



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

(21) **PI0613380-0 A2**

(22) Data de Depósito: 15/05/2006
(43) Data da Publicação: 11/01/2011
(RPI 2088)



★ B R P I O 6 1 3 3 8 0 A 2 ★

(51) *Int.Cl.:*
C08G 18/10
C08G 18/38
G02B 1/04

(54) Título: **POLI(URÉIA URETANO) CONTENDO ENXOFRE, MÉTODO PARA PREPARAR UM POLI(URÉIA URETANO) CONTENDO ENXOFRE, ARTIGO ÓPTICO, LENTE OFTÁLMICA E ARTIGO FOTOCRÔMICO**

(30) Prioridade Unionista: 31/05/2005 US 11/141,636

(73) Titular(es): PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

(72) Inventor(es): CHANDRA B. RAO, MARVIN J. GRAHAM, MICHAEL OKOROAFOR, NINA V. BOJKOVA, PHILLIP C. YU, ROBERT A. SMITH, ROBERT D. HEROLD, SURESH G. SAWANT, VIDHU J. NAGPAL, WILLIAM H. MCDONALD

(74) Procurador(es): ANTONIO MAURICIO PEDRAS ARNAUD

(86) Pedido Internacional: PCT US2006018889 de 15/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/130339 de 07/12/2006

(57) Resumo: POLI (URÉIA URETANO) CONTENDO ENXOFRE, MÉTODO PARA PREPARAR UM POLI (URÉIA URETANO) CONTENDO ENXOFRE, ARTIGO ÓPTICO, LENTE OFTÁLMICA E ARTIGO FOTOCRÔMICO. A presente invenção refere-se a um poli(uréia uretano) contendo enxofre e a um método para preparar dito poli (uréia uretano). Numa concretização, o poli (uréia uretano) contendo enxofre é adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.

"POLI(URÉIA URETANO) CONTENDO ENXOFRE, MÉTODO PARA PREPARAR UM POLI(URÉIA URETANO) CONTENDO ENXOFRE, ARTIGO ÓPTICO, LENTE OFTÁLMICA E ARTIGO FOTOCRÔMICO"

A presente invenção refere-se a poli(uréia uretanos)contendo enxofre e a métodos para sua
5 preparação.

Diversos materiais orgânicos poliméricos, tais como plásticos, foram desenvolvidos como alternativas e substitutos para vidros em aplicações tais como lentes
10 ópticas, fibras ópticas, janelas e transparências automotivas, náuticas e para aviação. Esses materiais poliméricos podem prover vantagens relacionadas com vidro, inclusive resistência a estilhaço, peso mais leve para uma determinada aplicação, facilidade de moldagem e
15 secagem. Porém, os índices de refração de muitos materiais poliméricos são geralmente inferiores aos do vidro. Em aplicações oftálmicas, o uso de um material polimérico com um índice de refração mais baixo exigirá uma lente mais espessa em relação a um material com
20 índice de refração mais alto. Uma lente mais espessa não é desejável.

Assim, existe no estado da técnica a necessidade de desenvolver um material polimérico que possua um índice de refração adequado e boa resistência a impacto.

25 A presente invenção refere-se a um poli(uréia uretano) contendo enxofre quando pelo menos parcialmente curado, tendo um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³.

30 Para fins da presente invenção, salvo se indicado de outra forma, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, condições de reação, e assim por diante, utilizados na especificação e nas reivindicações devem ser entendidos como modificados em todos os casos pelo
35 termo "cerca de".Conseqüentemente, salvo se indicado de outra forma, os parâmetros numéricos estabelecidos na seguinte especificação e reivindicações em anexo são

aproximações que podem variar, dependendo das propriedades que se deseja obter através da presente invenção. De qualquer forma, e não tentando restringir a aplicação da doutrina de equivalentes ao escopo das reivindicações, cada parâmetro numérico deve, pelo menos, ser interpretado à luz do número de dígitos significativos reportados e aplicando-se as técnicas comuns de arredondamento.

Não obstante que as faixas e parâmetros numéricos definindo o amplo escopo da invenção sejam aproximações, os valores numéricos estabelecidos nos exemplos específicos são reportados de forma tão precisa quanto possível. Qualquer valor numérico, porém, contém inerentemente certos erros necessariamente resultantes do desvio padrão encontrado em suas respectivas medições de teste.

