



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0520467-4 A2**

(22) Data de Depósito: 04/08/2005
(43) Data da Publicação: 29/06/2010
(RPI 2060)



(51) *Int.Cl.*:
C08G 18/10
C08G 18/12
C08G 18/44
C08G 18/75

(54) Título: **PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIURETANAS TRANSPARENTES E POLIURETANAS ASSIM OBTIDAS E ARTIGOS**

(73) Titular(es): RESAL S.R.L.

(72) Inventor(es): PIERINO BARBIERI

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT IT2005000470 de 04/08/2005

(87) Publicação Internacional: WO 2007/015273 de 08/02/2007

(57) **Resumo:** A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de poliuretanas transparentes que é descrito, compreendendo a etapa a) de preparação de um pré-polímero através de reação de um ou mais isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos, tendo dois ou mais grupos isocianato, e um ou mais compostos poliálcool, tendo dois ou mais grupos hidróxi e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000, etapa b) de preparação de uma composição compreendendo um ou mais compostos poliálcool, tendo dois ou mais grupos hidróxi e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000 e uma funcionalidade de a partir de 2 a 5, e um catalisador adequado, e etapa c) de reação do pré-polímero então obtido com a composição da etapa b), onde no final da etapa a) a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é pelo menos 15%. No processo descrito preferido, a porcentagem dos grupos isocianato livres no pré-polímero é de a partir de 15 a 30%. Particularmente, descreve-se uma composição para a preparação de poliuretanas transparentes e poliuretanas obtíveis através do dito processo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIURETANAS TRANSPARENTES E POLIURETANAS OBTIDAS A PARTIR DELES**".

DESCRIÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de poliuretanas que são rígidas ou semi-rígidas, opticamente transparentes, altamente resistentes a impacto e calor. Particularmente, a invenção refere-se a novas poliuretanas que são obtidas através de tal processo.

10 Dentre os materiais plásticos conhecidos pelas suas propriedades ópticas, policarbonatos e poliuretanas são atualmente usados para a preparação de artigos transparentes para luz visível.

15 Policarbonatos têm encontrado aplicação em vários campos ópticos porque eles mostram boa resistência a impacto junto com sua alta transparência. Dentre elas, particularmente em aplicação oftálmica, o policarbonato obtido através de polimerização de dietilenoglicol bisalilcarbonato, também chamado vidro orgânico ou resina dura, encontrou aplicação. No entanto, a fim de produzir artigos homogêneos a partir de ADC, procedimentos de moldagem longos de 12 a 30 horas e o uso de peróxidos são necessários. Ainda, tal policarbonato mostra redução de volume durante cura de a
20 partir de 10%, o que não o torna muito adequado para formar artigos transparentes tendo formatos complexos.

25 Poliuretanas transparentes são da mesma maneira conhecidas, conforme obtido através de reação de um derivado de isocianato com uma amina aromática. O documento WO 03/044071 revela a reação de um pré-polímero obtido através de reação de um isocianato e um poliol com um agente de polimerização amino, tal como 4,4'-metilenobis-3-cloro-2,6-dietilanilina. A poliuretana descrita no documento, embora usada em indústria óptica porque ela mostra boas propriedades de ambas resistências química e mecânica, bem como boas propriedades de transparência, mostra
30 maquinabilidade difícil e pobre capacidade de tingimento. Ainda, as aminas aromáticas têm problemas ambientais, uma vez que elas são consideradas ser potencialmente cancerígenas. Partes ou objetos transparentes feitos de

poliuretanas obtidas através do uso de isocianatos alifáticos e aminas aromáticas produzem na verdade vapores e cheiros desagradáveis, em particular quando submetidos à modelagem mecânica tal como faceamento, esmerilação, perfuração e polimento. Além disso, durante o processamento mecânico, por exemplo, durante faceamento ou esmerilhagem, as ferramentas usadas devem ser continuamente limpas uma vez que as lascas produzidas bloqueiam ou "suja" as ferramentas.

Um objetivo da presente invenção é então prover um processo para a preparação de poliuretanas tendo características ópticas, propriedades de maquinabilidade e capacidade de coloração dos policarbonatos excelentes, mas tendo ao mesmo tempo boas propriedades mecânicas.

Um objetivo adicional da invenção é prover um processo que permita tempos de moldagem breves e uma redução polimérica escassa durante a cura.

Os objetivos acima foram atingidos através de um processo conforme indicado na reivindicação 1.

O processo para a preparação de poliuretanas de acordo com a invenção provê as etapas que seguem:

a) preparação de um pré-polímero através de reação de um ou mais isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos tendo dois ou mais grupos isocianato com um ou mais compostos poliálcool tendo dois ou mais grupos hidróxi e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000;

b) preparação de uma composição compreendendo um ou mais compostos poliálcool tendo dois ou mais grupos hidróxi, um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000 e funcionalidade de a partir de 2 a 5 e um catalisador adequado;

c) reação do pré-polímero da etapa a) com a composição da etapa b), onde no final da etapa a), a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é pelo menos 15%.

A invenção será agora descrita em detalhes com referência a algumas modalidades, que são aqui providas para propósitos exemplificati-

vos e não-limitantes.

No final da etapa a), a porcentagem de grupos isocianato livres é pelo menos 15%. De preferência, tal porcentagem pode variar de a partir de 15 a 30%, com mais preferência, de a partir de 20 a 25%.

- 5 O pré-polímero da etapa a) do processo de acordo com a invenção é de preferência obtido usando um ou mais isocianatos alifáticos selecionados do grupo consistindo em 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), isofo-
rona diisocianato, 2,5(6)-diisocianato-metilbiciclo(2.2.1)heptano e
bis(isocianato metil)cicloexano. De preferência, o isocianato cicloalifático é
10 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato) ou isofozona diisocianato, com mais preferência, 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato).

Os compostos poliidroxi de etapa a) e da etapa b) têm, de preferência e independentemente um do outro, um peso molecular de a partir de 150 a 1000, e, com mais preferência, de a partir de 150 a 800.

- 15 Os compostos poliidroxi da etapa a) e da etapa b) podem ser iguais ou diferentes e são independentemente um do outro selecionados do grupo consistindo em poliéster polióis, caprolactona polióis, poliéter polióis, amino polióis e policarbonato polióis.

- Quando tais compostos poliidroxi da etapa a) ou etapa b) ou
20 ambas são poliéster polióis, eles podem ser, independentemente um do outro, polióis de baixo peso molecular tendo de a partir de 2 a 10 átomos de carbono, tal como etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, esterificado por um ou mais ácidos carboxílicos tendo de a partir de 4 a 10 átomos de carbono, tal como
25 ácido adípico, ácido succínico e ácido sebácico. De preferência, o poliéster polioliol da invenção tem um peso molecular de a partir de 400 a 1000, com mais preferência, cerca de 1000. O poliéster polioliol preferido é um polioliol tendo 2-10 átomos de carbono esterificado por ácido adípico, com mais preferência, ele é etileno glicol e/ou dietileno glicol esterificado por ácido adípico.
30 Particularmente, compostos adequados da invenção são, por exemplo, adipato de etileno-dietileno glicol comercialmente disponível como Bester 48® (PM=1000) da Rohm e Haas ou como Realkyd 10D10® (PM=1000) da Cray

Valley.

Quando os compostos poliídros da etapa a) e da etapa b) ou ambas são uma policaprolactona poliál, eles podem ser, independentemente um do outro, um produto da reação de épsilon-caprolactona com um poliál

5 de peso molecular baixo de a partir de 2 a 20 átomos de carbono. De preferência, a policaprolactona poliál da invenção tem um peso molecular de a partir de 400 a 600, com mais preferência de a partir de 500 a 550. Com mais preferência, tal produto da reação de épsilon-caprolactona é um produto da reação de épsilon-caprolactona com dietileno glicol, chamado 2-

10 oxepanona. Policaprolactona poliáls adequadas são: a caprolactona poliál comprada como Capa 2054[®] (PM=550) da Solvay e a caprolactona poliál comprada como Tone 0201[®] (PM=530) da Dow Chemical.

Quando os compostos poliídros da etapa a) e da etapa b) ou ambas são um poliéter poliál, eles podem ser, independentemente um do

15 outro, um ou mais de politetrametileno glicol (PTMG), trimetilolpropano etoxilado e um produto de condensação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno tendo um peso molecular de a partir de 200 a 1000. Com mais preferência, o poliéter poliál é um produto de condensação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com iniciador de glicerina e trimetilolpropano tendo

20 peso molecular de a partir de 200 a 600. Com mais preferência ainda, o poliéter poliál é um polioxialquilenotriál tendo peso molecular de cerca de 300, obtido através de um iniciador de trimetilolpropano e óxido de propileno. Compostos adequados são: polioxialquilenotriál obtido através de um iniciador de trimetilolpropano comprado da Demosphen 550U[®] (PM=450) da Ba-

25 yer, um Polyether V531[®] (306) da ditta Bayer, como Demosphen 4011[®] (PM=306) da Bayer, como Multranol 4011[®] (PM=306) da Mobay, como Poly G30-565[®] da Arch Chemical; poliéter poliál de glicerina propoxilada comprado como Voranol CP 450[®] (PM=450) da Dow Chemical; polioxialquilenotriál baseado em glicerina comprado como Alcupol C 6010[®] (PM=30) da Repsol;

30 como Adeka g-300[®] (PM=300) da Adeka, como Voranol CP300[®] (PM=300) da Dow Chemical, como Jeffol G 30-240[®] (PM=300) da Huntsmann, como Lupranol 3530[®] (PM=300) da Basf; trimetilolpropano etoxilado comprado

como Polyol TP08® (PM=170) da Perstorp.

Quando os compostos poliidróxi de etapa a) e da etapa b) ou ambas são um poliamino polioliol, eles podem ser um ou mais amino polioliol de uma amina terciária alifática C3-C30 ou poliamina terciária alifática C3-C30.

- 5 De preferência, o amino polioliol tem uma funcionalidade de a partir de 3 a 5 e tem um peso molecular de a partir de 200 a 400, ou, com mais preferência, ele é N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etileno diamina. Exemplo de amino polioliol é N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etileno diamina comprado como POLY-Q®40-800 (PM290) da Arch Chemicals.

- 10 Quando os compostos poliidróxi de etapa a) e da etapa b) ou ambas são um policarbonato polioliol, eles podem ser de preferência um policarbonato polioliol obtido através da esterificação de dimetilcarbonato com um diol de 5-10 átomos de carbono, com mais preferência ainda um produto da esterificação de dimetilcarbonato com 1,6-hexanodiol. De preferência, o poli-
- 15 carbonato polioliol tem um peso molecular de a partir de 600 a 900, com mais preferência de a partir de 750 a 850. Exemplos adequados são polialquilenocarbonato diol comprado como Ravecarb 104® (PM=760) da Polimeri Europa ou como Placel CD 208 HL® (PM=800) da Daicel Chemical.

- A funcionalidade do composto poliidróxi de etapa b) de acordo com a invenção é de a partir de 2 a 5, de preferência de a partir de 3 a 5.

- Vantajosamente na etapa a) um ou mais polióis selecionados do grupo consistindo em policarbonato polioliol tendo um peso molecular de a partir de 200 a 800 e poliéter polioliol tendo um peso molecular de a partir de 150 a 500, enquanto na etapa b) ou um poliéter polioliol tendo um peso molecular
- 25 de a partir de 150 a 500 ou uma mistura de um poliéter polioliol tendo um peso molecular de a partir de 150 a 500 e um amino polioliol tendo peso molecular de a partir de 200 a 400 estão presentes. Mais vantajosamente, o dito poliéter polioliol da etapa a) é um polioliol tendo um peso molecular de cerca de 300 e uma funcionalidade de 3 e um ou mais compostos poliidróxi de etapa b) são
- 30 ou um poliéter polioliol de peso molecular de cerca de 300 e uma funcionalidade de 3 ou uma mistura de um poliéter polioliol e um amino polioliol com pesos molecular de a partir de 220 a 360 e uma funcionalidade de a partir de 3 a 5.

Mais vantajosamente ainda, o poliéter poliol da etapa b) é polioxialquileno triol obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e os compostos poliidróxi da etapa b) são uma mistura de polioxialquileno triol, obtido através da condensação de óxido de propileno com iniciador de trimetilolpropano e N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilenodiamina.

Na etapa c), o pré-polímero da etapa a) e os ingredientes da etapa b) reagem. A razão em peso entre o pré-polímero resultante da etapa a) e os ingredientes da etapa b) é de preferência de a partir de 1:1 a 3:1.

O catalisador da etapa b) pode ser um catalisador de amina ou de metal. Dentre catalisadores de amina, trietileno diamina, triisopropanol amina e dietanol amina podem ser citados. Dentre os catalisadores de metal, derivados de estanho, zinco, bismuto, titânio, zircônio e mercúrio e seus sais, tal como dilaurato de dibutil estanho, nitrato de bismuto, naftenato de zinco, titânio 2-propanoato, tris(3,6-diaza)hexanoato, neodecanoato de fenilmercúrio, neodecanoato de bismuto, neodecanoato de zinco. Catalisadores adequados de acordo com a invenção são: dilaurato de dibutil estanho comprado como Dabco T12[®] da Air Products, neodecanoato de fenilmercúrio comprado como Thorcat 535[®] da Thor Especialidades, neodecanoato de bismuto comprado como Neobi 200[®] da Sheperd Chemical, neodecanoato de zinco a 19% comprado como Bicat ZM[®] da Sheperd Chemical.

Antes da implementação da etapa c), aditivos podem ser adicionados aos compostos poliidróxi de etapa b) ou ao pré-polímero de etapa a) ou a ambos. Vantajosamente, tais aditivos são agentes de liberação interna ou lubrificantes, agentes de coloração azul ou violeta, corantes, nanopartículas, absorvedores de UV (por exemplo, benzotriazóis como Tinuvin571[®] da Ciba), estabilizadores tal como HALS (estabilizador de luz de amina impedida) comprado como Tinuvin 292[®] da Ciba, antioxidantes (por exemplo, Irganox 1135[®] da Ciba).

Os agentes de liberação são de preferência um ou mais elementos selecionados de fluorpolímero, di-n-alkil-fosfato, polidimetil-siloxana, fosfato ácido de alanol, sal de amônio, fosfato de mono-dialquiléster, alkil-

tiofosfato, que podem ser adicionados à mistura de reação resultante de formação do pré-polímero na etapa a), aos compostos poliidróxi de etapa b) ou a ambos. Com mais preferência, os agentes de liberação são selecionados do grupo consistindo em fosfato de di-n-butila, polidimetil-siloxana, fosfato ácido de dodecanol, fosfato ácido de diisopropila, cloreto de trimetilamônio, fosfato de mono-dialquiléter, metiltiofosfato, cloreto de trimetilcetilamônio, dimetiltiofosfato, dietiltiofosfato, dimetilditiofosfato, dipropiltiofosfato, butiletilfosfato e poliglicoléter de laurilalcoolfosfato. Com mais preferência ainda, o agente de liberação é um de fosfato de n-butila e fosfato de mono-dialquiléster. Exemplos de agentes de liberação comercialmente disponíveis e adequados para a invenção são: Unidain DS-403[®] da Daikin (fluorpolímero), Unidain DS-401[®] da Daikin (fluorpolímero), 3-Q2-120[®] da Dow Chemical (polidimetilsiloxana), Int1681 OG[®] da Axel (fosfato de mono-dialquiléster), F-Top EF 122 A[®] da Shin Akite (fluorpolímero), F-Top EF 126[®] da Shin Akite (fluorpolímero), 10-F-Top 301[®] da Shin Akite (fluorpolímero), Unidain ODS-401[®] da Daikin (fluorpolímero), 13-Gafac RD510[®] da Toho Kagaku Kogyo (laurilalcoolfosfato-poliglicoléter), Specialty 113[®] (fosfato de mono-dialquiléster) da Special products company, 21-JP-506[®] da Johoku Kagaku (butiletilfosfato), Zelec UM[®] da Stepan Company (fosfato de álcool neutralizado, forma ácida).

Os lubrificantes são de preferência alquifosfatos ou tensoativos não-iônicos flúor.

A síntese do pré-polímero da etapa a) acontece entre compostos isocianato e poliidróxi, de preferência em temperaturas de a partir de 90 a 100^o C, através da adição de compostos poliidróxi de etapa a) em duas ou mais etapas subseqüentes. De preferência, a primeira adição dos compostos poliidróxi consiste em cerca de 2/3 dos compostos poliidróxi de etapa a), enquanto 1/3 restante é adicionado como segunda adição. No final da etapa a), de preferência, o teor do monômero no recipiente de reação é menor do que 0,1%.

