante più significativa è che il catalizzatore che promuove la reazione di polimerizzazione è aggiunto alla miscela dei componenti (A) e (B) immediatamente prima della colatura nello stampo, cioè nella fase c) del procedimento secondo la presente invenzione.

Questo consente di conseguire contemporaneamente e sorprendentemente due risultati particolarmente favorevoli ed apparentemente contraddittori, vale a dire: una elevata stabilità della composizione liquida polimerizzabile durante la fase di miscelazione dei due componenti (come si vede dal grafico dell'Esempio 1 che segue, dove si può rilevare che a temperatura ambiente, anche dopo un tempo considerevole, dell'ordine delle 20 ore dalla preparazione della miscela, non si ha aumento significativo della viscosità), mentre i procedimenti per i sistemi poliuretano dello stato dell'arte prevedono stabilità dell'ordine di pochi minuti e,

contemporaneamente, tempi di polimerizzazione in stampo abbastanza brevi e generalmente inferiori a quelli necessari per la polimerizzazione dell'ADC come sarà evidenziato negli esempi sperimentali che seguono.

L'elevata stabilità della composizione liquida polimerizzabile secondo la presente invenzione è il requisito fondamentale per consentire l'uso del procedimento di casting manuale, cioè non assistito da sofisticate macchine miscelatrici/dispensatrici in quanto, per ottenere ad esempio una lente priva di difetti ottici (quali linee di flusso, tensionature ecc.), sono necessari tempi di miscelazione dei componenti (A) e (B) relativamente lunghi, dell'ordine di almeno 1 ora. Questo non è realizzabile se l'aggiunta del catalizzatore è effettuata all'inizio della miscelazione dei componenti (A) e (B), in quanto il relativamente rapido incremento di viscosità rende molto difficoltosa l'omogeneizzazione della soluzione e il riempimento degli stampi.

Al contrario, l'aggiunta e la dissoluzione in una fase successiva di piccole quantità del catalizzatore, è un processo molto semplice e veloce, dell'ordine di alcuni minuti. Ciò permette di

disporre di un tempo sufficientemente lungo per la miscelazione dei componenti (A) e (B) prima dell'aggiunta del catalizzatore e anche di disporre di un tempo sufficientemente lungo durante il quale la viscosità della composizione polimerizzabile rimanga sufficientemente bassa in modo da consentire la fase di riempimento degli stampi, operazione quest'ultima che, in ogni caso, deve essere completata entro tempi ragionevoli. A tale scopo è necessario pianificare opportunamente la quantità di composizione polimerizzabile da preparare in relazione alla concentrazione di catalizzatore caricata.

Più in particolare, il procedimento di produzione di vetri organici secondo la presente invenzione prevede un procedimento di casting e polimerizzazione della composizione liquida polimerizzabile a base di poliuretani che comprende le seguenti fasi:

a) miscelazione in un primo miscelatore di due componenti (A) e (B) in un rapporto ponderale che varia tra 1,2:1 e 2,2:1, dove il componente (A) è costituito da una miscela di un diisocianato cicloalifatico monomero e di un prepolimero ottenuto per reazione tra detto diisocianato cicloalifatico

monomero e uno o più polioli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola ed un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole; con un rapporto in peso tra diisocianato cicloalifatico monomero e prepolimero tale che la percentuale in peso finale di gruppi isocianato liberi in detto componente (A) varia dal 20% al 30% rispetto al peso totale del componente (A); e il componente (B) è costituito da uno o più polioli aventi un peso molecolare compreso tra 200 to 2000 g/mole e con una funzionalità che varia tra 2 e 5.

Tale prima fase a) è condotta senza aggiunta del catalizzatore. Additivi quali UV-absorbers, coloranti, agenti distaccanti ecc. possono essere aggiunti in questo stadio, se non precedentemente additivati nei singoli componenti. La fase di miscelazione a) si effettua ad una temperatura prossima a quella ambiente (20-30°C) e ad una pressione assoluta di 5-10 mbar fino all'ottenimento di una miscela omogenea. Essa richiede normalmente un tempo compreso da circa 1 ora a circa 3 ore in funzione della quantità di prodotto e del tipo di miscelatore utilizzato. La miscela così ottenuta, può essere conservata ad una temperature prossima a quella ambiente per diverse ore senza apprezzabile

aumento di viscosità. A temperature inferiori, la stabilità della miscela priva di catalizzatore aumenta ulteriormente. Nel corso della miscelazione sotto vuoto si ha il completo degasaggio della soluzione che garantisce l'ottenimento di articoli ottici polimerizzati privi di bolle.