Conforme utilizado na presente invenção e nas reivindicações, o termo "cianato" refere-se a materiais de isocianato e materiais de isotiocianato que são não bloqueados e capazes de formar uma ligação covalente com um grupo reativo tal como tiol, hidroxila, ou grupo com funcionalidade amina. Numa concretização não restritiva, o policianato da presente invenção pode conter pelo menos dois grupos funcionais selecionados de isocianato (NCO), isotiocianato (NCS) e combinações de isocianato e grupos com funcionalidade isotiocianato. O termo "isocianato" refere-se a um cianato que é isento de enxofre. O termo "isotiocianato" refere-se a um cianato contendo enxofre.

Em concretizações alternativas não restritivas, o poli(uréia uretano) da invenção, quando polimerizado, pode produzir um polimerizado com um índice de refração de pelo menos 1,57 ou de pelo menos 1,58, ou de pelo menos 1,60, ou de pelo menos 1,62. Em outras concretizações alternativas não restritivas, o poli(uréia uretano) da invenção, quando polimerizado, pode produzir um polimerizado com um número Abbe de pelo menos 32, ou de pelo menos 35, ou de pelo menos 38, ou de pelo menos

39, ou de pelo menos 40, ou de pelo menos 44. O índice de refração e o número Abbe podem ser determinados por métodos conhecidos no estado da técnica, tal como o "American Standard Test Method (ASTM" Número D 542-00.

5 Além disso, o índice de refração e o número Abbe podem ser determinados utilizando-se diversos instrumentos. Numa concretização não restritiva da presente invenção, o índice de refração e o número Abbe podem ser medidos de acordo com ASTM D 542-00 com as seguintes exceções: (i)
10 teste de uma a duas amostras/corpos de prova em vez de no mínimo os três corpos de prova especificados na Seção 7.3; e (ii) teste das amostras não condicionadas em vez de condicionar as amostras/corpos de prova antes do teste, conforme especificado na Seção 8.1. Além disso,
15 numa concretização não restritiva, um Refratômetro Atago Digital de Multi-comprimento de onda, modelo DR-M2 pode ser usado para medir o índice de refração e o número Abbe das amostras/corpos de prova.

Em concretizações alternativas não restritivas, a
20 quantidade de policianato e a quantidade de material contendo hidrogênio ativo pode ser selecionada de forma que a relação equivalente de $(\text{NCO} + \text{NCS}) : (\text{SH} + \text{OH})$ possa ser maior que 1,0:1,0, ou pelo menos 2,0:1,0 ou pelo menos 2,5:1, ou inferior a 4,5:1,0, ou inferior a
25 5,5:1,0. Em outras concretizações alternativas não restritivas, a relação equivalente de $(\text{NCO} + \text{NCS})(\text{SH} + \text{OH} + \text{NR})$, onde R pode ser hidrogênio ou alquila, pode ser maior que 1,0:1,0 ou de pelo menos 2,0:1,0, ou de pelo menos 2,5:1 ou inferior a 4,5:1,0 ou inferior a 5,5:1,0.

30 Policianatos úteis na preparação do poli(uréia uretano) da presente invenção são numerosos e extensamente variados. Policianatos apropriados para uso na presente invenção podem incluir, porém não se restringem a policianatos poliméricos e $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ lineares, ramificados,
35 cíclicos e aromáticos. Exemplos não restritivos podem incluir poliisocianatos e poliisotiocianatos com ligações na cadeia principal selecionadas de ligações uretano (-

NH-C(O)-O-), ligações tiouretano (-NH-C(O)-S-), ligações tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), ligações ditiouretano (-NH-C(S)-S-), e suas combinações.

O peso molecular do policianato pode variar extensamente.

5 Em concretizações alternativas não restritivas, o peso molecular médio numérico (M_n) pode ser de pelo menos 100 gramas/mol ou de pelo menos 150 gramas/mol, ou inferior a 15.000 gramas/mol, ou inferior a 5000 gramas/mol. O peso molecular médio numérico pode ser determinado utilizando-se os métodos conhecidos. Os valores de peso molecular
10 médio numérico aqui citados e nas reivindicações foram determinados através de cromatografia de permeação de gel (GPC) utilizando padrões de poliestireno.