Os aditivos acima mencionados são de preferência adicionados a compostos poliidróxi de etapa b), antes de contatar o pré-polímero de eta-

pa a. A composição de etapa b) é aquecida em temperaturas de a partir de 40 a 100° C.

A reação de etapa c) acontece de preferência em temperaturas de a partir de 50 a 150° C.

5 Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção conforme reivindicado na reivindicação 30, o pré-polímero é obtido através da reação de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato) com um ou mais compostos poliídros de etapa a) selecionados do grupo consistindo em poli-
10 alquilenocarbonato diol tendo peso molecular de a partir de 600 a 800 e polioxialquilenotriol tendo peso molecular de a partir de 200 a 400, e um ou mais compostos poliídros de etapa b) são selecionados do grupo consistindo em polioxialquilenotriol tendo peso molecular de a partir de 200 a 400 e trimetilolpropano etoxilado.

15 Em uma modalidade mais preferida conforme referido na reivindicação 32, um ou mais compostos poliídros de etapa a) e da etapa b) são conforme indicado na reivindicação 30 e os ditos um ou mais compostos poliídros de etapa b) ou de ambas etapas a) e b) são adicionados com um agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster.

20 Nas modalidades da invenção conforme indicado na reivindicação 30 e na reivindicação 32, o teor percentual de grupos isocianato livres no final da etapa a) é de preferência igual ou maior do que 20%, com mais preferência é cerca de 25%.

25 Em tais modalidades preferidas, o pré-polímero é reagido com um ou mais compostos poliídros em uma razão preferida na faixa de a partir de 3:1 a 1,5:1 de pré-polímero para ingredientes de etapa b), com mais preferência 1,7:1 quando o poliál da etapa b) é polioxialquilenotriol tendo peso molecular de cerca de 300, 2,1:1 quando os polióis de etapa b) são uma mistura de polioxialquilenotriol tendo peso molecular de cerca de 300 e trimetilolpropano etoxilado e 3:1 quando o poliál da etapa b) é trimetilolpropano
30 etoxilado.

O catalisador da composição de etapa b) nas modalidades preferidas é de preferência selecionado do grupo consistindo em dibutildilaurato

de estanho, fenilmercurioneodecanoato, butiltitanato, neodecanoato de bismuto, neodecanoato de zinco; com mais preferência ele é fenilmercurioneodecanoato.

5 Deste modo, a poliuretana da invenção é obtida combinando o pré-polímero de etapa a) com a composição de etapa b) em condições adequadas de temperatura. Em um aspecto adicional, então, a invenção refere-se a uma composição para a preparação de poliuretanas conforme indicado na reivindicação 36 através de polimerização catalítica compreendendo:

10 - parte a): um pré-polímero obtido através de reação de um ou mais isocianatos e um ou mais compostos poliidróxi tendo peso molecular de a partir de 150 a 2000 e tendo uma porcentagem de grupos isocianato livres de pelo menos 15%; e

15 - parte b): um ou mais compostos poliidróxi tendo peso molecular de a partir de 150 a 2000 e tendo uma funcionalidade de a partir de 2 a 5 e um catalisador.

Na composição para a polimerização por meio de catalisador, a parte a) corresponde aos ingredientes de etapa a) do processo da invenção, enquanto parte b) corresponde aos ingredientes de etapa b) do processo da invenção.

20 As definições dos ditos um ou mais compostos poliidróxi da parte a) e da parte b), bem como os aditivos, catalisadores e modalidades preferidas são as mesmas que o processo acima descrito.

25 Em um aspecto adicional, a invenção refere-se a uma poliuretana obtenível através do processo da invenção conforme indicado na reivindicação 40.

A poliuretana da presente invenção é um polímero transparente tendo uma transmissão de luz de pelo menos 80% da luz incidente, de preferência maior do que 90% da luz incidente.

30 Além disso, tal poliuretana mostra uma cor extraordinariamente boa, então essencialmente tendo cor igual a branco-água com índices de amarelo menores do que aqueles conhecidos na técnica anterior. Acredita-se que esta propriedade de cor extraordinária seja devido à ótima resistência

à reação do oxigênio do ar. Na verdade, no caso de policarbonatos da técnica anterior, tal como o polímero obtido através da polimerização de dietileno glicol bisalil carbonato (ADC), a inibição de oxigênio causa polimerização incompleta, enquanto no caso de poliuretanas obtidas através de aminas aromáticas, oxigênio reage com porções aminas, deste modo dando um amarelecimento visível à poliuretana final. Do contrário, no caso de poliuretanas de acordo com a invenção o índice de amarelo é extremamente baixo.

Ainda, as poliuretanas da invenção têm uma temperatura de distorção de calor (HDT) que se encontra na faixa de 60-100° C como as poliuretanas transparentes conhecidas na técnica anterior e obtidas através de aminas aromáticas, mas, com relação a elas, as poliuretanas da invenção mostram boas propriedades de maquinabilidade, como será demonstrado nos exemplos que seguem.

As poliuretanas de acordo com a invenção podem ser formadas em artigos poliméricos para aplicações tal como janelas de automóvel ou prédio, coberturas de farol de automóvel, lentes oftálmicas, lentes solares, óculos protetores, protetores de face, guias de luz, fibras ópticas, componentes de telefone móvel, lentes para dispositivos de armazenamento ópticos, primas, lentes Fresnel, coberturas para display, pilhas solares, coberturas para sensor óptico, tubos transparentes e mobília, janelas para cinema e performances em geral.

Tais artigos podem ser produzidos através de vários processos tal como moldagem, extrusão, moldagem ou moldagem por injeção ou através até mesmo de modelagem em máquina a partir de moldes brutos do polímero final.

O processo de moldagem é geralmente realizado usando moldes, que podem ser feitos de todos os tipos de materiais, tal como vidro ou metal. Metais adequados podem ser de aço inoxidável, níquel, alumínio, cobre, cromo, prata e ouro.

O processo de acordo com a invenção, particularmente nas modalidades preferidas indicadas nas reivindicações 30 e 32, é vantajosamente adequado para a produção de lentes. De preferência neste caso, moldes de

vidro são usados. Foi possível verificar que tempos de moldagem podem ser reduzidos, mesmo em temperaturas baixas. Na realidade, por exemplo, temperaturas de 50-80° C em cerca de 3-5 horas podem ser usadas para se obter lentes oftálmicas semi-acabadas, opticamente homogêneas, de cerca de 19 mm de espessura. Isto é uma grande vantagem com relação à técnica anterior, que, por exemplo, no caso de policarbonato, tal como o polímero obtido através da polimerização de dietileno glicol bisalil carbonato (ADC) com diisopropilperoxidicarbonato, precisa de tempos de moldagem de cerca de quatro vezes mais longos ("Allyl carbonate ester polymers", *Encyclopedia of Chem. Process. Des.*, Vol. 2, páginas 452-460; Ed. McKetta, John, J. E. Cunningham, William, A., Dekker, Nova York, 1977). Uma vantagem adicional do processo de acordo com a invenção, particularmente para as modalidades preferidas da reivindicação 30 ou 32, é que a temperatura de cura na etapa c) pode ser consideravelmente acima de 80° C a fim de moldar artigos com espessura muito baixa, tal como cerca de 0,01-7 mm. Nesses casos, a 110° C os tempos de reação serão de 20 minutos, enquanto a 130° C eles serão cerca de 4 minutos. De acordo com a presente invenção, a cura em cerca de 1 minuto em temperaturas de cerca de 150° C foi possível, sem indução de amarelecimento no polímero. Deste modo, a presente invenção provê a possibilidade de uso de sistemas de "moldagem rápida", isto é, moldagem em tempo muito curto, onde máquinas automatizadas ou robotizadas são usadas.

Conforme amplamente explicado abaixo, uma vantagem adicional da presente invenção é que o polímero de acordo com a invenção, particularmente de acordo com as modalidades preferidas reivindicadas na reivindicação 30 ou 32, mostra uma redução em volume durante a cura menor do que 2%, tornando-o adequado para a moldagem de formatos complexos a serem formados. Por exemplo, no caso de moldagem de lentes, com o polímero da invenção é possível se obter lentes sofisticadas, tal como lentes bifocais, trifocais ou progressivas, bem como lentes de alto poder para aplicação oftálmica.

A poliuretana transparente de acordo com a invenção, em adi-

ção a mostrar boas propriedades mecânicas e químicas, mas não provendo o uso de aminas aromáticas, tem menos impacto ambiental. O manuseamento de compostos usados na produção de poliuretanas e a usinagem a partir de poliuretanas em artigos são na verdade melhoradas com relação às poliuretanas da técnica anterior, uma vez que de acordo com a invenção não há vapores ou emissões de cheiros e/ou substâncias tóxicas de qualquer tipo.

Com relação às poliuretanas transparente produzidas com o método de aminas aromáticas, é também destacado que, sob processamento mecânico para a formação de artigos, as poliuretanas da presente invenção produzem lascas que não bloqueiam e/ou sujam ferramentas.

Deste modo as poliuretanas de acordo com a invenção mostram propriedades ópticas excepcionais e, com relação aos policarbonatos da técnica anterior, mostram propriedades mecânicas aperfeiçoadas, tal como resistência a impacto maior e melhor dureza.

Seguem agora alguns exemplos de preparação das poliuretanas de acordo com a invenção, bem como uma avaliação dos polímeros obtidos. Em todos os exemplos, as quantidades de ingredientes indicados são expressas em peso.

20 Exemplo 1

Preparação geral do pré-polímero da etapa a)

Os isocianatos que seguem foram usados:

- isoforonodiisocianato, comprado como Desmodur I[®] da Bayer AG;
- 25 - 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comprado como Desmodur V[®] da Bayer AG;

e os compostos poliadróxi que seguem:

- 2-oxepanona, obtida através de reação de épsilon-caprolactona e dietileno glicol e comprada como Capa 2054[®] da Solvay, tendo peso molecular de 550 e uma funcionalidade de 2, resumidamente indicada como "P-CL PM550";
- 30 - adipato de etileno-dietileno glicol, obtido através de esterifica-

ção de ácido adípico com dietileno glicol e monoetileno glicol, tendo um peso molecular de 1000 e uma funcionalidade de 2, comprado como Bester 48[®] da Rohm e Haas, resumidamente indicado como "poliéster PM1000";

- 5 - polioxialquilenotriol, obtido através de condensação de óxido de propileno e um iniciador de trimetilolpropano, tendo um peso molecular de 450 e uma funcionalidade de 3, comprado como Desmophen 550U[®] da Bayer, resumidamente indicado como "poliéter PM450";

- 10 - polialquilenocarbonato diol, obtido através de esterificação de dimetil carbonato com 1,6-hexanodiol, tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa, resumidamente indicado como "policarbonato PM760";

- 15 - polioxialquilenotriol, obtido através de condensação de óxido de propileno e iniciador de trimetilolpropano, tendo um peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, comprado como Desmophen 4011[®] da Bayer, resumidamente indicado como "poliéter PM306".

Um isocianato entre os compostos acima mencionados foi misturado e reagido com um composto poliidróxi, conforme acima referido, de acordo com o Esquema e nas quantidades (em gramas) indicadas na Tabela 1 que segue.

20 Tabela 1

Pré-polímero	Des-modur	Des-modur W	PCL PM550	Poliéster PM1000	Poliéster PM450	Policarbonato PM760	Poliéster PM306
1	0	76	0	0	24	0	0
2	0	76	0	0	0	24	0
3	0	76	0	0	24	0	0
4	68	0	0	32	0	0	0
5	68	0	32	0	0	0	0
6	0	76	0	0	24	0	0
7	0	76	24	0	0	0	0
8	68	0	0	0	32	0	0
9	68	0	0	0	0	32	0
10	0	76	0	0	24	0	0

Pré-polímero	Des-modur	Des-modur W	PCL PM550	Poliéster PM1000	Poliéster PM450	Policarbonato PM760	Poliéter PM306
11	0	76	0	0	0	24	0
12	68	0	0	32	0	0	0
13	68	0	32	0	0	0	0
14	0	76	0	24	0	0	0
15	0	76	24	0	0	0	0
16	68	0	0	0	32	0	0
17	68	0	0	0	0	32	0
18	0	76	0	0	24	0	0
19	0	76	0	0	0	24	0
20	0	80	0	0	0	20	0
21	0	88	0	0	0	12	0
22	0	84	0	0	0	0	16
23	0	90	0	0	0	0	10

- A reação foi realizada a 90° C, por um período total de 6 horas, sob vácuo com agitação ou sob cobertura de nitrogênio. No recipiente de reação, uma quantidade de 75% de um composto poliidróxi de etapa a) foi adicionada em 4 horas e então lentamente e com agitação toda a quantidade de isocianato foi adicionada. A porcentagem de grupos NCO livres foi monitorada e a quantidade restante de composto poliidróxi foi então adicionada em 2 horas. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de grupos NCO livres (% de NCO) foi medida através do método que segue:
- 5 uma amostra de 2-2,5 g de pré-polímero em 25 ml de toluol anidro foi dissolvida e 20 ml de N-butilamina a 2N foram então adicionados a tal solução. A mistura foi aquecida sob agitação por alguns minutos. Então a dita mistura foi esfriada em temperatura ambiente e 50 ml de metanol anidro foram adicionados. Uma titulação com ácido clorídrico a 1N foi realizada até observação de cor verde-amarelo do indicador azul de bromofenol. A titulação *blank*,
- 10 então compreendendo todos os reagentes exceto isocianato, foi então repetida. A função resultante foi:

$$\% \text{ de NCO livre} = 4,2 \times (B-T) \times N/P$$

onde B significa CC_{HCl} usado para a titulação *blank*;

T significa CC_{HCl} usado para a titulação de isocianato;

N significa a normalidade de HCl;

P significa o peso exato da amostra.

A porcentagem de grupos isocianato livres foi resultante de 15 a

5 25%, especificamente para cada pré-polímero foi como segue:

	% de NCO
Pré-polímero 1:	18
Pré-polímero 2:	22
Pré-polímero 3:	18
Pré-polímero 4:	22
Pré-polímero 5:	20
Pré-polímero 6:	18
Pré-polímero 7:	20
Pré-polímero 8:	16
Pré-polímero 9:	22
Pré-polímero 10:	18
Pré-polímero 11:	22
Pré-polímero 12:	22
Pré-polímero 13:	20
Pré-polímero 14:	22
Pré-polímero 15:	20
Pré-polímero 16:	16
Pré-polímero 17:	22
Pré-polímero 18:	18
Pré-polímero 19:	22
Pré-polímero 20:	23
Pré-polímero 21:	26
Pré-polímero 22:	20
Pré-polímero 23:	25

Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, a extração do monômero foi então realizada, de modo que a quantidade de monômero era, em qualquer caso, menor do que 0,1% no pré-polímero final.

Exemplo 2

Preparação de ingredientes da etapa b)

Os compostos poliídros que seguem foram usados:

- 2-oxepanona, obtida através da reação de épsilon-caprolactona e dietileno glicol e comprada como Capa 2054[®] da Solvay, tendo um peso molecular de 550 e uma funcionalidade de 2, resumidamente indicada como "PCL PM550";
- adipato de etileno-dietileno glicol, obtido através de esterificação de ácido adípico e dietileno glicol e monoetileno glicol, tendo um peso molecular de 1000 e funcionalidade de 2, comprado como Bester 48[®] da Rohm e Haas, resumidamente indicado como "poliéster PM1000";
- polialquilenocarbonato diol, obtido através da esterificação de dimetil carbonato com 1,6-hexanodiol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa, resumidamente indicado como "policarbonato PM760";
- polioxialquilenotriol, obtido através de condensação de óxido de propileno e um iniciador de trimetilolpropano, tendo um peso molecular de 450 e uma funcionalidade de 3, comprado como Desmophen 550U[®] da Bayer, resumidamente indicado como "poliéter PM450";
- polioxialquileno triol, obtido através de condensação de óxido de propileno e um iniciador de trimetilolpropano, tendo um peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, comprado como Desmophen 4011T[®] da Bayer, resumidamente indicado como "poliéter PM306".
- N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilenodiamina, comprado como Poly Q[®] 40-800 da Arch Chemical, resumidamente indicado como "amino poliál PM290".