La fase a) è seguita dalla fase b) di aggiunta del catalizzatore di polimerizzazione alla composizione liquida polimerizzabile ottenuta nella fase a), fase b) che può essere effettuata previo trasferimento della soluzione ottenuta nella fase a) in un secondo miscelatore di capacità inferiore rispetto al primo. La composizione liquida della fase a) può essere sottoposta ad un processo di filtrazione per eliminare eventuali contaminanti dispersi che inficerebbero la qualità ottica del manufatto finale. Filtri utili allo scopo sono filtri del tipo a cartuccia in polipropilene o nylon con porosità di 0.5-1 micron assoluti.

In alternativa, è possibile evitare l'uso di un secondo miscelatore ed effettuare l'aggiunta del catalizzatore nel primo ed unico miscelatore, una volta ottenuta la completa omogeneizzazione dei due componenti.

Come detto, la fase b) prevede l'aggiunta del

catalizzatore; il catalizzatore è aggiunto in una quantità tale da ottenere una concentrazione finale che permette di conseguire un tempo di vita della soluzione sufficientemente lungo e un ridotto tempo di polimerizzazione in stampo, che è economicamente vantaggioso.

La concentrazione ottimale di catalizzatore è compresa tra 100 e 2000 ppm a seconda del tipo di catalizzatore. In particolare, nel caso del fenil mercurio neodecanoato, che è il catalizzatore preferito, la concentrazione ottimale è compresa tra 200 e 400 ppm.

La fase c) di miscelazione della composizione polimerizzabile, nel procedimento secondo la presente invenzione, è condotta per un tempo che varia da 5 a 10 minuti. Preferibilmente tale fase c) è condotta ad una pressione assoluta di 5-10 mbar, ad una temperatura compresa tra 10 e 25°C e per un tempo sufficiente per l'ottenimento di una soluzione omogenea. Normalmente il tempo di miscelazione necessario è varia da 5 a 10 minuti circa.

La fase d) prevede il riempimento degli stampi o colatura in stampo e la polimerizzazione della composizione liquida per trattamento termico con temperature nell'ambito da 30 a 110°C e con tempi di

polimerizzazione che variano da 1 ora a 10 ore.

In alternativa o addizionalmente, la filtrazione della composizione liquida può essere effettuata immediatamente prima della colatura nello stampo. Per il casting si possono utilizzare stampi di vari materiali come ad esempio vetro o metalli. Tradizionalmente per le lenti oftalmiche si fa uso di stampi in vetro, tuttavia quelli in metallo offrono alcuni vantaggi come ad esempio una migliore capacità di disperdere il calore derivante dalla reazione di polimerizzazione. Stampi metallici idonei possono essere realizzati in acciaio inox, nichel, alluminio, rame, cromo, argento ed oro.

Le composizioni liquide vengono quindi sottoposte a polimerizzazione mediante trattamento termico preferibilmente con innalzamento graduale della temperatura generalmente compresa tra 40°C a 110°C, con tempi di polimerizzazione che possono generalmente variare tra 1 ora e 10 ore, preferibilmente tra 2 e 8 ore.

Dalla precedente descrizione, risulta evidente che il procedimento di casting e polimerizzazione secondo la presente invenzione offre due vantaggi sostanziali rispetto alla tecnica di casting dell'ADC: 1) la preparazione della composizione

polimerizzabile è effettuata a temperatura ambiente;
2) i tempi di polimerizzazione risultano essere la metà o un terzo, consentendo quindi l'utilizzo di un numero di stampi più limitato che viene utilizzato più volte nell'arco della giornata.

Allo stesso tempo il procedimento secondo la presente invenzione non presenta gli svantaggi dei sistemi poliuretano e poliuretano-urea attualmente disponibili che richiedono l'uso di sofisticate macchine di miscelazione.

Inoltre la contrazione di volume (shrinkage) osservata nel corso della polimerizzazione nel procedimento secondo la presente invenzione è inferiore al 2%, rendendo agevole il casting anche di articoli ottici di forma complessa.

I polimeri ottenuti con la composizione polimerizzabile e il procedimento secondo la presente invenzione hanno elevata trasparenza, ottime proprietà meccaniche e lavorabilità.

Sono ulteriore oggetto della presente invenzione anche i manufatti o articoli ottici ottenuti con il procedimento di casting e polimerizzazione delle composizioni polimerizzabili precedentemente descritte, quali ad esempio lenti oftalmiche, lenti da sole, lenti di Fresnel, schermi protettivi, oblò

di visualizzazione, pannelli solari e fotovoltaici, guide ottiche, componenti per telefoni cellulari, substrati per dischi ottici, pannelli per "displays" e videoterminali, tubi trasparenti. Questi articoli possono anche essere prodotti mediante lavorazione con macchine utensili a partire da sbozzi o semilavorati.