Exemplos não restritivos de policianatos apropriados
15 podem incluir, porém não se restringem a poliisocianatos com pelo menos dois grupos isocianato; isotiocianatos com pelo menos dois grupos isotiocianato; suas misturas e combinações dos mesmos, tal como um material contendo funcionalidade isocianato e isotiocianato.

20 Exemplos não restritivos de poliisocianatos podem incluir, porém não se restringem a poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos onde um ou mais dos grupos isocianato são ligados diretamente ao
anel cicloalifático, poliisocianatos cicloalifáticos, onde um ou mais dos grupos isocianato não são diretamente
25 ligados ao anel cicloalifático, poliisocianatos aromáticos onde um ou mais dos grupos isocianato são diretamente ligados ao anel aromático, e poliisocianatos aromáticos, onde um ou mais dos grupos isocianato não são
30 diretamente ligados ao anel aromático. Quando um poliisocianato aromático é utilizado, geralmente deve-se ter cautela ao selecionar um material que não confira cor ao poli(uréia uretano) (ex: cor amarela).

Num exemplo não restritivos da presente invenção, o
35 poliisocianato pode incluir, porém não se restringe a diisocianatos alifáticos ou cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, dímeros cíclicos e trímeros

cíclicos dos mesmos, e suas misturas. Exemplos não restritivos de poliisocianatos apropriados podem incluir, porém não se restringem a Desmodur N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno) comercializado pela Bayer;

5 Desmodur N 3400 (dímero de diisocianato de hexametileno a 60% e trímero de diisocianato de hexametileno a 40%).

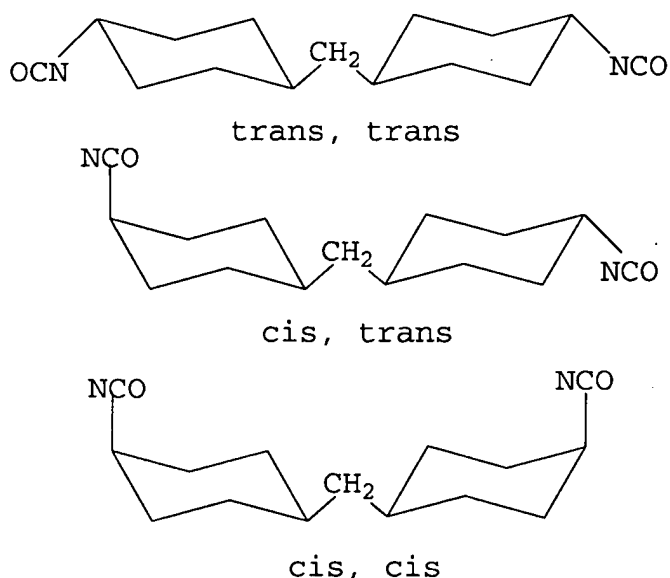
Numa concretização não restritiva, o poliisocianato pode incluir diisocianato de diciclohexilmetano e misturas isoméricas dos mesmos. Conforme aqui utilizado e nas

10 reivindicações, o termo "misturas isoméricas" refere-se a uma mistura de isômeros cis-cis, trans-trans, e cis-trans do poliisocianato. Exemplos não restritivos de misturas isoméricas para uso na presente invenção podem incluir o isômero trans-trans de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato),

15 adiante designado "PICM" (ciclohexilmetano de paraisocianato), o isômero cis-trans de PICM, o isômero cis-cis de PICM e suas misturas.

Numa concretização não restritiva, três isômeros apropriados de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato)

20 para uso na presente invenção são mostrados abaixo.



Numa concretização não restritiva, o PICM usado na presente invenção pode ser preparado por meio de fosgenação de 4,4'-metilenobis(ciclohexil amina) (PACM) através de procedimentos bem conhecidos no estado

25 da técnica, tais como os procedimentos descritos nas

patentes americanas 2.644.007 e 2.680.127, aqui incorporados por referência. As misturas de isômero PACM, mediante fosgenação, podem produzir PICM numa fase líquida, uma fase parcialmente líquida, ou uma fase sólida à temperatura ambiente. As misturas de isômero PACM podem ser obtidas através da hidrogenação de metilenodianilina e/ou através de cristalização fracional de misturas de isômero PACM na presença de água e álcoóis, tais como metanol e etanol.