Um catalisador, especificamente dilaurato de dibutil estanho, um agente de coloração azul, especificamente pigmento violeta C.I. 23 disperso em 10% de poliéter e um agente de liberação interna, especificamente fosfato de mono-dialquiléster comprado como Int 1681 OG[®] da Axel, foram adicionados a um composto poliídros, ou uma mistura dele, antes de contato com o pré-polímero. A mistura foi então aquecida a 150^o C por pelo menos 4

horas, sob vácuo e agitação.

As quantidades que seguem foram usadas para a preparação dos ingredientes da etapa b).

Composição poliidroxi A da etapa b)

- 5 A composição poliidroxi A foi obtida misturando 59 g de PCL PM550, 60 g de policarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição poliidroxi B da etapa b)

- 10 A composição poliidroxi B foi obtida misturando 94 g de poliéster PM1000, 25 g de policarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição poliidroxi C da etapa b)

- 15 A composição poliidroxi C foi obtida misturando 59 g de poliéster PM1000, 60 g de policarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição poliidroxi D da etapa b)

- 20 A composição poliidroxi D foi obtida misturando 94 g de poliéster PM450, 25 g de policarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição poliidroxi E da etapa b)

- 25 A composição poliidroxi E foi obtida misturando 59 g de poliéster PM450, 60 g de policarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição poliidroxi F da etapa b)

- 30 A composição poliidroxi F foi obtida misturando 100 g de poliéster PM450, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Composição poliidroxi G da etapa b)

A composição poliidroxi G foi obtida misturando 100 g de poliéter PM360, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

5 Composição poliidroxi H da etapa b)

A composição poliidroxi H foi obtida misturando 10 g de amino polioliol PM290, 90 g de poliéter PM306, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Composição poliidroxi I da etapa b)

10 A composição poliidroxi I foi obtida misturando 20 g de amino polioliol PM290, 80 g de poliéter PM306, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Composição poliidroxi L da etapa b)

15 A composição poliidroxi L foi obtida misturando 30 g de amino polioliol PM290, 70 g de poliéter PM306, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Composição poliidroxi M da etapa b)

20 A composição poliidroxi M foi obtida misturando 40 g de amino polioliol PM290, 60 g de poliéter PM306, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Exemplo 3Preparação das poliuretanas

Os pré-polímeros 1-23 obtidos no Exemplo 1 foram esfriados para 70° C e vertidos em um primeiro recipiente.

25 As composições poliidroxi A-M obtidas no Exemplo 2 foram esfriadas para 60° C e vertidas em um segundo recipiente.

Os pré-polímeros 1-23 e as composições poliidroxi A-M foram respectivamente reagidos de acordo com o esquema e nas quantidades referidas na Tabela 2 abaixo e poliuretanas 1-31 foram obtidas:

Tabela 2

Poliuretana	Quantidade de pré-polímero	Composição poliidróxi
1	84 g de prep. 1	A
2	48 g de prep. 2	B
3	65 g de prep. 3	C
4	131 g de prep. 4	D
5	145 g de prep. 5	D
6	161 g de prep. 6	D
7	145 g de prep. 7	D
8	181 g de prep. 8	D
9	131 g de prep. 9	D
10	161 g de prep. 10	D
11	131 g de prep. 11	D
12	105 g de prep. 12	E
13	115 g de prep. 13	E
14	105 g de prep. 14	E
15	115 g de prep. 15	E
16	145 g de prep. 16	E
17	105 g de prep. 17	E
18	128 g de prep. 18	E
19	105 g de prep. 19	E
20	121 g de prep. 20	F
21	107 g de prep. 21	F
22	140 g de prep. 22	F
23	112 g de prep. 23	F
24	178 g de prep. 20	G
25	158 g de prep. 21	G
26	206 g de prep. 22	G
27	165 g de prep. 23	G
28	173 g de prep. 23	H
29	180 g de prep. 23	I
30	188 g de prep. 23	L
31	195 g de prep. 23	M

As poliuretanas obtidas 1-31 foram então vertidas em moldes adequados e mantidas em temperaturas de a partir de 80 a 110° C. Após 3

horas, as poliuretanas estavam completamente endurecidas.

Exemplo 4

Avaliação das poliuretanas 1-31

- 5 A temperatura de distorção de calor (HDT) sob carga de acordo com procedimento padrão ASTM D-648 e transmissão de luz de acordo com o procedimento padrão ASTM D-1003 foram medidas para cada poliuretana 1-31. Os valores descritos na Tabela 3 foram obtidos.

Tabela 3

Poliuretana	Valor de HDT	Transmissão de luz
1	60	>90%
2	60	>90%
3	60	>90%
4	60	>90%
5	60	>90%
6	62	>90%
7	62	>90%
8	64	>90%
9	64	>90%
10	65	>90%
11	66	>90%
12	66	>90%
13	66	>90%
14	68	>90%
15	68	>90%
16	70	>90%
17	70	>90%
18	73	>90%
19	71	>90%
20	60	>90%
21	63	>90%
22	66	>90%
23	68	>90%
24	71	>90%
25	75	>90%

Poliuretana	Valor de HDT	Transmissão de luz
26	79	>90%
27	99	>90%
28	100	>90%
29	102	>90%
30	105	>90%
31	106	>90%

Deste modo, as poliuretanas obtidas mostraram excelentes propriedades de transparência óptica e boas propriedades de resistência ao calor.

Particularmente, as poliuretanas 24 e 25, obtidas a partir de um pré-polímero, resultante de 4,4'-metilenobis(cicloexil isocianato) e policarbonato PM760 e, como composto poliídrosi da etapa b), poliéter PM306, mostrou boas propriedades de resistência ao calor. Com mais preferência, as poliuretanas 26-31, obtidas de um pré-polímero, resultante de 4,4'-metilenobis(cicloexil isocianato) e poliéter PM306 como composto poliídrosi da etapa a), e ou poliéter PM306 com funcionalidade 3 como composto poliídrosi da etapa b) ou a mistura de poliéter PM306 e amino poliol PM290, mostraram propriedades de resistência ao calor ótimas.

Exemplo 5

Teste comparativo de poliuretana 26

A poliuretana 26 foi submetida a testes de maquinabilidade em comparação com uma poliuretana transparente obtida de acordo com a técnica anterior, isto é, através de reação com aminas aromáticas.

As duas poliuretanas foram submetidas a três testes:

- A) formação de borda de lentes moldadas;
- B) coloração através de imersão;
- C) revestimento duro.

Os resultados são descritos na Tabela 4 que segue:

Tabela 4

		Resultados de acordo com a invenção	Resultados de acordo com a técnica anterior
Borda de lentes moldadas (Máquina Briot)	Procedimento: tipo HRI (máquina úmida)	Formação de lasca contínua. A maior parte é removida através de pulverização com água	Formação de lasca contínua. Os cordões se acumulam e precisam ser removidos manualmente. Cheiro forte desagradável.
	Procedimento: tipo PC (máquina seca)	Poucas lascas se formam. Nenhum cheiro. Borda das lentes: uniforme.	Melhor resultado do que o tipo HRI. Mesmos problemas que antes, mas em um grau menor. Borda das lentes: um pouco de falta de uniformidade
Coloração através de imersão (cinza BPI, 5 min)	70° C	Não-homogênea	Não-homogênea
	80° C	Não-homogênea	Não-homogênea
	Capacidade de retenção de corante (uma imersão em acetona)	Remoção completa	Remoção completa
	Gravação química (NaOH, 100° C)	Nenhuma	Nenhuma

Revestimento duro (SDC) (revestimento padrão para lentes ADC) cura por 4 horas, 100° C	Aparência	Boas propriedades ópticas. Nenhum amarelamento. Curvatura original restaurada.	Propriedades ópticas aceitáveis.
	Adesão	100%	100%

Conforme mostrado na Tabela 4, a poliuretana transparente da presente invenção, quando submetida a processamento, produz algumas lascas que podem ser facilmente removidas, contrário à poliuretana da técnica anterior obtida usando aminas aromáticas, a dita poliuretana da técnica anterior produzindo lascas que sujam e bloqueiam ferramentas, quando submetida a processamento mecânico.

Ainda, a poliuretana da presente invenção reteve o agente de coloração de um modo comparativo com a poliuretana da técnica anterior, mas, com relação à última, a poliuretana da invenção não ficou amarela.

10 Exemplo 6

Preparação de poliuretana 32 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 24

84 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 16 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% do composto poliídrol. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era

menos do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidroxi N

97,5 g de polioxialquilenotriol tendo um peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen 4011[®]T da Bayer, foram misturados com 2 g de agente de liberação interna consistindo em mono-dialquiléster fosfato e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel, 0,2 g de agente de coloração azul (cuja formulação era como segue: 10 g de Sandoplast Violetto RSB[®] da Clariant dispersos em 10 kg de Desmophen 4011[®]T da Bayer) e 0,3 g de catalisador consistindo em fenilmercurioneodecanoato comprado como Thorcat 535[®] da Thor Especialidades. A composição poliidroxi N obtida foi então aquecida em temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

Etapa c) de reação do pré-polímero 24 com a composição poliidroxi N

O pré-polímero 24 da etapa a) foi então esfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliidroxi N, preparada conforme acima indicado, foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 24 da etapa a) foi sucessivamente reagido com a composição em uma razão em peso de 1,7:1 de pré-polímero 24 com relação à composição poliidroxi N. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 32 estava completamente endurecida.

Exemplo 7

Preparação de poliuretana 33 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação de pré-polímero 33

89 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 2 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa, 7 g de polioxialquilenotriol de peso molecular de 306 e funcionalidade de 3, obtido atra-

vés da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen® 4011T da Bayer, 2 g de um agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster e comprado como Int 1681 OG® da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de poliol foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliidróxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidróxi N e etapa c) de reação de pré-polímero 25 e composição poliidróxi N

A composição poliidróxi N foi preparada de acordo com o Exemplo 6. A composição poliidróxi N foi então aquecida para uma temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 25 da etapa a) foi então esfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliidróxi N preparada conforme acima indicado foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 25 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 1,7:1 de pré-polímero 25 com relação à composição poliidróxi N. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 33 estava completamente endurecida.

Exemplo 8

Preparação da poliuretana 34 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 26

90 g 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W® da Bayer AG, foram reagidos com 8 g de polioxi-

alquilenotriol de peso molecular de 306 e funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen® 4011T da Bayer 2, 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster e comprado como Int 1681 OG® da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliídrol. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliídrol N e Etapa c) de reação de pré-polímero 26 e composição poliídrol N

A composição poliídrol N foi preparada de acordo com o Exemplo 6. A composição poliídrol N foi então aquecida para uma temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 26 da etapa a) foi então esfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliídrol N preparada como acima indicado foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero da etapa a) foi sucessivamente reagido com a composição em uma razão em peso de 1,7:1 de pré-polímero 26 com relação à composição poliídrol N. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por uma hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 34 estava completamente endurecida.

Exemplo 9

Preparação de poliuretana 35 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 27

84 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente

disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 16 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado da Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionado o restante, cerca de 25% do composto poliidroxi. No final da adição, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) Preparação da composição poliidroxi P

67,5 g de polioxialquilenotriol tendo um peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, obtidos através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen 4011[®] T da Bayer, foram misturados com 30 g de trimetilolpropano etoxilado tendo uma funcionalidade de 3, comprado como Polyol TP08[®] (PM170) da Perstorp, e 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Azel, 0,2 g de agente de coloração azul, cuja formulação era como segue: 10 g de Sandoplast Violetto RSB[®] da Clariant disperso em 10 kg de Desmophen 4011[®] T da Bayer e 0,3 g de catalisador consistindo em fenilmercurioneodecanoato comprado como Thorcast 535[®] da Thor Especialidades. A composição poliidroxi P obtida foi então aquecida em temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

Etapa c) de reação do pré-polímero 27 com a composição poliidroxi P

O pré-polímero da etapa a) foi então esfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliidroxi P preparada como acima indicado foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 27 da etapa a) foi sucessivamente reagido com a composição em uma razão em peso de 2,1:1 de pré-polímero 27 com relação à composição

poliidróxi P. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 35 estava completamente endurecida.

5 Exemplo 10

Preparação da poliuretana 36 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 28

89 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente
10 disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 2 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa, 7 g de polioxialquilenotriol de um peso molecular de 306 e funcionalidade de 3, obtido
15 através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen[®] 4011T da Bayer, 2 g de um agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob
20 vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliidróxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi
25 removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidróxi P e etapa c) de reação de pré-polímero 28 e composição poliidróxi P

A composição poliidróxi P foi preparada de acordo com o Exem-
30 plo 9. A composição poliidróxi P foi então aquecida para uma temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 28 da etapa a) foi então esfriado para 60° C e

vertido em um recipiente. A composição poliidroxi P preparada conforme acima indicado foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 28 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 2,1:1 de pré-polímero 28 com relação à
 5 composição poliidroxi P. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 36 estava completamente endurecida.

Exemplo 11

10 Preparação de poliuretana 37 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) preparação do pré-polímero 29

 90 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W® da Bayer AG, foram reagidos com 8 g de
 15 polioxialquilenotriol de peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen® 4011T da Bayer, 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster e comprado como Int 1681 OG® da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de
 20 polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliidroxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO)
 25 foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidroxi P e Etapa c) de reação do
 30 pré-polímero 29 e composição poliidroxi P

 A composição poliidroxi P foi preparada de acordo com o Exemplo 9. A composição poliidroxi P foi então aquecida para uma temperatura de

80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 29 da etapa a) foi então esfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliídrolí P preparada conforme acima indicado foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente.

- 5 O pré-polímero 29 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 2,1:1 de pré-polímero 29 com relação à composição poliídrolí N. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da
10 reação, a poliuretana 36 estava completamente endurecida.

Exemplo 12

Preparação de poliuretana 38 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 30

- 15 84 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W® da Bayer AG, foram reagidos com 16 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 706 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104® da Polimeri Europa. No recipiente, uma quantidade de 75% de poliál foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu
20 por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliídrolí. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no
25 Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) Preparação da composição poliídrolí Q

- 30 97,5 g de trimetilolpropano etoxilado tendo funcionalidade de 3, comprado como Polyol TP08® (PM170) da Perstorp foram misturados com 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster e comprado como Int 1681 OG® da Axel, 0,2 g de agente de

coloração azul, cuja formulação era como segue: 10 g de Sandoplast Violetto RSB® da Clariant disperso em 10 kg de Desmophen 4011® da Bayer e 0,3 g de catalisador consistindo em fenilmercurioneodecanoato comprado como Thorcast 535® da Thor Especialidades. A composição poliídrol Q obtida foi então aquecida em temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

Etapa c) de reação do pré-polímero 30 com a composição poliídrol Q

O pré-polímero 30 da etapa a) foi então esfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliídrol Q preparada conforme acima indicado foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 30 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 3:1 de pré-polímero 30 com relação à composição poliídrol Q. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 38 estava completamente endurecida.

Exemplo 13

Preparação da poliuretana 39 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

20 Etapa a) Preparação do pré-polímero 31

84 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W® da Bayer AG, foram reagidos com 2 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104® da Polimeri Europa, 7 g de polioxialquilenotriol de peso molecular de 306 e funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen® 4011T da Bayer, 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster e comprado como Int 1681 OG® da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de poliálcool foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicio-

nando o restante, cerca de 25% de composto poliidróxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidróxi Q e Etapa c) de reação do pré-polímero 31 e composição poliidróxi Q

A composição poliidróxi Q foi preparada de acordo com o Exemplo 12. A composição poliidróxi Q foi então aquecida para uma temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 31 da etapa a) foi então esfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliidróxi Q preparada como no Exemplo 12 foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 31 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 3:1 de pré-polímero 31 com relação à composição poliidróxi Q. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 39 estava completamente endurecida.

Exemplo 14

Preparação da poliuretana 40 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 32

90 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 8 g de polioxi-alquilenotriol de peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen[®] 4011T da Bayer, 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A por-

centagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliídrol. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliídrol Q e Etapa c) de reação de pré-polímero 32 e composição poliídrol Q

A composição poliídrol Q foi preparada de acordo com o Exemplo 12. A composição poliídrol Q foi então aquecida para uma temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 32 da etapa a) foi então esfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliídrol Q preparada como no Exemplo 12 foi esfriada para 60° C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 32 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 3:1 de pré-polímero 32 com relação à composição poliídrol Q. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 40 estava completamente endurecida.

Exemplo 15

Avaliação de tempos de cura com base nas temperaturas de moldagem

O pré-polímero 24 conforme obtido no Exemplo 6 foi reagido para composição poliídrol N usando moldes de vidro ou níquel e temperatura constante ou aumentando linearmente durante a cura. Os valores relatados na Tabela 5 foram obtidos.