Detti manufatti o articoli ottici possono essere induriti superficialmente con vernici antigraffio oppure possono essere resi antiriflesso con le tecniche e i materiali normalmente utilizzati per i manufatti in ADC.

I vantaggi della tecnica di casting e polimerizzazione delle composizioni polimerizzabili secondo la presente invenzione, che prevede l'aggiunta posticipata di una piccola quantità di catalizzatore o iniziatore di polimerizzazione, risulteranno evidenti dagli esempi sperimentali che seguono, da non ritenersi in alcun modo limitativi della portata dell'invenzione stessa.

In detti esempi sono state preparate lastre piane e lenti oftalmiche neutre assemblando come precedentemente descritto stampi in vetro e guarnizioni distanziatrici in polivinilcloruro plastificato, in copolimero etilene-vinilacetato

(EVA), in polietilene a bassa densità (LDPE), o altro materiale idoneo, compatibilmente con le condizioni di lavorazione.

Le composizioni liquide polimerizzabili sono state quindi sottoposte a polimerizzazione mediante trattamento termico in stufa a circolazione forzata, con innalzamento graduale della temperatura come riportato negli esempi sperimentali che seguono.

Le proprietà fisico-meccaniche sono state determinate sui prodotti polimerizzati o vetri organici così ottenuti; in particolare, le seguenti caratteristiche sono state determinate sulle lastre piane:

(a) Caratteristiche ottiche

- Indice di rifrazione (n_{20}^D): misurato con rifrattometro di Abbe (ASTM D-542);

- Indice di giallo (YI), (ASTM D-1925), determinato con spettrofotometro Macbeth 1500 Plus e definito come:

$$YI = 100/Y \cdot (1,277X - 1,06Z)$$

- Trasmittanza luminosa (ASTM D-1003), determinato con spettrofotometro Macbeth Color i5, ed espresso come valore tristimolo Y;

- Haze % (ASTM D-1003), determinato con spettrofotometro Macbeth Color i5.

(b) Caratteristiche fisiche e meccaniche

- Densità: determinata con bilancia idrostatica alla temperatura di 20°C (ASTM D-792);
- Durezza Rockwell (M) misurata con durometro Rockwell (ASTM D-785);
- Resistenza all'urto Izod senza intaglio (ASTM D-256 modificato);
- Temperatura di deflessione sotto carico 1,82 MPa (HDT) (ASTM D-648).

Le seguenti proprietà sono state determinate sulle lenti neutre:

(c) Tingibilità

E' stata determinata la capacità del materiale di adsorbire superficialmente un colorante mediante immersione di una lente neutra in un bagno acquoso nel quale è stato disperso il colorante BPI gray.

A tale scopo la lente è stata immersa in detto bagno di colorazione per 15-30 minuti a temperature comprese tra 80 e 85°C e, dopo risciacquo con acqua demineralizzata, è stata determinata la trasmittanza della lente mediante misura della coordinata cromatica Y come descritto da CIE (1931) Standard Observer.

(d) Resistenza chimica

E' stata valutata l'insorgenza di difetti in

campioni di lastre piane dopo immersione per 5 minuti nei seguenti solventi: acetone, alcool etilico, H_2SO_4 (soluzione acquosa al 40%) e NaOH (soluzione acquosa al 10%).

Dagli esempi sotto riportati, risulteranno chiaramente i vantaggi derivanti dal procedimento di casting e polimerizzazione delle composizioni polimerizzabili secondo la presente invenzione rispetto a procedimenti e composizioni dell'arte nota che in alcuni casi sono riportati a scopo comparativo.

ESEMPIO 1

a) Preparazione del Componente (A)

Il componente (A) è stato preparato a partire da:

- 4,4'-metilene bis(cicloesil isocianato), nome commerciale Desmodur W della Bayer AG, avente una concentrazione un contenuto di gruppi isocianato pari a circa 32% in peso;
- Trimetilolpropano alcossilato, nome commerciale POLYOL R3530 della Perstorp, avente un numero di ossidrile pari a 530 mg KOH/g e peso molecolare nominale pari a 310 g/mole.

In un pallone incamiciato a tre colli, munito di termometro ed agitatore magnetico, sono stati

caricati a temperatura ambiente 262 g (1 mole) di Desmodur W. E' stato quindi applicato un vuoto di circa 2 mbar, rotto con azoto anidro. Quest'operazione è stata ripetuta 3 volte in modo da creare una atmosfera inerte.

Successivamente 37,2 g (0.12 moli) di POLYOL R3530 sono stati aggiunti lentamente sotto agitazione e battente di azoto a 100°C. La quantità di poliolo aggiunta è tale che a fine reazione la concentrazione di gruppi isocianato non reagiti è pari a circa 24% - 26%.

La reazione è stata condotta a questa temperatura per circa 8 ore, controllando nel tempo il contenuto di gruppi isocianato residuo mediante titolazione.

Al termine della reazione la miscela di reazione è stata raffreddata e filtrata su un filtro in polipropilene da 1 micron ottenendo così circa 290 g di un prodotto liquido avente le seguenti caratteristiche:

- Viscosità (25°C): 450 cSt;
- Densità (20°C): 1.09 g/ml;
- Isocianato libero: 25.2 %;
- Colore Apha: 10.

Il prodotto così ottenuto è un miscela di 4,4'-

metilene bis(cicloesil isocianato) monomero come componente principale, la parte rimanente essendo costituita da addotti di detto diisocianato cicloalifatico con il trimetilolpropano alcossilato.

b) Preparazione del componente (B)

Il componente (B) è lo stesso poliolo utilizzato nella sintesi del componente (A) indicato al punto a), cioè trimetilolpropano alcossilato (POLYOL R3530 della Perstorp) al quale è stato aggiunto un azzurrante ottico (pigmento violetto, Color Index 23, disperso al 10% nel poliolo) in concentrazione pari allo 0.02% in peso rispetto al peso totale del componente (B).

c) Casting

In un pallone incamiciato a due colli, munito di termometro ed agitatore magnetico, sono stati caricati 180 g del componente (A) e 100 g del componente (B) precedentemente preparati, e il tutto è stato miscelato a 23°C per circa 1 ora ad una pressione assoluta di 5 mbar.

La soluzione degassata così ottenuta è stata successivamente filtrata su un filtro in polipropilene da 1 micron. Essa presenta le seguenti proprietà:

- Viscosità (25°C): 600 cSt;

- Densità (20°C): 1.07 g/ml;
- Indice di rifrazione (n_{20}^D): 1.484;
- Colore Apha: 8.

A detta soluzione sono stati poi aggiunti 0.08 g di catalizzatore (fenil mercurio neodecanoato) e 1,4 g di un agente distaccante tipo alchil fosfato (nome commerciale "Zelec UN" della Du Pont), quantità rispettivamente uguali a circa lo 0,03% in peso e 0,5 % in peso rispetto al peso totale dei componenti (A) e (B).

La composizione polimerizzabile così ottenuta è stata miscelata per ulteriori 5 minuti a 23°C e ad una pressione assoluta di 5 mbar e quindi colata negli stampi.

d) Polimerizzazione e valutazione dei poliuretani ottenuti

La suddetta composizione, denominata Composizione (1), è stata sottoposta a polimerizzazione mediante trattamento termico in stufa a circolazione forzata, con innalzamento graduale della temperatura da 40°C a 105°C in 7 ore (precisamente da 40 a 60°C in 2 ore, da 60 a 105°C in 3 ore, seguita da 2 ore in isoterma a 105°C) e, sui vetri organici così ottenuti, sono state determinate le caratteristiche riportate in Tabella 1, poste a

confronto con le corrispondenti caratteristiche di un polimero dell'ADC ottenuto con IPP al 3% in peso e un ciclo di polimerizzazione della durata di 20 ore con aumento progressivo della temperatura da 40 a 80°C.

Tabella 1

Composizione		(1)	(ADC)
Densità, 20°C, g/ml		1,110	1,311
YI ^(a)		0,2	1,0
Trasmittanza luminosa, Y		92,5	92,8
Haze, %		0,1	0,1
Durezza Rockwell ^(a)		100	99
Resistenza urto Izod, KJ/m ²		140	25
HDT, °C		76	58
n ₂₀ ^D		1,506	1,500
Tingibilità, (30' a 85°C), Y (colore lente)		25,2 (omogeneo)	35,9 (omogeneo)
Resistenza chimica	Acetone	Nessun difetto	Nessun difetto
	Alcool etilico		
	H ₂ SO ₄ , (sol. acq. 40%)		
	NaOH, (sol. acq. 10%)		

^(a) Spessore lastra = 5 mm

I poliuretani trasparenti secondo la presente invenzione mostrano ottime proprietà ottiche e fisico-meccaniche. In particolare i valori di Haze e Trasmittanza luminosa sono praticamente uguali a quelli del polimero dell'ADC e sono migliori di quelli dei sistemi poliuretano-urea dell'arte nota.

Come indicato precedentemente, la composizione priva di catalizzatore presenta una elevata stabilità a temperature prossime a temperatura ambiente, come risulta dal grafico riportato in Figura 1, dove è evidente che anche dopo 20 ore dalla preparazione della miscela, non si ha aumento significativo di viscosità.