Tabela 5

Temperatura de cura	Ciclo de cura	Material do molde	Tempo de cura
60° C	Temperatura constante	vidro	45 h
80° C	Temperatura constante	vidro	8 h

Temperatura de cura	Ciclo de cura	Material do molde	Tempo de cura
60 → 110° C	Aumento linear de temperatura	vidro	2 h
110° C	Temperatura constante	níquel	20 min
130° C	Temperatura constante	níquel	4 min
150° C	Temperatura constante	níquel	1 min

Conforme mostrado na Tabela 5, uma faixa ampla de temperaturas para moldagem pode ser usada. Particularmente, foi demonstrado que temperaturas podem ser muito aumentadas, até 100° C, a fim de se obter poliuretanas duras dentro de tempos de alguns minutos. Isto torna a invenção adequada para sistemas de moldagem rápida.

Exemplo 16

Avaliação das poliuretanas 32-40

As poliuretanas 32-40 foram avaliadas com base em suas propriedades.

Para todas as poliuretanas 32-40, as características que seguem foram medidas:

- a temperatura de distorção de calor (HDT) sob carga de acordo com procedimento padrão ASTM D-648;

- a Dureza Rockwell (HRC) medida através de um durômetro Rockwell de acordo com procedimento padrão ASTM D-785;

- a transmissão de luz de acordo com procedimento padrão ASTM D-1003; e

- a resistência de impacto Izod de acordo com procedimento padrão modificado ASTM 256.

Os valores relatados na Tabela 6 que segue foram obtidos:

Tabela 6

Poliuretana	HDT (oC)	Dureza Rockwell	Transmissão (%)	Resistência a impacto Izod (KJ/m2)
32	64,5	102	>90	>100
33	67,5	96	>90	>100

Poliuretana	HDT (oC)	Dureza Rockwell	Transmissão (%)	Resistência a impacto Izod (KJ/m2)
34	70,2	106	>90	>100
35	72,1	107	>90	>100
36	74,3	107	>90	>100
37	82,8	110	>90	>100
38	84,2	112	>90	>100
39	87,4	114	>90	>100
40	90,1	116	>90	>100

- Conforme mostrado na Tabela 6, as poliuretanas de acordo com as modalidades preferidas têm propriedades de transmissão de luz ótimas, mostrando ao mesmo tempo dureza Rockwell alta (HRC) e boa HDT. Até onde a resistência a impacto é conhecida, a resistência medida era cinco vezes maior do que o valor de cerca de 34-42 do policarbonato obtido através da polimerização de dietileno glicol bisalil carbonato (ADC), conforme referido no Pedido de Patente Internacional PCT, publicação no. WO00/27794. Deste modo, de acordo com a presente invenção, poliuretanas transparentes adequadas para aplicações ópticas podem ser obtidas através desta modalidade preferida.

Exemplo 17

Exemplo comparativo entre a poliuretana 32 e as poliuretanas transparentes da técnica anterior

- A poliuretana 32 obtida através do Exemplo 6 foi comparada à poliuretana obtida através da reação de isocianatos com aminas aromáticas, conforme descrito na técnica anterior, e comprada como Trivex® da PPG Industries Inc., e ao policarbonato obtido através da polimerização de dietileno bisalil carbonato (ADC). Tais compostos da técnica anterior são conhecidos pela sua transparência ótima que permite o uso em campo óptico.

- Os três compostos curados foram comparados medindo:

- valor de nebulosidade (%) dos polímeros curados correspondendo à porcentagem de luz transmitida difundida pela luz transmitida total para o procedimento ASTM D-1003;

- índice de amarelo inicial definido como desvio cromático da cor

de água de acordo com procedimento ASTM D-1925;

- índice de amarelo definido como desvio cromático da cor de água de acordo com o procedimento ASTM D-1925 após 1 mês de exposição externa.

5 Os valores relatados na Tabela 7 foram obtidos.

Tabela 7

Material	Valor de nebulosidade (%)	Índice amarelo inicial	Índice amarelo após 1 mês de exposição externa
ADC	0,2	1,0	1,1
Trivex®	1,0	0,2	0,9
Poliuretana 32	0,2	0,2	0,1

Conforme mostrado na Tabela 7, a poliuretana 32 de acordo com a presente invenção tinha o mesmo valor de nebulosidade que o polycarbonato ADC, mas comparado com este, a poliuretana 32 mostrou um índice de amarelo inicial baixo, que era comparável ao valor de Trivex®, sendo esta poliuretana obtida através da reação com aminas aromáticas. O índice amarelo após 1 mês de exposição externa resultou em ótimo com relação àquele de Trivex®, que amarelou por causa da reação das aminas aromáticas com o oxigênio do ar.

15 Exemplo 18

Exemplo comparativo entre a poliuretana 33 e os polycarbonatos da técnica anterior para a determinação de redução percentual durante cura

A poliuretana 33 do Exemplo 7 foi comparada com duas amostras de polycarbonato obtidas através da polimerização de dietileno bisalil carbonato (ADC), comprado como RAV-7® da Great Lakes Chemical Corporation, com um peróxido de acordo com os procedimentos indicados nos Pedidos de Patente Internacionais, publicações nos. WO99/17137 e WO00/27794, respectivamente. A avaliação consistia na determinação da porcentagem de redução durante cura através da medição da redução linear do polímero de artigos lisos, 19 mm de espessura, de formato de disco para hockey. A variação percentual foi medida *on-line* durante a moldagem, que foi realizada em dois ciclos de cura diferentes:

- temperatura constante de 80° C;
- aumento na temperatura de 60 para 110° C.

As reduções observadas, bem como os tempos de cura, são listados na Tabela 8.

5 Tabela 8

Material	Temperatura (oC)	Tempo de cura	Redução (%)
Policarbonato WO9917137	80° C constante durante a cura	21 h	12,3
Policarbonato WO0027794	80° C constante durante a cura	18 h	10,3
Poliuretana 33	80° C constante durante a cura	2 h	1,4
Poliuretana 33	Aumento de temperatura de 60 para 110° C durante a cura	2 h	0,5

Conforme mostrado na Tabela 8, a poliuretana da invenção, com relação aos policarbonatos da técnica anterior, tinha porcentagens de redução muito baixas durante a cura em temperatura constante e porcentagens de redução muito menores no caso de aumento da temperatura do ciclo durante a cura.

10

Esta propriedade ótima, mostrada pelo material, torna-o particularmente adequado para formação de lentes tendo formatos complexos a serem obtidos, tal como lentes bifocais, trifocais ou progressivas, uma vez que vedações flexíveis, que são capazes de compensar as reduções do polímero, não são necessárias.

15

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de poliuretanas compreendendo as etapas que seguem:

5 a) preparação de um pré-polímero através de reação de um ou mais isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos, tendo dois ou mais grupos isocianato, e um ou mais compostos poliídros, tendo dois ou mais grupos hidróxi e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000;

10 b) preparação de uma composição compreendendo um ou mais compostos poliídros, tendo dois ou mais grupos hidróxi e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000 e funcionalidade de a partir de 2 a 5 e um catalisador adequado; e

c) reação do pré-polímero da etapa a) com a composição da etapa b), onde no final da etapa a), a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é pelo menos 15%.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é de a partir de 15 a 30%.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, onde a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é de a partir de 20 a 25%.

20 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, onde um ou mais isocianatos cicloalifáticos são selecionados do grupo consistindo em 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), isofofonodiisocianato, 2,5(6)-diisocianato-metilbicyclo(2.2.1)heptano e bis(isocianatometil)cicloexano.

25 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, onde o isocianato cicloalifático é 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato) ou isofofonodiisocianato.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, onde o isocianato cicloalifático é 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato).

30 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6, onde os compostos poliídros da etapa a) ou da etapa b) ou ambas têm, independentemente um do outro, um peso molecular de a partir de 150 a 2000, com mais preferência de a partir de 150 a 800.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7, onde os compostos poliídros da etapa a) e da etapa b) são iguais ou diferentes e são, independentemente um do outro, selecionados do grupo consistindo em poliéster polióis, policaprolactona polióis, poliéter polióis, amino polióis e policarbonato polióis.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, onde os compostos poliídros da etapa a) ou da etapa b) ou ambas são poliéster polióis que são independentemente um do outro polióis de peso molecular baixo tendo de a partir de 2 a 10 átomos de carbono, esterificados por ácido adípico, ácido succínico ou ácido sebácico.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, onde o poliéter poliál é etileno glicol e/ou dietileno glicol esterificado por ácido adípico.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, onde, quando os compostos poliídros da etapa a) ou da etapa b) ou ambas são policaprolactona polióis, eles são, independentemente um do outro, um produto da reação de épsilon-caprolactona com um poliál de peso molecular baixo tendo de a partir de 2 a 20 átomos de carbono.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, onde a caprolactona poliál é um produto da reação de épsilon-caprolactona com dietileno glicol.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, onde, quando os compostos poliídros da etapa a) ou da etapa b) são ambos poliéter polióis, eles são, independentemente um do outro, um ou mais de politetrametileno glicol (PTMG), trimetilolpropano etoxilado e um produto de condensação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno tendo peso molecular de a partir de 200 a 1000.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, onde o poliéter poliál é um produto de condensação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno tendo peso molecular de a partir de 200 a 600.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, onde o poliéter poliál é um polioxiálquilenotriál obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano tendo um peso molecular de

cerca de 300.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, onde, quando os compostos poliídros da etapa a) ou da etapa b) ou ambas são amino polióis, eles são, independentemente um do outro, um ou
5 mais de polióis de uma amina terciária alifática C3-C30 ou poliamina terciária alifática C3-C30 tendo peso molecular de 200 a 400.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, onde o amino poliál é N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilenodiamina.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-
10 8, onde, quando os compostos poliídros da etapa a) ou da etapa b) ou ambas são policarbonatos polióis, eles são, independentemente um do outro, um produto de esterificação de dimetilcarbonato com um diál tendo de a partir de 5 a 10 átomos de carbono.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, onde o policarbonato poliál tem um peso molecular de a partir de 600 a 900, com mais preferência de a partir de 750 a 850.
15

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-19, onde a funcionalidade do um ou mais compostos poliídros da etapa b) é de a partir de 3 a 5.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, onde um ou mais compostos poliídros da etapa a) são selecionados do grupo consistindo em policarbonato poliál tendo peso molecular de a partir de 200 a 800 e poliéter poliál tendo um peso molecular de a partir de 150 a 500, enquanto um ou mais compostos poliídros da etapa b) são selecionados do grupo consistindo em poliéter poliál tendo um peso molecular de a
25 partir de 150 a 500 e uma mistura de poliéter poliál tendo um peso molecular de a partir de 150 a 400 e de um amino poliál tendo um peso molecular de a partir de 200 a 400.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, onde o poliéter poliál da etapa a) é um poliál tendo um peso molecular de cerca de 300 e
30 uma funcionalidade de 3, e um ou mais compostos poliídros da etapa b) são um poliéter poliál, tendo um peso molecular de cerca de 300 e funcionalida-

de de 3, ou uma mistura de poliéter poliol e um amino poliol com pesos moleculares, independentemente um do outro, de 220 a 360 e funcionalidades de a partir de 3 a 5.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, onde o poliéster poliol da etapa a) é polioxialquilenotriol obtido através da condensação de 5 óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e os compostos poliídros da etapa b) são uma mistura de polioxialquilenotriol, obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilenodiamina.

10 24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-23, onde o catalisador da etapa b) é um catalisador de amina ou de metal.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, onde o catalisador é um catalisador de metal, de preferência fenilmercurioneodecanoato.

15 26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-25, onde na etapa a) ou na etapa b) ou ambas um ou mais aditivos são adicionados, selecionados do grupo consistindo em agentes de liberação interna, lubrificantes, agentes de coloração azul e violeta, corantes, nanopartículas, absorvedores de UV, estabilizadores de luz e antioxidantes.

20 27. Processo de acordo com a reivindicação 26, onde os agentes de liberação interna são um ou mais elementos selecionados do grupo consistindo em fluorpolímero, di-n-alquil-fosfato, polidimetil-siloxana, fosfato ácido de alanol, sal de amônio, fosfato de mono-dialquiléster e alquiltiofosfato.

28. Processo de acordo com a reivindicação 27, onde o agente de liberação interna é fosfato de mono-dialquiléster.

25 29. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-28, onde a razão em peso entre o pré-polímero da etapa a) e os ingredientes da etapa b) é de preferência de a partir de 1:1 a 3:1.

30 30. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde
- o pré-polímero é obtido a partir da reação de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato) com um ou mais compostos poliídros da etapa a) selecionados do grupo consistindo em polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de a partir de 600 a 800 e polioxialquilenotriol ten-

do um peso molecular de a partir de 200 a 400, e

- a composição da etapa b) compreende um ou mais compostos poliídrosi selecionados do grupo consistindo em polioxialquilenotriol tendo um peso molecular de a partir de 200 a 400 e trimetilolpropano etoxilado.

5 31. Processo de acordo com a reivindicação 30, onde a composição da etapa b) compreende um catalisador conforme definido na reivindicação 24 ou na reivindicação 25 e aditivos conforme definido na reivindicação 26 ou reivindicação 27.

10 32. Processo de acordo com a reivindicação 31, onde qualquer um dos compostos poliídrosi da etapa b) ou de ambas etapa a) e etapa b) é adicionado com um agente de liberação interna consistindo em fosfato de mono-dialquiléster.

15 33. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 30-32, onde a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero no final da etapa a) é igual ou maior do que 20%, com mais preferência é cerca de 25%.

20 34. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 30-33, onde o pré-polímero reage com a composição da etapa b) em uma razão de a partir de 3:1 a 1,1:1 de pré-polímero com relação à composição da etapa b).

25 35. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-34, onde a síntese do pré-polímero da etapa a) acontece em temperaturas de a partir de 90 a 100° C, a preparação da composição da etapa b) acontece em temperaturas de a partir de 40 a 100° C e a etapa de reação c) acontece em temperaturas de a partir de 50 a 150° C.

36. Composição para a preparação de poliuretanas através de polimerização catalítica compreendendo:

30 - parte a): um pré-polímero obtido através da reação de um ou mais isocianatos e um ou mais compostos poliídrosi tendo um peso molecular de a partir de 150 a 2000 e tendo uma porcentagem de grupos isocianato livres de pelo menos 15%; e

- parte b): um ou mais compostos poliídrosi tendo um peso mo-

lecular de a partir de 150 a 2000 e uma funcionalidade de a partir de 2 a 5 e um catalisador.

37. Composição de acordo com a reivindicação 36, onde a parte a) compreende um pré-polímero obtido através da reação de um ou mais isocianatos, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 4-6, e um ou mais compostos poliídrosi, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 7-19, e onde a parte b) compreende um ou mais compostos poliídrosi, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 7-20, e um catalisador, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 24-25.

38. Composição de acordo com a reivindicação 36 ou reivindicação 37, onde a porcentagem de grupos isocianato livres do pré-polímero da parte a) é de a partir de 15 a 30%, com mais preferência de a partir de 20 a 25%.

39. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36-38, onde a parte a) ou a parte b) ou ambas compreendem um ou mais aditivos conforme definido em qualquer uma das reivindicações 26-28.

40. Poliuretana obtenível através do processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-35.

41. Poliuretana de acordo com a reivindicação 40 tendo uma temperatura de distorção de calor (HDT) variando de a partir de 60 a 110° C.

42. Poliuretana de acordo com a reivindicação 40 ou reivindicação 41, onde a poliuretana tem uma redução de volume durante a cura menor do que 2%.

43. Artigo feito da poliuretana de acordo com qualquer uma das reivindicações 40-42, onde o artigo é selecionado do grupo consistindo em janelas de automóvel ou prédio, coberturas de farol de automóvel, lentes oftálmicas, lentes solares, óculos protetores, protetores de face, guias de luz, fibras ópticas, componentes de telefone móvel, lentes para dispositivos de armazenamento ópticos, primas, lentes Fresnel, coberturas para display, pilhas solares, coberturas para sensor óptico, tubos transparentes e mobília, janelas para cinema e performances em geral.

44. Artigo de acordo com a reivindicação 43, onde o artigo é uma lente.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIURETANAS TRANSPARENTES E POLIURETANAS OBTIDAS A PARTIR DELES"**.

- 5 Um processo para a preparação de poliuretanas transparentes é revelado, compreendendo a etapa a) de preparação de um pré-polímero através de reação de um ou mais isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos, tendo dois ou mais grupos isocianato, e um ou mais compostos poliálcool, tendo dois ou mais grupos álcool e um peso molecular variando de a partir de 150
- 10 a 2000, etapa b) de preparação de uma composição compreendendo um ou mais compostos poliálcool, tendo dois ou mais grupos álcool e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000 e uma funcionalidade de a partir de 2 a 5, e um catalisador adequado, e etapa c) de reação do pré-polímero então obtido com a composição da etapa b), onde no final da etapa a) a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é pelo menos 15%. No
- 15 processo revelado preferido, a porcentagem dos grupos isocianato livres no pré-polímero é de a partir de 15 a 30%. Particularmente, uma composição para a preparação de poliuretanas transparentes e poliuretanas obtíveis através do dito processo são reveladas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIURETANAS TRANSPARENTES E POLIURETANAS ASSIM OBTIDAS E ARTIGOS".

DESCRIÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de poliuretanas que são rígidas ou semi-rígidas, opticamente transparentes, altamente resistentes a impacto e a calor. Particularmente, a invenção refere-se a novas poliuretanas que são obtidas através de tal processo.

10 Dentre os materiais plásticos conhecidos pelas suas propriedades ópticas, policarbonatos e poliuretanas são atualmente usados para a preparação de artigos transparentes para luz visível.

15 Policarbonatos têm encontrado aplicação em vários campos ópticos porque eles mostram boa resistência a impacto junto com sua alta transparência. Dentre elas, particularmente em aplicação oftálmica, o policarbonato obtido através de polimerização de dietilenoglicol bisalilcarbonato, também chamado vidro orgânico ou resina dura, encontrou aplicação. No entanto, a fim de produzir artigos homogêneos a partir de ADC, procedimentos de moldagem longos de 12 a 30 horas e o uso de peróxidos são necessários. Ainda, tal policarbonato mostra redução de volume durante cura de a
20 partir de 10%, o que não o torna muito adequado para formar artigos transparentes tendo formatos complexos.

Poliuretanas transparentes são da mesma maneira conhecidas, conforme obtido através de reação de um derivado de isocianato com uma amina aromática. O documento WO 03/044071 descreve a reação de um
25 pré-polímero obtido através de reação de um isocianato e de um polioli com um agente de polimerização amino, tal como 4,4'-metilenobis-3-cloro-2,6-dietilanilina. A poliuretana descrita no documento, embora usada em indústria óptica porque ela mostra boas propriedades de ambas resistências química e mecânica, bem como boas propriedades de transparência, mostra
30 maquinabilidade difícil e pobre capacidade de tingimento. Ainda, as aminas aromáticas têm problemas ambientais, uma vez que elas são consideradas ser potencialmente cancerígenas. Partes ou objetos transparentes feitos de

poliuretanas obtidas através do uso de isocianatos alifáticos e aminas aromáticas produzem na verdade vapores e cheiros desagradáveis, em particular quando submetidos à modelagem mecânica tal como faceamento, esmerilhagem, perfuração e polimento. Além disso, durante o processamento mecânico, por exemplo, durante faceamento ou esmerilhagem, as ferramentas usadas devem ser continuamente limpas uma vez que as lascas produzidas bloqueiam ou "sujam" as ferramentas.

Um objetivo da presente invenção é então prover um processo para a preparação de poliuretanas tendo características ópticas, propriedades de maquinabilidade e capacidade de coloração dos policarbonatos excelentes, mas tendo ao mesmo tempo boas propriedades mecânicas.

Um objetivo adicional da invenção é prover um processo que permita tempos de moldagem breves e uma redução polimérica escassa durante a cura.

Os objetivos acima foram atingidos através de um processo conforme indicado na reivindicação 1.

O processo para a preparação de poliuretanas de acordo com a invenção provê as etapas que seguem:

a) preparação de um pré-polímero através de reação de um ou mais isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos tendo dois ou mais grupos isocianato com um ou mais compostos poliídrosí tendo dois ou mais grupos hidróxi e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000;

b) preparação de uma composição compreendendo um ou mais compostos poliídrosí tendo dois ou mais grupos hidróxi, um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000 e funcionalidade de a partir de 2 a 5 e um catalisador adequado;

c) reação do pré-polímero da etapa a) com a composição da etapa b), onde no final da etapa a), a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é pelo menos 15%.

A invenção será agora descrita em detalhes com referência a algumas modalidades, que são aqui providas para propósitos exemplificati-

vos e não-limitantes.

No final da etapa a), a porcentagem de grupos isocianato livres é pelo menos 15%. De preferência, tal porcentagem pode variar de a partir de 15 a 30%, com mais preferência, de a partir de 20 a 25%.

- 5 O pré-polímero da etapa a) do processo de acordo com a invenção é de preferência obtido usando um ou mais isocianatos alifáticos selecionados do grupo consistindo em 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), diisocianato de isoforona, 2,5(6)-diisocianato-metilbicyclo(2.2.1)heptano e bis(isocianato metil)cicloexano. De preferência, o isocianato cicloalifático é
- 10 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato) ou diisocianato de isoforona, com mais preferência, 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato).

Os compostos poliídros da etapa a) e da etapa b) têm, de preferência e independentemente um do outro, um peso molecular de a partir de 150 a 1000, e, com mais preferência, de a partir de 150 a 800.

- 15 Os compostos poliídros da etapa a) e da etapa b) podem ser iguais ou diferentes e são independentemente um do outro selecionados do grupo consistindo em poliéster polióis, caprolactona polióis, poliéter polióis, amino polióis e policarbonato polióis.

- Quando tais compostos poliídros da etapa a) ou da etapa b) ou
- 20 de ambas são poliéster polióis, eles podem ser, independentemente um do outro, polióis de baixo peso molecular tendo de a partir de 2 a 10 átomos de carbono, tal como etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, esterificado por um ou mais ácidos carboxílicos tendo de a partir de 4 a 10 átomos de carbono, tal como
- 25 ácido adípico, ácido succínico e ácido sebácico. De preferência, o poliéster poliál da invenção tem um peso molecular de a partir de 400 a 1000, com mais preferência, cerca de 1000. O poliéster poliál preferido é um poliál tendo 2-10 átomos de carbono esterificado por ácido adípico, com mais preferência, ele é etileno glicol e/ou dietileno glicol esterificado por ácido adípico.
- 30 Particularmente, compostos adequados da invenção são, por exemplo, adipato de etileno-dietileno glicol comercialmente disponível como Bester 48® (PM=1000) da Rohm e Haas ou como Realkyd 10D10® (PM=1000) da Cray

Valley.

Quando os compostos poliídros da etapa a) e da etapa b) ou de ambas são uma policaprolactona poliál, eles podem ser, independentemente um do outro, um produto da reação de épsilon-caprolactona com um poliál de peso molecular baixo de a partir de 2 a 20 átomos de carbono. De preferência, a policaprolactona poliál da invenção tem um peso molecular de a partir de 400 a 600, com mais preferência de a partir de 500 a 550. Com mais preferência, tal produto da reação de épsilon-caprolactona é um produto da reação de épsilon-caprolactona com dietileno glicol, chamado 2-oxepanona. Policaprolactona poliáls adequados são: a caprolactona poliál comprada como Capa 2054[®] (PM=550) da Solvay e a policaprolactona poliál comprada como Tone 0201[®] (PM=530) da Dow Chemical.

Quando os compostos poliídros da etapa a) e da etapa b) ou de ambas são um poliéter poliál, eles podem ser, independentemente um do outro, um ou mais de politetrametileno glicol (PTMG), trimetilolpropano etoxilado e um produto de condensação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno tendo um peso molecular de a partir de 200 a 1000. Com mais preferência, o poliéter poliál é um produto de condensação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com iniciador de glicerina e trimetilolpropano tendo peso molecular de a partir de 200 a 600. Com mais preferência ainda, o poliéter poliál é um polioxialquilenotriol tendo peso molecular de cerca de 300, obtido através de um iniciador de trimetilolpropano e óxido de propileno. Compostos adequados são: polioxialquilenotriol obtido através de um iniciador de trimetilolpropano comprado da Demosphen 550U[®] (PM=450) da Bayer, um Polyether V531[®] (306) da ditta Bayer, como Demosphen 4011[®] (PM=306) da Bayer, como Multranol 4011[®] (PM=306) da Mobay, como Poly G30-565[®] da Arch Chemical; poliéter poliál de glicerina propoxilada comprado como Voranol CP 450[®] (PM=450) da Dow Chemical; polioxialquilenotriol baseado em glicerina comprado como Alcupol C 6010[®] (PM=30) da Repsol; como Adeka g-300[®] (PM=300) da Adeka, como Voranol CP300[®] (PM=300) da Dow Chemical, como Jeffol G 30-240[®] (PM=300) da Huntsmann, como Lupranol 3530[®] (PM=300) da Basf; trimetilolpropano etoxilado comprado

como Polyol TP08® (PM=170) da Perstorp.

Quando os compostos poliidróxi da etapa a) e da etapa b) ou de ambas são um poliamino poliol, eles podem ser um ou mais amino poliol de uma amina terciária alifática C3-C30 ou poliamina terciária alifática C3-C30.

- 5 De preferência, o amino poliol tem uma funcionalidade de a partir de 3 a 5 e tem um peso molecular de a partir de 200 a 400, ou, com mais preferência, ele é N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etileno diamina. Exemplo de amino poliol é N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etileno diamina comprado como POLY-Q®40-800 (PM290) da Arch Chemicals.

- 10 Quando os compostos poliidróxi da etapa a) e da etapa b) ou de ambas são um policarbonato poliol, eles podem ser de preferência um policarbonato poliol obtido através da esterificação de dimetilcarbonato com um diol de 5-10 átomos de carbono, com mais preferência ainda um produto da esterificação de dimetilcarbonato com 1,6-hexanodiol. De preferência, o poli-
- 15 carbonato poliol tem um peso molecular de a partir de 600 a 900, com mais preferência de a partir de 750 a 850. Exemplos adequados são polialquilenocarbonato diol comprado como Ravecarb 104® (PM=760) da Polimeri Europa ou como Placcel CD 208 HL® (PM=800) da Daicel Chemical.

- A funcionalidade do composto poliidróxi de etapa b) de acordo com a invenção é de a partir de 2 a 5, de preferência de a partir de 3 a 5.

- Vantajosamente na etapa a) um ou mais polióis selecionados do grupo consistindo em policarbonato poliol tendo um peso molecular de a partir de 200 a 800 e poliéter poliol tendo um peso molecular de a partir de 150 a 500, enquanto na etapa b) ou um poliéter poliol tendo um peso molecular
- 25 de a partir de 150 a 500 ou uma mistura de um poliéter poliol tendo um peso molecular de a partir de 150 a 500 e um amino poliol tendo peso molecular de a partir de 200 a 400 estão presentes. Mais vantajosamente, o dito poliéter poliol da etapa a) é um poliol tendo um peso molecular de cerca de 300 e uma funcionalidade de 3 e um ou mais compostos poliidróxi da etapa b) são
- 30 ou um poliéter poliol de peso molecular de cerca de 300 e uma funcionalidade de 3 ou uma mistura de um poliéter poliol e um amino poliol com pesos moleculares de a partir de 220 a 360 e uma funcionalidade de a partir de 3 a

5. Mais vantajosamente ainda, o poliéter poliol da etapa b) é polioxialquilenol triol obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e os compostos poliídros da etapa b) são uma mistura de polioxialquilenol triol, obtido através da condensação de óxido de propileno com iniciador de trimetilolpropano e N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilenodiamina.

Na etapa c), o pré-polímero da etapa a) e os ingredientes da etapa b) reagem. A razão em peso entre o pré-polímero resultante da etapa a) e os ingredientes da etapa b) é de preferência de a partir de 1:1 a 3:1.

O catalisador da etapa b) pode ser um catalisador de amina ou de metal. Dentre catalisadores de amina, trietileno diamina, triisopropanol amina e dietanol amina podem ser citados. Dentre os catalisadores de metal, derivados de estanho, zinco, bismuto, titânio, zircônio e mercúrio e seus sais, tal como dilaurato de dibutil estanho, nitrato de bismuto, naftenato de zinco, titânio 2-propanoato, tris(3,6-diaza)hexanoato, neododecanoato de fenilmercúrio, neododecanoato de bismuto, neododecanoato de zinco. Catalisadores adequados de acordo com a invenção são: dilaurato de dibutil estanho comprado como Dabco T12[®] da Air Products, neododecanoato de fenilmercúrio comprado como Thorcat 535[®] da Thor Especialidades, neododecanoato de bismuto comprado como Neobi 200[®] da Sheperd Chemical, neododecanoato de zinco a 19% comprado como Bicatz ZM[®] da Sheperd Chemical.

Antes da implementação da etapa c), aditivos podem ser adicionados aos compostos poliídros da etapa b) ou ao pré-polímero da etapa a) ou a ambos. Vantajosamente, tais aditivos são agentes de liberação interna ou lubrificantes, agentes de coloração azul violeta ou azul, corantes, nanopartículas, absorvedores de UV (por exemplo, benzotriazóis como Tinuvin571[®] da Ciba), estabilizadores tal como HALS (estabilizador de luz de amina impedida) comprado como Tinuvin 292[®] da Ciba, antioxidantes (por exemplo, Irganox 1135[®] da Ciba).

Os agentes de liberação são de preferência um ou mais elementos selecionados de fluorpolímero, di-n-alquil-fosfato, polidimetil-siloxana, fosfato ácido de alanol, sal de amônio, fosfato de monodialquiléster, alquil-

tiofosfato, que podem ser adicionados à mistura de reação resultante de formação do pré-polímero na etapa a), aos compostos poliidroxi da etapa b) ou a ambos. Com mais preferência, os agentes de liberação são selecionados do grupo consistindo em fosfato de di-n-butila, polidimetil-siloxana, fosfato ácido de dodecanol, fosfato ácido de diisopropila, cloreto de trimetilamônio, fosfato de monodialquiléter, metiltiofosfato, cloreto de trimetilcetilamônio, dimetiltiofosfato, dietiltiofosfato, dimetilditiofosfato, dipropiltiofosfato, butiletilfosfato e poliglicoléter de laurilálcoolfosfato. Com mais preferência ainda, o agente de liberação é um de fosfato de di-n-butila e fosfato de monodialquiléter. Exemplos de agentes de liberação comercialmente disponíveis e adequados para a invenção são: Unidain DS-403[®] da Daikin (fluorpolímero), Unidain DS-401[®] da Daikin (fluorpolímero), 3-Q2-120[®] da Dow Chemical (polidimetilsiloxana), Int1681 OG[®] da Axel (fosfato de mono-dialquiléter), F-Top EF 122 A[®] da Shin Akite (fluorpolímero), F-Top EF 126[®] da Shin Akite (fluorpolímero), 10-F-Top 301[®] da Shin Akite (fluorpolímero), Unidain ODS-401[®] da Daikin (fluorpolímero), 13-Gafac RD510[®] da Toho Kagaku Kogyo (laurilálcoolfosfato-poliglicoléter), Specialty 113[®] (fosfato de monodialquiléter) da Special products company, 21-JP-506[®] da Johoku Kagaku (butiletilfosfato), Zelec UM[®] da Stepan Company (fosfato de álcool neutralizado, forma ácida).

Os lubrificantes são de preferência alquilfosfatos ou tensoativos não-iônicos flúor.

A síntese do pré-polímero da etapa a) acontece entre compostos isocianato e poliidroxi, de preferência em temperaturas de a partir de 90 a 100° C, através da adição de compostos poliidroxi da etapa a) em duas ou mais etapas subseqüentes. De preferência, a primeira adição dos compostos poliidroxi consiste em cerca de 2/3 dos compostos poliidroxi da etapa a), enquanto 1/3 restante é adicionado como segunda adição. No final da etapa a), de preferência, o teor do monômero no recipiente de reação é menor do que 0,1%.

Os aditivos acima mencionados são de preferência adicionados a compostos poliidroxi de etapa b), antes de contatar o pré-polímero de etapa a). A composição da etapa b) é aquecida em temperaturas de a partir de

40 a 100° C.

A reação da etapa c) acontece de preferência em temperaturas de a partir de 50 a 150° C.