Con l'aggiunta del catalizzatore si rileva un progressivo aumento della viscosità (vedi grafico riportato in Figura 2). Tuttavia, restando su valori di concentrazione del catalizzatore nell'ambito di 200-300 ppm, è possibile mantenere la viscosità della composizione su valori sufficientemente bassi per un tempo sufficiente lungo da permettere il riempimento di un congruo numero di stampi.

ESEMPIO 2

Sono state preparate le composizioni liquide n° (2), (3) e (4) di Tabella 2, polimerizzabili secondo la presente invenzione in vetri organici dotati di

buone proprietà ottiche e fisico-meccaniche. Tali composizioni prevedono lo stesso componente (A) dell'Esempio 1 mentre il componente (B) è costituito da miscele di trimetilolpropano alcossilato, dietilenglicol e neopentilglicol nei rapporti indicati nella Tabella 3.

Tabella 2

Composizione		(2)	(3)	(4)	(5)
Componente (A)	Prodotto Es. 1 (g)	180	190	190	190
Componente (B)	(B1) (g)	100	100	-	-
	(B2) (g)	-	-	100	-
	(B3) (g)	-	-	-	100
Viscosità (25°C), cSt		-	494	-	-

Tabella 3

Componente (B)	(B) Es. 1	(B1)	(B2)	(B3)
Trimetilolpropano alcossilato (% peso)	100	90	85	80
Dietilenglicol (% peso)	-	10	15	10
Neopentilglicol (% peso)	-	-	-	10
Viscosità (25°C), cSt	1560	872	603	740

In Tabella 3 è evidente che l'aggiunta di dietilenglicol e neopentilglicol nel componente (B) porta ad una riduzione della viscosità di detto

componente, arrivando a valori prossimi a quello di 450 cSt del componente (A) e facilitando così la miscelazione dei due componenti.

Alle composizioni (2), (3), (4) e (5), dopo miscelazione per circa 1 ora a temperatura ambiente e ad una pressione assoluta di 0,5 mbar, sono stati addizionati 1,4 g di Zelec UN, 0,02 g dell'azzurante ottico dell'Esempio 1 e 0,08 g di fenil mercurio neodecanoato. Le composizioni così ottenute, sono state mescolate per ulteriori 5 minuti sotto vuoto e quindi è stato effettuato il riempimento degli stampi di vetro.

Con le suddette composizioni sono state preparate lenti neutre di 2 mm di spessore e lastre piane, mediante polimerizzazione in stufa a circolazione forzata, con innalzamento graduale della temperatura da 60°C a 110°C in 4 ore (precisamente da 60 a 110°C in 3 ore, seguito da 1 ora in isoterma a 110°C) e, sui vetri organici così ottenuti, sono state determinate le caratteristiche riportate nella Tabella 4.

Tabella 4

Composizione	(2)	(3)	(4)	(5)
Trasmittanza luminosa, Y	92,6	92,6	92,6	92,6
Haze, %	0,10	0,11	0,09	0,12
Durezza Rockwell ^(a)	85	87	84	88
Tingibilità, (30', 85°C), Y colore lente	28,3 Omogeneo	26,1 Omogeneo	28,9 Omogeneo	24,8 Omogeneo

Con le composizioni (3) e (5) sono state preparate anche lastre piane di 3 mm e 5 mm di spessore mediante polimerizzazione nelle condizioni precedentemente indicate e, sui vetri organici così ottenuti, sono state determinate le caratteristiche riportate nella Tabella 5.

Tabella 5

Composizione		(3)	(5)
Densità, 20°C, g/ml		1,120	1,120
YI ^(a)		0,15	0,22
Trasmittanza luminosa, Y		92,6	92,5
Haze, %		0,10	0,19
Durezza Rockwell ^(a)		94	100
Resistenza urto Izod, KJ/m ²		130	118
HDT, °C		75	78
n ^D ₂₀		1,507	1,506
Resistenza chimica	Acetone Alcool etilico H ₂ SO ₄ , (40%) NaOH, (10%)	Nessun difetto	Nessun difetto

^(a) Spessore lastra = 5 mm

Dall'esame delle Tabelle 4 e 5, risulta evidente che l'aggiunta di dietilenglicol e/o neopentilglicol nel componente (B) non comporta una significativa variazione delle proprietà dei polimerizzati rispetto a quelle della composizione (1) secondo la presente invenzione, con il vantaggio rispetto a questa di una minore viscosità e una maggiore stabilità nel tempo (vedi grafico riportato in Figura 3 che pone a confronto le curve di incremento della viscosità nel tempo a 23°C).

ESEMPIO 3

Con la composizione liquida n°(3) di Tabella 2 sono state preparate lenti semifinite monofocali

secondo il procedimento di casting descritto nell'Esempio 1 e, comparativamente, con la tecnica di casting dell'arte nota che prevede l'aggiunta del catalizzatore nello stadio iniziale.