5 Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção conforme reivindicado na reivindicação 30, o pré-polímero é obtido através da reação de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato) com um ou mais compostos poliídrolí da etapa a) selecionados do grupo consistindo em poli-
alquilenocarbonato diol tendo peso molecular de a partir de 600 a 800 e polio-
xialquilenotriol tendo peso molecular de a partir de 200 a 400, e um ou mais
10 compostos poliídrolí da etapa b) são selecionados do grupo consistindo em polio-
xialquilenotriol tendo peso molecular de a partir de 200 a 400 e trimetilolpropano etoxilado.

Em uma modalidade mais preferida conforme referido na reivindicação 32, um ou mais compostos poliídrolí da etapa a) e da etapa b) são
15 conforme indicados na reivindicação 30 e os ditos um ou mais compostos poliídrolí da etapa b) ou de ambas etapas a) e b) são adicionados com um agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster.

Nas modalidades da invenção conforme indicado na reivindicação 30 e na reivindicação 32, o teor percentual de grupos isocianato livres
20 no final da etapa a) é de preferência igual ou maior do que 20%, com mais preferência é cerca de 25%.

Em tais modalidades preferidas, o pré-polímero é reagido com um ou mais compostos poliídrolí em uma razão preferida na faixa de a partir de 3:1 a 1,5:1 de pré-polímero para ingredientes da etapa b), com mais pre-
25 ferência 1,7:1 quando o poliál da etapa b) é polio-
xialquilenotriol tendo peso molecular de cerca de 300, 2,1:1 quando os polióis da etapa b) são uma mistura de polio-
xialquilenotriol tendo peso molecular de cerca de 300 e trimetilolpropano etoxilado e 3:1 quando o poliál da etapa b) é trimetilolpropano etoxilado.

30 O catalisador da composição de etapa b) nas modalidades preferidas é de preferência selecionado do grupo consistindo em dibutildilaurato de estanho, fenilmercurioneodecanoato, butiltitanato, neodecanoato de bis-

muta, neodecanoato de zinco; com mais preferência ele é fenilmercurioneodecanoato.

5 Deste modo, a poliuretana da invenção é obtida combinando o pré-polímero de etapa a) com a composição da etapa b) em condições adequadas de temperatura. Em um aspecto adicional, então, a invenção refere-se a uma composição para a preparação de poliuretanas conforme indicado na reivindicação 36 através de polimerização catalítica compreendendo:

10 - parte a): um pré-polímero obtido através de reação de um ou mais isocianatos e um ou mais compostos poliídrosxi tendo peso molecular de a partir de 150 a 2000 e tendo uma porcentagem de grupos isocianato livres de pelo menos 15%; e

- parte b): um ou mais compostos poliídrosxi tendo peso molecular de a partir de 150 a 2000 e tendo uma funcionalidade de a partir de 2 a 5 e um catalisador.

15 Na composição para a polimerização por meio de catalisador, a parte a) corresponde aos ingredientes da etapa a) do processo da invenção, enquanto parte b) corresponde aos ingredientes da etapa b) do processo da invenção.

20 As definições dos ditos um ou mais compostos poliídrosxi da parte a) e da parte b), bem como os aditivos, catalisadores e modalidades preferidas são as mesmas que o processo acima descrito.

Em um aspecto adicional, a invenção refere-se a uma poliuretana obtível através do processo da invenção conforme indicado na reivindicação 40.

25 A poliuretana da presente invenção é um polímero transparente tendo uma transmissão de luz de pelo menos 80% da luz incidente, de preferência maior do que 90% da luz incidente.

30 Além disso, tal poliuretana mostra uma cor extraordinariamente boa, então essencialmente tendo cor igual a branco-água com índices de amarelo menores do que aqueles conhecidos na técnica anterior. Acredita-se que esta propriedade de cor extraordinária seja devido à ótima resistência à reação do oxigênio do ar. Na verdade, no caso de policarbonatos da técnica

ca anterior, tal como o polímero obtido através da polimerização de dietileno glicol bisalil carbonato (ADC), a inibição de oxigênio causa polimerização incompleta, enquanto no caso de poliuretanas obtidas através de aminas aromáticas, oxigênio reage com porções aminas, deste modo dando um amarelecimento visível à poliuretana final. Do contrário, no caso de poliuretanas de acordo com a invenção o índice de amarelo é extremamente baixo.

Ainda, as poliuretanas da invenção têm uma temperatura de distorção de calor (HDT) que se encontra na faixa de 60-100° C como as poliuretanas transparentes conhecidas na técnica anterior e obtidas através de aminas aromáticas, mas, com relação a elas, as poliuretanas da invenção mostram boas propriedades de maquinabilidade, como será demonstrado nos exemplos que seguem.

As poliuretanas de acordo com a invenção podem ser formadas em artigos poliméricos para aplicações tal como janelas de automóvel ou prédio, coberturas de farol de automóvel, lentes oftálmicas, lentes solares, óculos protetores, protetores de face, guias de luz, fibras ópticas, componentes de telefone móvel, lentes para dispositivos de armazenamento ópticos, prismas, lentes Fresnel, coberturas para display, pilhas solares, coberturas para sensor óptico, tubos transparentes e mobília, janelas para cinema e performances em geral.

Tais artigos podem ser produzidos através de vários processos tal como moldagem, extrusão, moldagem ou moldagem por injeção ou através até mesmo de modelagem em máquina a partir de moldes brutos do polímero final.

O processo de moldagem é geralmente realizado usando moldes, que podem ser feitos de todos os tipos de materiais, tal como vidro ou metal. Metais adequados podem ser de aço inoxidável, níquel, alumínio, cobre, cromo, prata e ouro.

O processo de acordo com a invenção, particularmente nas modalidades preferidas indicadas nas reivindicações 30 e 32, é vantajosamente adequado para a produção de lentes. De preferência neste caso, moldes de vidro são usados. Foi possível verificar que tempos de moldagem podem ser

reduzidos, mesmo em temperaturas baixas. Na realidade, por exemplo, temperaturas de 50-80° C em cerca de 3-5 horas podem ser usadas para se obter lentes oftálmicas semi-acabadas, opticamente homogêneas, de cerca de 19 mm de espessura. Isto é uma grande vantagem com relação à técnica anterior, que, por exemplo, no caso de policarbonato, tal como o polímero obtido através da polimerização de dietileno glicol bisalil carbonato (ADC) com diisopropilperoxidicarbonato, precisa de tempos de moldagem de cerca de quatro vezes mais longos ("Allyl carbonate ester polymers", *Encyclopedia of Chem. Process. Des.*, Vol. 2, páginas 452-460; Ed. McKetta, John, J. E. Cunningham, William, A., Dekker, Nova York, 1977). Uma vantagem adicional do processo de acordo com a invenção, particularmente para as modalidades preferidas da reivindicação 30 ou 32, é que a temperatura de cura na etapa c) pode ser consideravelmente acima de 80° C a fim de moldar artigos com espessura muito baixa, tal como cerca de 0,01-7 mm. Nesses casos, a 110° C os tempos de reação serão de 20 minutos, enquanto a 130° C eles serão cerca de 4 minutos. De acordo com a presente invenção, a cura em cerca de 1 minuto em temperaturas de cerca de 150° C foi possível, sem indução de amarelecimento no polímero. Deste modo, a presente invenção provê a possibilidade de uso de sistemas de "moldagem rápida", isto é, moldagem em tempo muito curto, onde máquinas automatizadas ou robotizadas são usadas.

Conforme amplamente explicado abaixo, uma vantagem adicional da presente invenção é que o polímero de acordo com a invenção, particularmente de acordo com as modalidades preferidas reivindicadas na reivindicação 30 ou 32, mostra uma redução em volume durante a cura menor do que 2%, tornando-o adequado para a moldagem de formatos complexos a serem formados. Por exemplo, no caso de moldagem de lentes, com o polímero da invenção é possível se obter lentes sofisticadas, tais como lentes bifocais, trifocais ou progressivas, bem como lentes de alto poder para aplicação oftálmica.

A poliuretana transparente de acordo com a invenção, em adição a mostrar boas propriedades mecânicas e químicas, mas não provendo

o uso de aminas aromáticas, tem menos impacto ambiental. O manuseamento de compostos usados na produção de poliuretanas e a usinagem a partir de poliuretanas em artigos são na verdade melhoradas com relação às poliuretanas da técnica anterior, uma vez que de acordo com a invenção não há vapores ou emissões de cheiros e/ou substâncias tóxicas de qualquer tipo.

Com relação às poliuretanas transparentes produzidas com o método de aminas aromáticas, é também destacado que, sob processamento mecânico para a formação de artigos, as poliuretanas da presente invenção produzem lascas que não bloqueiam e/ou sujam ferramentas.

Deste modo as poliuretanas de acordo com a invenção mostram propriedades ópticas excepcionais e, com relação aos policarbonatos da técnica anterior, mostram propriedades mecânicas aperfeiçoadas, tal como resistência a impacto maior e melhor dureza.

Seguem agora alguns exemplos de preparação das poliuretanas de acordo com a invenção, bem como uma avaliação dos polímeros obtidos. Em todos os exemplos, as quantidades de ingredientes indicados são expressas em peso.

Exemplo 1

Preparação geral do pré-polímero da etapa a)

Os isocianatos que seguem foram usados:

- isoforonodiiisocianato, comprado como Desmodur I[®] da Bayer AG;
- 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comprado como Desmodur V[®] da Bayer AG;

e os compostos poliidróxi que seguem:

- 2-oxepanona, obtida através de reação de épsilon-caprolactona e dietileno glicol e comprada como Capa 2054[®] da Solvay, tendo peso molecular de 550 e uma funcionalidade de 2, resumidamente indicada como "P-CL PM550";

- adipato de etileno-dietileno glicol, obtido através de esterificação de ácido adípico com dietileno glicol e monoetileno glicol, tendo um peso

molecular de 1000 e uma funcionalidade de 2, comprado como Bester 48® da Rohm e Haas, resumidamente indicado como "poliéster PM1000";

- polioxialquilenotriol, obtido através de condensação de óxido de propileno e um iniciador de trimetilolpropano, tendo um peso molecular de 450 e uma funcionalidade de 3, comprado como Desmophen 550U® da Bayer, resumidamente indicado como "poliéster PM450";

- polialquilenocarbonato diol, obtido através de esterificação de dimetil carbonato com 1,6-hexanodiol, tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104® da Polimeri Europa, resumidamente indicado como "policarbonato PM760";

- polioxialquilenotriol, obtido através de condensação de óxido de propileno e iniciador de trimetilolpropano, tendo um peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, comprado como Desmophen 4011® da Bayer, resumidamente indicado como "poliéster PM306".

- Um isocianato entre os compostos acima mencionados foi misturado e reagido com um composto poliidroxi, conforme acima referido, de acordo com o Esquema e nas quantidades (em gramas) indicadas na Tabela 1 que segue.

Tabela 1

Pré-polímero	Des-modur	Des-modur W	PCL PM550	Poliéster PM1000	Poliéster PM450	Policarbonato PM760	Poliéster PM306
1	0	76	0	0	24	0	0
2	0	76	0	0	0	24	0
3	0	76	0	0	24	0	0
4	68	0	0	32	0	0	0
5	68	0	32	0	0	0	0
6	0	76	0	0	24	0	0
7	0	76	24	0	0	0	0
8	68	0	0	0	32	0	0
9	68	0	0	0	0	32	0
10	0	76	0	0	24	0	0
11	0	76	0	0	0	24	0

Pré-polímero	Des-modur	Des-modur W	PCL PM550	Poliéster PM1000	Poliéster PM450	Polícarbonato PM760	Poliéster PM306
12	68	0	0	32	0	0	0
13	68	0	32	0	0	0	0
14	0	76	0	24	0	0	0
15	0	76	24	0	0	0	0
16	68	0	0	0	32	0	0
17	68	0	0	0	0	32	0
18	0	76	0	0	24	0	0
19	0	76	0	0	0	24	0
20	0	80	0	0	0	20	0
21	0	88	0	0	0	12	0
22	0	84	0	0	0	0	16
23	0	90	0	0	0	0	10

A reação foi realizada a 90° C, por um período total de 6 horas, sob vácuo com agitação ou sob cobertura de nitrogênio. No recipiente de reação, uma quantidade de 75% de um composto poliidróxi da etapa a) foi adicionada em 4 horas e então lentamente e com agitação toda a quantidade de isocianato foi adicionada. A porcentagem de grupos NCO livres foi monitorada e a quantidade restante de composto poliidróxi foi então adicionada em 2 horas. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de grupos NCO livres (% de NCO) foi medida através do método que segue:

uma amostra de 2-2,5 g de pré-polímero em 25 ml de toluol anidro foi dissolvida e 20 ml de N-butilamina a 2N foram então adicionados a tal solução. A mistura foi aquecida sob agitação por alguns minutos. Então a dita mistura foi esfriada em temperatura ambiente e 50 ml de metanol anidro foram adicionados. Uma titulação com ácido clorídrico a 1N foi realizada até observação de cor verde-amarelo do indicador azul de bromofenol. A titulação em branco, então compreendendo todos os reagentes exceto isocianato, foi então repetida. A função resultante foi:

$$\% \text{ de NCO livre} = 4,2 \times (B-T) \times N/P$$

onde B significa CC_{HCl} usado para a titulação em branco;

T significa CC_{HCl} usado para a titulação de isocianato;

N significa a normalidade de HCl;

P significa o peso exato da amostra.

A porcentagem de grupos isocianato livres foi resultante de 15 a 25%, especificamente para cada pré-polímero foi como segue:

	% de NCO
Pré-polímero 1:	18
Pré-polímero 2:	22
Pré-polímero 3:	18
Pré-polímero 4:	22
Pré-polímero 5:	20
Pré-polímero 6:	18
Pré-polímero 7:	20
Pré-polímero 8:	16
Pré-polímero 9:	22
Pré-polímero 10:	18
Pré-polímero 11:	22
Pré-polímero 12:	22
Pré-polímero 13:	20
Pré-polímero 14:	22
Pré-polímero 15:	20
Pré-polímero 16:	16
Pré-polímero 17:	22
Pré-polímero 18:	18
Pré-polímero 19:	22
Pré-polímero 20:	23
Pré-polímero 21:	26
Pré-polímero 22:	20
Pré-polímero 23:	25

5

Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, a extração do monômero foi então realizada, de modo que a quantidade de monômero era, em qualquer caso, menor do que 0,1% no pré-polímero final.

Exemplo 2

Preparação de ingredientes da etapa b)

Os compostos poliídros que seguem foram usados:

- 2-oxepanona, obtida através da reação de épsilon-caprolactona e dietileno glicol e comprada como Capa 2054[®] da Solvay, tendo um peso molecular de 550 e uma funcionalidade de 2, resumidamente indicada como "PCL PM550";
- adipato de etileno-dietileno glicol, obtido através de esterificação de ácido adípico e dietileno glicol e monoetileno glicol, tendo um peso molecular de 1000 e funcionalidade de 2, comprado como Bester 48[®] da Rohm e Haas, resumidamente indicado como "poliéster PM1000";
- polialquilenocarbonato diol, obtido através da esterificação de carbonato de dimetila com 1,6-hexanodiol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa, resumidamente indicado como "policarbonato PM760";
- polioxialquilenotriol, obtido através de condensação de óxido de propileno e um iniciador de trimetilolpropano, tendo um peso molecular de 450 e uma funcionalidade de 3, comprado como Desmophen 550U[®] da Bayer, resumidamente indicado como "poliéter PM450";
- polioxialquilenotriol, obtido através de condensação de óxido de propileno e um iniciador de trimetilolpropano, tendo um peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, comprado como Desmophen 4011T[®] da Bayer, resumidamente indicado como "poliéter PM306".
- N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilenodiamina, comprado como Poly Q[®] 40-800 da Arch Chemical, resumidamente indicado como "amino poliol PM290".

Um catalisador, especificamente dilaurato de dibutil estanho, um agente de coloração azul, especificamente pigmento violeta C.I. 23 disperso em 10% de poliéter e um agente de liberação interna, especificamente fosfato de monodialquiléster comprado como Int 1681 OG[®] da Axel, foram adicionados a um composto poliídros, ou uma mistura dele, antes de contato com o pré-polímero. A mistura foi então aquecida a 150^o C por pelo menos 4 ho-

ras, sob vácuo e agitação.

As quantidades que seguem foram usadas para a preparação dos ingredientes da etapa b).