Le composizioni liquide polimerizzabili, contenenti 300 ppm di catalizzatore fenil mercurio neodecanoato, sono state preparate secondo le modalità riportate in Tabella 6 e successivamente sono state iniettate negli stampi mediante pressurizzazione con azoto ad 1 bar(g).

Dette composizioni sono state quindi sottoposte al processo di polimerizzazione nelle condizioni indicate nell'Esempio 1, al termine del quale sono state ottenute lenti semifinite monofocali di diametro 75 mm e peso 60 grammi con le rese riportate in Tabella 6.

Tabella 6

Tecnica di casting	Presente invenzione	Arte nota
Tempo di miscelazione prima dell'aggiunta del catalizzatore (minuti)	60	0
Tempo di miscelazione dopo l'aggiunta del catalizzatore (minuti)	10	10
Tempo di iniezione (minuti)	20	20
N° di lenti iniettate	40	40
N° di lenti senza difetti ottici	38	6

Come risulta evidente, con la tecnica di casting secondo la presente invenzione si è ottenuta una resa del 95% in lenti prive di difetti ottici, contro una resa del 15% in lenti prive di difetti ottici della tecnica di casting dell'arte nota.

I risultati di una ulteriore prova comparativa sono riportati nella Tabella 7.

Tabella 7

Tecnica di casting	Presente invenzione	Arte nota
Tempo di miscelazione prima dell'aggiunta del catalizzatore (minuti)	60	0
Tempo di miscelazione dopo l'aggiunta del catalizzatore (minuti)	10	60
Tempo di iniezione (minuti)	90	30
N° di lenti iniettate	120	18
N° di lenti senza difetti ottici	94	10

Con la tecnica di casting secondo la presente invenzione sono state iniettate 120 lenti semifinite in circa 90 minuti prima che l'aumento di viscosità della miscela rendesse tale operazione difficoltosa.

Con la tecnica nota, nelle stesse condizioni, è stato possibile iniettare solo 18 lenti con una resa

in termini di qualità ottica nettamente inferiore.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

Rivendicazioni

1. Composizione liquida polimerizzabile comprendente due componenti (A) e (B) in un rapporto ponderale che varia tra 1,2:1 e 2,2:1, dove il componente (A) è costituito da una miscela di un diisocianato cicloalifatico monomero e di un prepolimero ottenuto per reazione tra detto diisocianato cicloalifatico monomero e uno o più polioli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola ed un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole; con un rapporto in peso tra diisocianato cicloalifatico monomero e prepolimero tale che la percentuale in peso finale di gruppi isocianato liberi nel componente (A) varia dal 20% al 30% rispetto al peso totale del componente (A); e il componente (B) è costituito da uno o più polioli aventi un peso molecolare compreso tra 200 to 2000 g/mole e con una funzionalità che varia tra 2 e 5.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il diisocianato cicloalifatico monomero del componente (A) è scelto tra cicloesano diisocianato, metil cicloesano diisocianato, bis(isocianato metil) cicloesano, 4,4'-metilene bis(cicloesil isocianato), 3-isocianato metil-3,5,5-trimetil cicloesil isocianato comunemente

noto come isoforondiisocianato, 2,5(6) diisocianato-metilbicciclo(2,2,1)eptano e bis(isocianato metil)cicloesano.

3. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il diisocianato cicloalifatico monomero del componente (A) è scelto tra 4,4'-metilene bis(cicloesil isocianato) e bis(isocianato metil) cicloesano.

4. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il poliolo del prepolimero del componente (A) o del componente (B) è almeno un poliolo avente due o più gruppi ossidrilici per molecola ed un peso molecolare compreso tra 200 e 1000 g/mole.

5. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il o i polioli sono scelti, indipendentemente, tra gruppi costituiti da poliestere polioli, policaprolattone polioli, polietere polioli, policarbonato polioli o loro miscele.

6. Composizione secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che i poliestere polioli sono scelti tra esteri di polioli aventi da 2 a 10 atomi di carbonio e acidi dicarbossilici aventi da 4 a 10 atomi di carbonio.

7. Composizione secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che i poliesteri polioli sono esteri adipici di 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo e 1,10-decandiolo.

8. Composizione secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che i policaprolattone polioli sono prodotti di reazione di E-caprolattone con un poliolo a basso peso molecolare avente da 2 a 10 atomi di carbonio scelto preferibilmente fra 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,10-decandiolo e neopentilglicol.

9. Composizione secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che i polieteri polioli sono politetrametilenglicol (PTMG) o il prodotto di condensazione di un poliolo, preferibilmente glicerina o trimetilolpropano, con etilene ossido e/o propilene ossido avente un peso molecolare tra 200 and 1000 g/mole o loro miscele.

10. Composizione secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che i policarbonato polioli sono policarbonati alifatici contenenti unità 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,10-decandiolo, trimetilolpropano o neopentilglicol.

11. Composizione secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto che il

componente (B) è costituito da uno o più polioli aventi una funzionalità tra 2 e 3.

12. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che il poliolo del componente (B) è indifferentemente uguale o diverso da quello utilizzato per la sintesi del prepolimero del componente (A).

13. Procedimento per la produzione di vetri organici che prevede un procedimento di casting e polimerizzazione di composizioni liquide polimerizzabili di tipo poliuretano, comprendente le seguenti fasi:

a) miscelazione di due componenti (A) e (B) in un rapporto ponderale che varia tra 1,2:1 e 2,2:1, dove il componente (A) è costituito da una miscela di un diisocianato cicloalifatico monomero e di un prepolimero ottenuto per reazione tra detto diisocianato cicloalifatico monomero e uno o più polioli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola ed un peso molecolare compreso tra 200 e 2000 g/mole; con un rapporto in peso tra diisocianato cicloalifatico monomero e prepolimero tale che la percentuale in peso finale di gruppi isocianato liberi nel componente (A) varia dal 20% al 30% rispetto al peso totale del componente (A); e il

componente (B) è costituito da uno o più polioli aventi un peso molecolare compreso tra 200 to 2000 g/mole e una funzionalità che varia tra 2 e 5;

b) aggiunta di un catalizzatore di polimerizzazione alla composizione liquida polimerizzabile ottenuta nella fase a);

c) miscelazione per un tempo che varia da 5 a 10 minuti, ad una pressione assoluta che varia da 5 a 10 mbar e ad una temperatura che varia da 10 a 30°C;

d) riempimento di uno o più stampi e polimerizzazione della composizione liquida per trattamento termico con temperature nell'ambito da 30 a 110°C e con tempi di polimerizzazione che variano da 1 ora a 10 ore.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che la composizione liquida polimerizzabile è una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 2 a 12.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 13 o 14 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore di polimerizzazione è un catalizzatore di tipo metallico, dove il metallo è scelto tra stagno, zinco, bismuto, titanio, zirconio e mercurio.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è

scelto tra sali di detti metalli quali dibutil stagno dilaurato, bismuto nitrato, zinco naftenato, fenil mercurio neodecanoato.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è fenil mercurio neodecanoato.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 13 o 14, caratterizzato dal fatto che la concentrazione di catalizzatore è compresa tra 100 e 2000 ppm.

19. Procedimento secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che la concentrazione di fenil mercurio neodecanoato è compresa tra 200 e 400 ppm.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 13 o 14, caratterizzato dal fatto che eventuali additivi sono incorporati nel componente (A) o nel componente (B) o in entrambi prima della fase di miscelazione a) oppure sono aggiunti durante la fase di miscelazione a) dei due componenti.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 20, caratterizzato dal fatto che gli additivi sono agenti distaccanti, coloranti, azzurranti, assorbitori UV, assorbitori IR, stabilizzanti alla luce e/o antiossidanti.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 20,

caratterizzato dal fatto che l'additivo è costituito da nanoparticelle inorganiche a base di sali, o preferibilmente a base di ossido di zinco, ossido di cerio, ossido di silicio, ossido di alluminio, ossido di titanio o ossido di zirconio.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 13 o 14, caratterizzato dal fatto che la fase di miscelazione a) è condotta ad una temperatura prossima alla temperatura ambiente (20-30°C) e ad una pressione assoluta di 5-10 mbar fino all'ottenimento di una miscela omogenea.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 13 o 14, caratterizzato dal fatto che la fase a) è condotta per un tempo compreso da circa 1 ora a circa 3 ore.

25. Procedimento secondo la rivendicazione 13 o 14, caratterizzato dal fatto che la fase b) di aggiunta del catalizzatore è effettuata nello stesso miscelatore in cui è condotta la fase a) o in un secondo miscelatore, eventualmente preceduta da un processo di filtrazione.

26. Procedimento secondo la rivendicazione 13 o 14, caratterizzato dal fatto che la fase d) è condotta per un tempo che varia da 2 a 8 ore.

27. Vetri organici ottenibili mediante il procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a

26.