Composição de poliidroxi A da etapa b)

- 5 A composição de poliidroxi A foi obtida misturando 59 g de PCL PM550, 60 g de polycarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição de poliidroxi B da etapa b)

- 10 A composição de poliidroxi B foi obtida misturando 94 g de poliéster PM1000, 25 g de polycarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição de poliidroxi C da etapa b)

- 15 A composição de poliidroxi C foi obtida misturando 59 g de poliéster PM1000, 60 g de polycarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição de poliidroxi D da etapa b)

- 20 A composição de poliidroxi D foi obtida misturando 94 g de poliéster PM450, 25 g de polycarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição de poliidroxi E da etapa b)

- 25 A composição de poliidroxi E foi obtida misturando 59 g de poliéster PM450, 60 g de polycarbonato PM760, o catalisador, o agente de liberação e o agente de coloração azul em quantidade de 0,05 g, 1,9 g e 0,05 g, respectivamente.

Composição de poliidroxi F da etapa b)

- 30 A composição de poliidroxi F foi obtida misturando 100 g de poliéster PM450, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Composição de poliidroxi G da etapa b)

A composição de poliidroxi G foi obtida misturando 100 g de poliéter PM360, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

5 Composição de poliidroxi H da etapa b)

A composição de poliidroxi H foi obtida misturando 10 g de amino polioliol PM290, 90 g de poliéter PM306, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Composição de poliidroxi I da etapa b)

10 A composição de poliidroxi I foi obtida misturando 20 g de amino polioliol PM290, 80 g de poliéter PM306, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Composição de poliidroxi L da etapa b)

15 A composição de poliidroxi L foi obtida misturando 30 g de amino polioliol PM290, 70 g de poliéter PM306, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Composição de poliidroxi M da etapa b)

20 A composição de poliidroxi M foi obtida misturando 40 g de amino polioliol PM290, 60 g de poliéter PM306, 0,1 g do catalisador, 2 g do agente de liberação e 0,01 g do agente de coloração azul.

Exemplo 3

Preparação das poliuretanas

Os pré-polímeros 1-23 obtidos no Exemplo 1 foram resfriados para 70° C e vertidos em um primeiro recipiente.

25 As composições poliidroxi A-M obtidas no Exemplo 2 foram resfriadas para 60° C e vertidas em um segundo recipiente.

Os pré-polímeros 1-23 e as composições poliidroxi A-M foram respectivamente reagidos de acordo com o esquema e nas quantidades referidas na Tabela 2 abaixo e poliuretanas 1-31 foram obtidas:

Tabela 2

Poliuretana	Quantidade de pré-polímero	Composição de poliidróxi
1	84 g de prep. 1	A
2	48 g de prep. 2	B
3	65 g de prep. 3	C
4	131 g de prep. 4	D
5	145 g de prep. 5	D
6	161 g de prep. 6	D
7	145 g de prep. 7	D
8	181 g de prep. 8	D
9	131 g de prep. 9	D
10	161 g de prep. 10	D
11	131 g de prep. 11	D
12	105 g de prep. 12	E
13	115 g de prep. 13	E
14	105 g de prep. 14	E
15	115 g de prep. 15	E
16	145 g de prep. 16	E
17	105 g de prep. 17	E
18	128 g de prep. 18	E
19	105 g de prep. 19	E
20	121 g de prep. 20	F
21	107 g de prep. 21	F
22	140 g de prep. 22	F
23	112 g de prep. 23	F
24	178 g de prep. 20	G
25	158 g de prep. 21	G
26	206 g de prep. 22	G
27	165 g de prep. 23	G
28	173 g de prep. 23	H
29	180 g de prep. 23	I
30	188 g de prep. 23	L
31	195 g de prep. 23	M

As poliuretanas obtidas 1-31 foram então vertidas em moldes adequados e mantidas em temperaturas de a partir de 80 a 110° C. Após 3

horas, as poliuretanas estavam completamente endurecidas.

Exemplo 4

Avaliação das poliuretanas 1-31

- 5 A temperatura de distorção de calor (HDT) sob carga de acordo com o procedimento-padrão ASTM D-648 e transmissão de luz de acordo com o procedimento-padrão ASTM D-1003 foram medidas para cada poliuretana 1-31. Os valores descritos na Tabela 3 foram obtidos.

Tabela 3

Poliuretana	Valor de HDT	Transmissão de luz
1	60	>90%
2	60	>90%
3	60	>90%
4	60	>90%
5	60	>90%
6	62	>90%
7	62	>90%
8	64	>90%
9	64	>90%
10	65	>90%
11	66	>90%
12	66	>90%
13	66	>90%
14	68	>90%
15	68	>90%
16	70	>90%
17	70	>90%
18	73	>90%
19	71	>90%
20	60	>90%
21	63	>90%
22	66	>90%
23	68	>90%
24	71	>90%
25	75	>90%

Poliuretana	Valor de HDT	Transmissão de luz
26	79	>90%
27	99	>90%
28	100	>90%
29	102	>90%
30	105	>90%
31	106	>90%

Deste modo, as poliuretanas obtidas mostraram excelentes propriedades de transparência óptica e boas propriedades de resistência ao calor.

Particularmente, as poliuretanas 24 e 25, obtidas a partir de um pré-polímero, resultante de 4,4'-metilenobis(cicloexil isocianato) e policarbonato PM760 e, como composto poliidróxi da etapa b), poliéter PM306, mostrou boas propriedades de resistência ao calor. Com mais preferência, as poliuretanas 26-31, obtidas de um pré-polímero, resultante de 4,4'-metilenobis(cicloexil isocianato) e poliéter PM306 como composto poliidróxi da etapa a), e ou poliéter PM306 com funcionalidade 3 como composto poliidróxi da etapa b) ou a mistura de poliéter PM306 e amino poliol PM290, mostraram propriedades de resistência ao calor ótimas.

Exemplo 5

Teste comparativo de poliuretana 26

A poliuretana 26 foi submetida a testes de maquinabilidade em comparação com uma poliuretana transparente obtida de acordo com a técnica anterior, isto é, através de reação com aminas aromáticas.

As duas poliuretanas foram submetidas a três testes:

- A) formação de borda de lentes moldadas;
- B) coloração através de imersão;
- C) revestimento duro.

Os resultados são descritos na Tabela 4 que segue:

Tabela 4

		Resultados de acordo com a invenção	Resultados de acordo com a técnica anterior
Borda de lentes moldadas (Máquina Briot)	Procedimento: tipo HRI (máquina úmida)	Formação de lasca contínua. A maior parte é removida através de pulverização com água	Formação de lasca contínua. Os cordões se acumulam e precisam ser removidos manualmente. Cheiro forte desagradável.
	Procedimento: tipo PC (máquina seca)	Poucas lascas se formam. Nenhum cheiro. Borda das lentes: uniforme.	Melhor resultado do que o tipo HRI. Mesmos problemas que antes, mas em um grau menor. Borda das lentes: um pouco de falta de uniformidade
Coloração através de imersão (cinza BPI, 5 min)	70° C	Não-homogênea	Não-homogênea
	80° C	Não-homogênea	Não-homogênea
	Capacidade de retenção de corante (uma imersão em acetona)	Remoção completa	Remoção completa
	Gravação química (NaOH, 100° C)	Nenhuma	Nenhuma

Revestimento duro (SDC) (revestimento padrão para lentes ADC) cura por 4 horas, 100° C	Aparência	Boas propriedades ópticas. Nenhum amarelamento. Curvatura original restaurada.	Propriedades ópticas aceitáveis.
	Adesão	100%	100%

Conforme mostrado na Tabela 4, a poliuretana transparente da presente invenção, quando submetida a processamento, produz algumas lascas que podem ser facilmente removidas, contrário à poliuretana da técnica anterior obtida usando aminas aromáticas, a dita poliuretana da técnica anterior produzindo lascas que sujam e bloqueiam ferramentas, quando submetida a processamento mecânico.

Ainda, a poliuretana da presente invenção reteve o agente de coloração de um modo comparativo com a poliuretana da técnica anterior, mas, com relação à última, a poliuretana da invenção não ficou amarela.

10 Exemplo 6

Preparação de poliuretana 32 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapas a) Preparação do pré-polímero 24

84 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 16 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequentemente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90° C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% do composto poliídrol. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era

menos do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição de poliidroxi N

97,5 g de polioxialquilenotriol tendo um peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, obtidos através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen 4011[®]T da Bayer, foram misturados com 2 g de agente de liberação interna consistindo em monodialquiléster fosfato e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel, 0,2 g de agente de coloração azul (cuja formulação era como segue: 10 g de Sandoplast Violetto RSB[®] da Clariant dispersos em 10 kg de Desmophen 4011[®]T da Bayer) e 0,3 g de catalisador consistindo em fenilmercureneodecanoato comprado como Thorcat 535[®] da Thor Especialidades. A composição poliidroxi N obtida foi então aquecida em temperatura de 80° C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

Etapa c) de reação do pré-polímero 24 com a composição poliidroxi N

O pré-polímero 24 da etapa a) foi então resfriado para 60° C e vertido em um recipiente. A composição poliidroxi N, preparada conforme acima indicado, foi esfriada até 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 24 da etapa a) foi sucessivamente reagido com a composição em uma razão em peso de 1,7:1 de pré-polímero 24 com relação à composição poliidroxi N. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110° C em duas horas e mantida por 1 hora a 110° C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 32 estava completamente endurecida.

Exemplo 7

Preparação de poliuretana 33 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação de pré-polímero 33

89 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 2 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa, 7 g de polioxialquilenotriol de peso molecular de 306 e funcionalidade de 3, obtido atra-

vés da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen® 4011T da Bayer, 2 g de um agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster e comprado como Int 1681 OG® da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli

5 foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90°C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliidróxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através

10 do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidróxi N e etapa c) de reação de pré-polímero 25 e composição poliidróxi N

15 A composição poliidróxi N foi preparada de acordo com o Exemplo 6. A composição poliidróxi N foi então aquecida até uma temperatura de 80°C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 25 da etapa a) foi então resfriado até 60°C e vertido em um recipiente. A composição poliidróxi N preparada conforme acima

20 indicado foi esfriada para 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 25 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 1,7:1 de pré-polímero 25 com relação à composição poliidróxi N. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110°C em duas horas e mantida por 1

25 hora a 110°C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 33 estava completamente endurecida.

Exemplo 8

Preparação da poliuretana 34 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

30 Etapa a) Preparação do pré-polímero 26

90 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W® da Bayer AG, foram reagidos com 8 g de

polioxialquilenotriol de peso molecular de 306 e funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen® 4011T da Bayer 2, 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster e comprado como Int 1681 OG® da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90°C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliidroxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada fosse menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidroxi N e Etapa c) de reação de pré-polímero 26 e composição poliidroxi N

A composição poliidroxi N foi preparada de acordo com o Exemplo 6. A composição poliidroxi N foi então aquecida até uma temperatura de 80°C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 26 da etapa a) foi então resfriado até 60°C e vertido em um recipiente. A composição poliidroxi N preparada como acima indicado foi esfriada até 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero da etapa a) foi sucessivamente reagido com a composição em uma razão em peso de 1,7:1 de pré-polímero 26 com relação à composição poliidroxi N. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110°C em duas horas e mantida por uma hora a 110°C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 34 estava completamente endurecida.

Exemplo 9

Preparação de poliuretana 35 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 27

84 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente

disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 16 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado da Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa. No recipiente, uma quantidade de 75% de poliol foi adicionada e, sob agitação, isocianato
5 foi subsequente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90°C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionado o restante, cerca de 25% do composto poliidroxi. No final da adição, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de
10 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada fosse menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) Preparação da composição poliidroxi P

67,5 g de polioxialquilenotriol tendo um peso molecular de 306 e
15 uma funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen 4011[®] T da Bayer, foram misturados com 30 g de trimetilolpropano etoxilado tendo uma funcionalidade de 3, comprado como Polyol TP08[®] (PM170) da Perstorp, e 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Azel, 0,2 g de agente de coloração azul, cuja formulação era como segue: 10 g de Sandoplast Violetto RSB[®] da Clariant disperso em 10 kg de Desmophen 4011[®] T da Bayer e 0,3 g de catalisador consistindo em fenilmercurioneodecanoato comprado como Thorcast 535[®] da Thor Especialidades. A composição poliidroxi P obtida foi então aquecida em temperatura de 80°C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.
20
25

Etapa c) de reação do pré-polímero 27 com a composição poliidroxi P

O pré-polímero 27 da etapa a) foi então resfriado para 60°C e vertido em um recipiente. A composição poliidroxi P preparada como acima
30 indicado foi esfriada para 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 27 da etapa a) foi sucessivamente reagido com a composição em uma razão em peso de 2,1:1 de pré-polímero 27 com relação à composição

poliidróxi P. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110°C em duas horas e mantida por 1 hora a 110°C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 35 estava completamente endurecida.

5 Exemplo 10

Preparação da poliuretana 36 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 28

89 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 2 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa, 7 g de polioxialquilenotriol de um peso molecular de 306 e funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen[®] 4011T da Bayer, 2 g de um agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90°C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliidróxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada era menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidróxi P e etapa c) de reação de pré-polímero 28 e composição poliidróxi P

A composição poliidróxi P foi preparada de acordo com o Exemplo 9. A composição poliidróxi P foi então aquecida até uma temperatura de 80°C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 28 da etapa a) foi então resfriado para 60°C e

vertido em um recipiente. A composição poliidroxi P preparada conforme acima indicado foi esfriada para 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 28 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 2,1:1 de pré-polímero 28 com relação à composição poliidroxi P. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110°C em duas horas e mantida por 1 hora a 110°C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 36 estava completamente endurecida.

Exemplo 11

10 Preparação de poliuretana 37 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) preparação do pré-polímero 29

15 90 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 8 g de polioxialquilenotriol de peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen[®] 4011T da Bayer, 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli
20 foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90°C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliidroxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida,
25 através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada fosse menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliidroxi P e Etapa c) de reação do pré-polímero 29 e composição poliidroxi P

30 A composição poliidroxi P foi preparada de acordo com o Exemplo 9. A composição poliidroxi P foi então aquecida até uma temperatura de 80°C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 29 da etapa a) foi então resfriado para 60°C e vertido em um recipiente. A composição poliídrolíxi P preparada conforme acima indicado foi esfriada para 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 29 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 2,1:1 de pré-polímero 29 com relação à composição poliídrolíxi N. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110°C em duas horas e mantida por 1 hora a 110°C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 36 estava completamente endurecida.

10 Exemplo 12

Preparação de poliuretana 38 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 30

84 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 16 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 706 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa. No recipiente, uma quantidade de 75% de poliál foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90°C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliídrolíxi. No final da adição e da reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada fosse menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) Preparação da composição poliídrolíxi Q

97,5 g de trimetilolpropano etoxilado tendo funcionalidade de 3, comprado como Polyol TP08[®] (PM170) da Perstorp foram misturados com 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel, 0,2 g de agente de coloração azul, cuja formulação era como segue: 10 g de Sandoplast Violetto RSB[®] da Clari-

ant disperso em 10 kg de Desmophen 4011[®] da Bayer e 0,3 g de catalisador consistindo em fenilmercurioneodecanoato comprado como Thorcast 535[®] da Thor Especialidades. A composição poliidroxi Q obtida foi então aquecida em temperatura de 80°C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

5 Etapa c) de reação do pré-polímero 30 com a composição poliidroxi Q

O pré-polímero 30 da etapa a) foi então resfriado para 60°C e vertido em um recipiente. A composição poliidroxi Q preparada conforme acima indicado foi esfriada para 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 30 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição
10 em uma razão em peso de 3:1 de pré-polímero 30 com relação à composição poliidroxi Q. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110°C em duas horas e mantida por 1 hora a 110°C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 38 estava completamente endurecida.

15 Exemplo 13

Preparação da poliuretana 39 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 31

84 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente
20 disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 2 g de polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 760 e uma funcionalidade de 2, comprado como Ravecarb 104[®] da Polimeri Europa, 7 g de polioxialquilenotriol de peso molecular de 306 e funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com iniciador de trimetilolpropano
25 e comprado como Desmophen[®] 4011T da Bayer, 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90°C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliidroxi. No final da adição e da
30 reação adicional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, atra-

vés do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada fosse menor do que 0,1% no pré-polímero.

Etapa b) de preparação da composição poliídrolí Q e Etapa c) de reação do pré-polímero 31 e composição poliídrolí Q

A composição poliídrolí Q foi preparada de acordo com o Exemplo 12. A composição poliídrolí Q foi então aquecida até uma temperatura de 80°C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

O pré-polímero 31 da etapa a) foi então resfriado para 60°C e vertido em um recipiente. A composição poliídrolí Q preparada como no Exemplo 12 foi esfriada para 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 31 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 3:1 de pré-polímero 31 com relação à composição poliídrolí Q. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110°C em duas horas e mantida por 1 hora a 110°C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 39 estava completamente endurecida.