28. Manufatti o articoli ottici ottenibili dalla lavorazione dei vetri organici secondo la rivendicazione 27.

29. Manufatti o articoli ottici secondo la rivendicazione 28, quali lenti oftalmiche e filtri solari, schermi protettivi e di sicurezza, oblò di visualizzazione, collettori e pannelli solari e fotovoltaici, substrati per dischi ottici, pannelli per "displays" e videoterminali.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

DEG

Fig. 1

Stabilità a 23°C della composizione senza catalizzatore

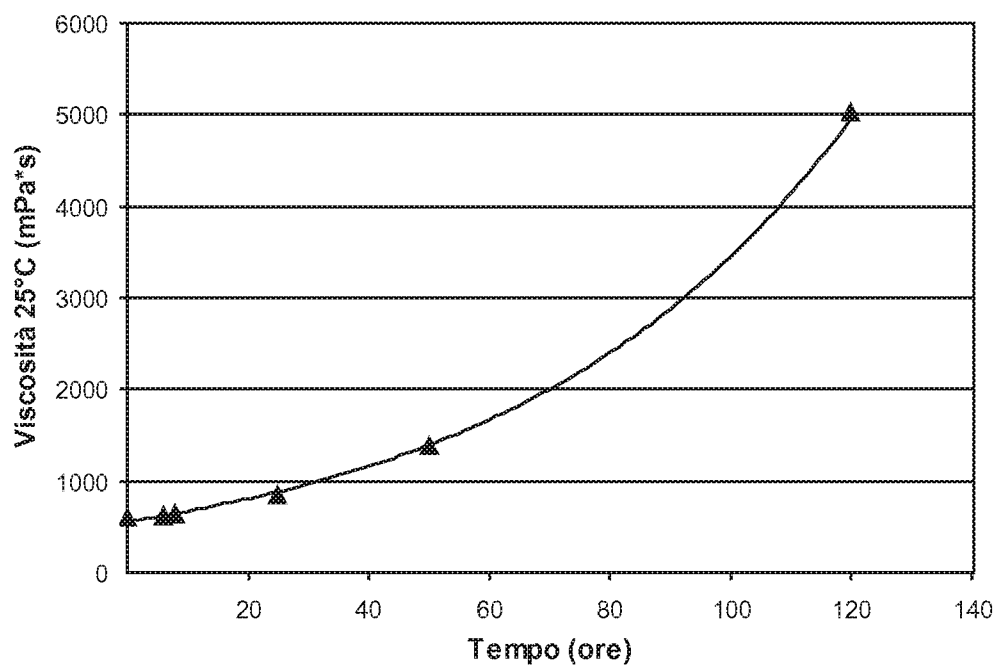


Fig. 2

Stabilità a 23°C della composizione polimerizzabile in funzione della concentrazione di catalizzatore

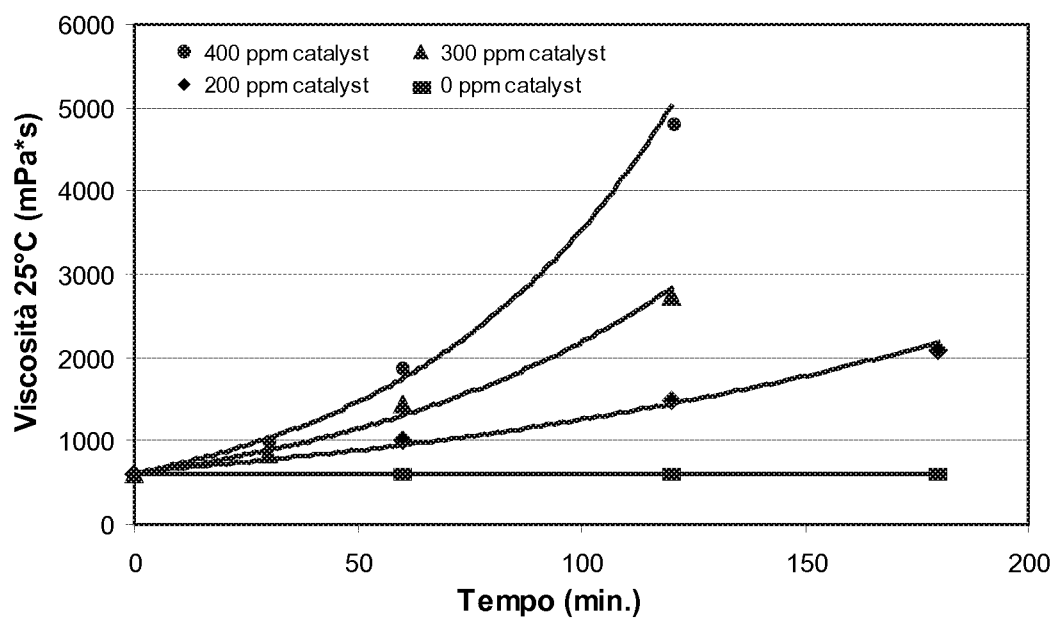


Fig. 3