Exemplo 14

Preparação da poliuretana 40 através do processo de acordo com a modalidade preferida da invenção

Etapa a) Preparação do pré-polímero 32

90 g de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), comercialmente disponível como Desmodur W[®] da Bayer AG, foram reagidos com 8 g de polioxi-alquilenotriol de peso molecular de 306 e uma funcionalidade de 3, obtido através da condensação de óxido de propileno com iniciador de trimetilolpropano e comprado como Desmophen[®] 4011T da Bayer, 2 g de agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster e comprado como Int 1681 OG[®] da Axel. No recipiente, uma quantidade de 75% de polioli foi adicionada e, sob agitação, isocianato foi subsequente e lentamente adicionado. A reação prosseguiu por 4 horas a 90°C, sob vácuo e agitação. A porcentagem de grupos isocianato livres foi então monitorada, então adicionando o restante, cerca de 25% de composto poliídrolí. No final da adição e da reação adi-

cional, a porcentagem de NCO livre (% de NCO) foi medida, através do método indicado no Exemplo 1, como sendo cerca de 25%. Uma vez o pré-polímero tendo sido obtido, o monômero foi removido de modo que a quantidade relacionada fosse menor do que 0,1% no pré-polímero.

5 Etapa b) de preparação da composição poliidroxi Q e Etapa c) de reação de pré-polímero 32 e composição poliidroxi Q

A composição poliidroxi Q foi preparada de acordo com o Exemplo 12. A composição poliidroxi Q foi então aquecida até uma temperatura de 80°C por pelo menos 2 horas, sob vácuo e agitação.

10 O pré-polímero 32 da etapa a) foi então resfriado para 60°C e vertido em um recipiente. A composição poliidroxi Q preparada como no Exemplo 12 foi esfriada para 60°C e vertida em um segundo recipiente. O pré-polímero 32 da etapa a) foi reagido sucessivamente com a composição em uma razão em peso de 3:1 de pré-polímero 32 com relação à composição poliidroxi Q. A massa da reação foi então vertida em um molde adequado e trazida para uma temperatura de 60-110°C em duas horas e mantida por 1 hora a 110°C. Após cerca de três horas a partir do início da reação, a poliuretana 40 estava completamente endurecida.

Exemplo 15

20 Avaliação de tempos de cura com base nas temperaturas de moldagem

O pré-polímero 24 conforme obtido no Exemplo 6 foi reagido para composição poliidroxi N usando moldes de vidro ou níquel e temperatura constante ou aumentando linearmente durante a cura. Os valores relatados na Tabela 5 foram obtidos.

25 Tabela 5

Temperatura de cura	Ciclo de cura	Material do molde	Tempo de cura
60°C	Temperatura constante	vidro	45 h
80°C	Temperatura constante	vidro	8 h
60 → 110°C	Aumento linear de temperatura	vidro	2 h

Temperatura de cura	Ciclo de cura	Material do molde	Tempo de cura
110°C	Temperatura constante	níquel	20 min
130°C	Temperatura constante	níquel	4 min
150°C	Temperatura constante	níquel	1 min

Conforme mostrado na Tabela 5, uma faixa ampla de temperaturas para moldagem pode ser usada. Particularmente, foi demonstrado que temperaturas podem ser muito aumentadas, até 100°C, a fim de se obter poliuretanas duras dentro de tempos de alguns minutos. Isto torna a invenção adequada para sistemas de moldagem rápida.

Exemplo 16

Avaliação das poliuretanas 32-40

As poliuretanas 32-40 foram avaliadas com base em suas propriedades.

Para todas as poliuretanas 32-40, as características que seguem foram medidas:

- a temperatura de distorção de calor (HDT) sob carga de acordo com procedimento padrão ASTM D-648;
- a Dureza Rockwell (HRC) medida através de um durômetro Rockwell de acordo com procedimento padrão ASTM D-785;
- a transmissão de luz de acordo com procedimento padrão ASTM D-1003; e
- a resistência de impacto Izod de acordo com procedimento padrão modificado ASTM 256.

Os valores relatados na Tabela 6 que segue foram obtidos:

Tabela 6

Poliuretana	HDT (°C)	Dureza Rockwell	Transmissão (%)	Resistência a impacto Izod (KJ/m2)
32	64,5	102	>90	>100
33	67,5	96	>90	>100
34	70,2	106	>90	>100
35	72,1	107	>90	>100

Poliuretana	HDT (°C)	Dureza Rockwell	Transmissão (%)	Resistência a impacto Izod (KJ/m ²)
36	74,3	107	>90	>100
37	82,8	110	>90	>100
38	84,2	112	>90	>100
39	87,4	114	>90	>100
40	90,1	116	>90	>100

Conforme mostrado na Tabela 6, as poliuretanas de acordo com as modalidades preferidas têm propriedades de transmissão de luz ótimas, mostrando ao mesmo tempo dureza Rockwell alta (HRC) e boa HDT. Até onde a resistência a impacto é conhecida, a resistência medida era cinco vezes maior do que o valor de cerca de 34-42 do policarbonato obtido através da polimerização de bisalil carbonato de dietileno glicol (ADC), conforme referido no Pedido de Patente Internacional PCT, publicação no. WO00/27794. Deste modo, de acordo com a presente invenção, poliuretanas transparentes adequadas para aplicações ópticas podem ser obtidas através desta modalidade preferida.

Exemplo 17

Exemplo comparativo entre a poliuretana 32 e as poliuretanas transparentes da técnica anterior

A poliuretana 32 obtida através do Exemplo 6 foi comparada à poliuretana obtida através da reação de isocianatos com aminas aromáticas, conforme descrito na técnica anterior, e comprada como Trivex[®] da PPG Industries Inc., e ao policarbonato obtido através da polimerização de bisalil carbonato de dietileno (ADC). Tais compostos da técnica anterior são conhecidos pela sua transparência ótima que permite o uso em campo óptico.

Os três compostos curados foram comparados medindo:

- valor de nebulosidade (%) dos polímeros curados correspondendo à porcentagem de luz transmitida difundida pela luz transmitida total para o procedimento ASTM D-1003;

- índice de amarelo inicial definido como desvio cromático da cor de água de acordo com procedimento ASTM D-1925;

- índice de amarelo definido como desvio cromático da cor de

água de acordo com o procedimento ASTM D-1925 após 1 mês de exposição externa.

Os valores relatados na Tabela 7 foram obtidos.

Tabela 7

Material	Valor de nebulosidade (%)	Índice amarelo inicial	Índice amarelo após 1 mês de exposição externa
ADC	0,2	1,0	1,1
Trivex®	1,0	0,2	0,9
Poliuretana 32	0,2	0,2	0,1

- 5 Conforme mostrado na Tabela 7, a poliuretana 32 de acordo com a presente invenção tinha o mesmo valor de nebulosidade que o polycarbonato ADC, mas comparado com este, a poliuretana 32 mostrou um índice de amarelo inicial baixo, que era comparável ao valor de Trivex®, sendo esta poliuretana obtida através da reação com aminas aromáticas. O índice
- 10 amarelo após 1 mês de exposição externa resultou em ótimo com relação àquele de Trivex®, que amarelou por causa da reação das aminas aromáticas com o oxigênio do ar.

Exemplo 18

- 15 Exemplo comparativo entre a poliuretana 33 e os polycarbonatos da técnica anterior para a determinação de redução percentual durante cura

- A poliuretana 33 do Exemplo 7 foi comparada com duas amostras de polycarbonato obtidas através da polimerização de bisalil carbonato de dietileno (ADC), comprado como RAV-7® da Great Lakes Chemical Corporation, com um peróxido de acordo com os procedimentos indicados nos
- 20 Pedidos de Patente Internacionais, publicações nos. WO99/17137 e WO00/27794, respectivamente. A avaliação consistia na determinação da porcentagem de redução durante cura através da medição da redução linear do polímero de artigos lisos, 19 mm de espessura, de formato de disco para hóquei. A variação percentual foi medida *on-line* durante a moldagem, que
- 25 foi realizada em dois ciclos de cura diferentes:

- temperatura constante de 80°C;
- aumento na temperatura de 60 para 110°C.

As reduções observadas, bem como os tempos de cura, são listados na Tabela 8.

Tabela 8

Material	Temperatura (°C)	Tempo de cura	Redução (%)
Policarbonato WO9917137	80°C constante durante a cura	21 h	12,3
Policarbonato WO0027794	80°C constante durante a cura	18 h	10,3
Poliuretana 33	80°C constante durante a cura	2 h	1,4
Poliuretana 33	Aumento de temperatura de 60 para 110°C durante a cura	2 h	0,5

- Conforme mostrado na Tabela 8, a poliuretana da invenção, com
- 5 relação aos policarbonatos da técnica anterior, tinha porcentagens de redução muito baixas durante a cura em temperatura constante e porcentagens de redução muito menores no caso de aumento da temperatura do ciclo durante a cura.

- Esta propriedade ótima, mostrada pelo material, torna-o particularmente adequado para formação de lentes tendo formatos complexos a
- 10 serem obtidos, tais como lentes bifocais, trifocais ou progressivas, uma vez que vedações flexíveis, que são capazes de compensar as reduções do polímero, não são necessárias.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de poliuretanas, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas que seguem:

5 a) preparação de um pré-polímero através da reação de um ou mais isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos, tendo dois ou mais grupos isocianato, e um ou mais compostos poliídrolí selecionados do grupo consistindo em poliéter polióis e policarbonato polióis;

10 b) preparação de uma composição compreendendo um ou mais compostos poliídrolí, os quais consistem em poliéter polióis, e um catalisador adequado; e

c) reação do pré-polímero da etapa a) com a composição da etapa b),

em que

15 - no final da etapa a), a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é de pelo menos 15%, e com a condição de que:

20 - quando os compostos poliídrolí da etapa a) ou da etapa b), ou de ambas, forem poliéter polióis, eles são, independentemente um do outro, um ou mais de um produto de condensação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano tendo um peso molecular de 200 a 600, e trimetilolpropano etoxilado;

- quando os compostos poliídrolí da etapa a) forem policarbonato polióis, eles são, independentemente um do outro, um produto de esterificação de dimetilcarbonato com um diol tendo de 5 a 10 átomos de carbono e tendo pesos moleculares de 600 a 900.

25 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é de 15 a 30%.

30 3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é de 20 a 25%.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que um ou mais isocianatos cicloalifáticos são

selecionados do grupo consistindo em 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato), isoforonodiisocianato, 2,5(6)-diisocianato-metilbicyclo(2.2.1)heptano e bis(isocianatometil)cicloexano.

5 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o isocianato cicloalifático é 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato) ou isoforonodiisocianato.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o isocianato cicloalifático é 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato).

10 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o poliéter poliol é um polioxialquilenotriol obtido através da condensação de óxido de propileno com um iniciador de trimetilolpropano tendo um peso molecular de cerca de 300.

15 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o policarbonato poliol tem um peso molecular de 750 a 850.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador da etapa b) é um catalisador de amina ou de metal.

20 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um catalisador de metal, de preferência fenilmercurioneodecanoato.

25 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que na etapa a) ou na etapa b), ou ambas, um ou mais aditivos são adicionados, selecionados do grupo consistindo em agentes de liberação interna, lubrificantes, agentes de coloração azul violeta e azul, corantes, nanopartículas, absorvedores de UV, estabilizadores de luz e antioxidantes.

30 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os agentes de liberação interna são um ou mais elementos selecionados do grupo consistindo em fluoropolímero, di-n-alkil-fosfato, polidimetil-siloxana, fosfato ácido de alanol, sal de amônio, fosfato de monodi-alkiléster e alkiltiofosfato.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o agente de liberação interna é fosfato de monodialquiléster.

5 14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a proporção em peso entre o pré-polímero da etapa a) e os ingredientes da etapa b) é de preferência de 1:1 a 3:1.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

10 - o pré-polímero é obtido a partir da reação de 4,4'-metilenobis(cicloexilisocianato) com um ou mais compostos poliídrolí da etapa a), selecionados do grupo consistindo em polialquilenocarbonato diol tendo um peso molecular de 600 a 800 e polioxialquilenotriol tendo um peso molecular de 200 a 400, e

15 - a composição da etapa b) compreende um ou mais compostos poliídrolí selecionados do grupo consistindo em polioxialquilenotriol tendo um peso molecular de 200 a 400 e trimetilolpropano etoxilado.

20 16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a composição da etapa b) compreende um catalisador como definido na reivindicação 9 ou 10, e aditivos como definidos na reivindicação 11 ou 12.

25 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que qualquer um dos compostos poliídrolí da etapa b), ou de ambas etapas a) e etapa b), são adicionados com um agente de liberação interna consistindo em fosfato de monodialquiléster.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizado pelo fato de que a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero no final da etapa a) é igual ou maior do que 20%, com mais preferência é de cerca de 25%.

30 19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 18, caracterizado pelo fato de que o pré-polímero reage com a composição da etapa b) em uma proporção de 3:1 a 1,5:1 de pré-polímero com

relação à composição da etapa b).

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que a síntese do pré-polímero da etapa a) acontece em temperaturas de 90 a 110° C, a preparação da composição da etapa b) acontece em temperaturas de 40 a 100° C, e a etapa de reação c) acontece em temperaturas de 50 a 150° C.

21. Composição para a preparação de poliuretanas através de polimerização catalítica, caracterizada pelo fato de que compreende:

- parte a): um pré-polímero obtido através da reação de um ou mais isocianatos e um ou mais compostos poliídros e tendo uma porcentagem de grupos isocianato livres de pelo menos 15%; e

- parte b): um ou mais compostos poliídros e um catalisador, em que a parte a) compreende um pré-polímero obtido através da reação de um ou mais isocianatos, como definido em qualquer uma das reivindicações 4 a 6, e um ou mais compostos poliídros, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1, 7, 8, e em que a parte b) compreende um ou mais compostos poliídros, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1, 7, 8, e um catalisador, como definido em qualquer uma das reivindicações 9 e 10.

22. Composição de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de que a porcentagem de grupos isocianato livres do pré-polímero da parte a) é de a partir de 15 a 30%, com mais preferência de 20 a 25%.

23. Composição de acordo com a reivindicação 21 ou 22, caracterizada pelo fato de que a parte a) ou a parte b), ou ambas, compreendem um ou mais aditivos como definidos em qualquer uma das reivindicações 11 a 13.

24. Poliuretana, caracterizada pelo fato de que é obtível através do processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 20.

25. Poliuretana de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de que tem uma temperatura de distorção de calor (HDT) variando de 60 a 110°C.

26. Poliuretana de acordo com a reivindicação 24 ou 25, caracterizada pelo fato de que tem uma redução de volume durante a cura menor do que 2%.

5 27. Artigo feito da poliuretana como definida em qualquer uma das reivindicações 24 a 26, caracterizado pelo fato de que é selecionado do grupo consistindo em janelas de automóvel ou prédio, coberturas de farol de automóvel, lentes oftálmicas, lentes solares, óculos protetores, protetores de face, guias de luz, fibras ópticas, componentes de telefone móvel, lentes para dispositivos de armazenamento ópticos, prismas, lentes Fresnel, cobertu-
10 ras para mostradores, pilhas solares, coberturas para sensor óptico, tubos transparentes, e mobília, janelas para cinema e performances em geral.

28. Artigo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o artigo é uma lente.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIURETANAS TRANSPARENTES E POLIURETANAS ASSIM OBTIDAS E ARTIGOS"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de poliuretanas transparentes que é descrito, compreendendo a etapa a) de preparação de um pré-polímero através de reação de um ou mais isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos, tendo dois ou mais grupos isocianato, e um ou mais compostos poliidroxi, tendo dois ou mais grupos hidróxi e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000, etapa b) de preparação de
10 uma composição compreendendo um ou mais compostos poliidroxi, tendo dois ou mais grupos hidróxi e um peso molecular variando de a partir de 150 a 2000 e uma funcionalidade de a partir de 2 a 5, e um catalisador adequado, e etapa c) de reação do pré-polímero então obtido com a composição da
15 etapa b), onde no final da etapa a) a porcentagem de grupos isocianato livres no pré-polímero é pelo menos 15%. No processo descrito preferido, a porcentagem dos grupos isocianato livres no pré-polímero é de a partir de 15 a 30%. Particularmente, descreve-se uma composição para a preparação de poliuretanas transparentes e poliuretanas obteníveis através do dito processo.
20 so.