10 Numa concretização não restritiva, a mistura isomérica pode conter de 10-100 por cento do isômero trans,trans de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato) (PICM). Diisocianatos alifáticos e cicloalifáticos adicionais que podem ser usados em concretizações alternativas não

15 restritivas da presente invenção incluem 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil ciclohexil-isocianato ("IPDI") comercializado pela Arco Chemical, e diisocianato de meta-tetrametilxileno (1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benzeno) comercializado pela Cytec Industries Inc. sob a

20 marca TMXDI.RTM (Meta) Isocianato Alifático. Conforme aqui utilizado e nas reivindicações, os termos diisocianatos alifáticos e cicloalifáticos referem-se a 6 a 100 átomos de carbono ligados numa cadeia linear ou ciclizados tendo dois grupos terminais reativos de

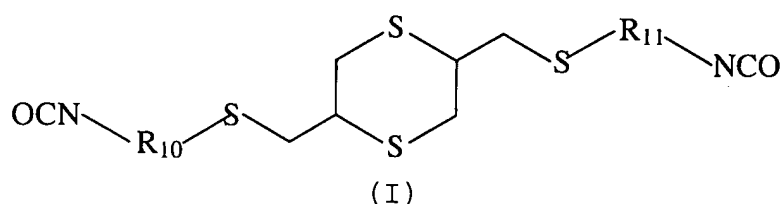
25 diisocianato. Numa concretização não restritiva da presente invenção, os diisocianatos alifáticos e cicloalifáticos para uso na presente invenção podem incluir TMXDI e compostos da fórmula $R-(NCO)_2$, onde R representa um grupo alifático ou um grupo cicloalifático.

30 Outros exemplos não restritivos de policianatos apropriados podem incluir, porém não se restringem a poliisocianatos alifáticos e poliisotiocianatos; poliisocianatos e poliisotiocianatos etilenicamente insaturados; poliisocianatos e poliisotiocianatos

35 alicíclicos; poliisocianatos aromáticos e poliisotiocianatos, onde os grupos isocianato não são diretamente ligados a um anel aromático, como por

exemplo, diisocianato de α,α' -xileno; poliisocianatos e poliisotiocianatos aromáticos, onde os grupos isocinato são ligados diretamente ao anel aromático, como por exemplo, diisocianato de benzeno; poliisocianatos e 5 poliisotiocianatos alifáticos contendo ligações sulfeto; poliisocianatos e poliisotiocianatos aromáticos contendo ligações sulfeto e dissulfeto; poliisocianatos e poliisotiocianatos aromáticos contendo ligações sulfona; poliisocianatos e poliisotiocianatos tipo éster 10 sulfônico, como por exemplo, 4-metil-3-isocianatobenzenossulfonil-4'-isocianato-fenol éster; poliisocianatos e poliisotiocianatos tipo amida sulfônica aromática; poliisocianatos e poliisotiocianatos heterocíclicos contendo enxofre, como por exemplo, 15 tiofeno-2,5-diisocianato; derivados de policianatos dos mesmos halogenados, alquilados, alcoxilados, nitrados, modificados com carbodiimida, modificados com uréia e modificados com biuret; e produtos dimerizados e trimerizados de policianatos dos mesmos.

20 Numa outra concretização não restritiva, um material da seguinte fórmula geral (I) pode ser usado na preparação do pré-polímero de poliuretano:



onde R_{10} e R_{11} são, cada qual, independentemente alquila 25 C_1 a C_3 .

Outros exemplos não restritivos de poliisocianatos alifáticos podem incluir diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato 30 de octametileno, diisocianato de nonametileno, diisocianato de 2,2'-dimetilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de decametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,6,11-

undecanotriisocianato, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-

(isocianatometil)octano, bis(isocianatoetil)-carbonato, 5 bis(isocianatoetil)éter, 2-isocianatopropil-2,6-diisocianatohexanoato, lisinodiisocianato metil éster e lisinotriisocianato metil éster.

Exemplos de poliisocianatos etilenicamente insaturados podem incluir, porém não se restringem a diisocianato de 10 buteno e 1,3-butadieno-1,4-diisocianato. Poliisocianatos alicíclicos podem incluir, porém não se restringem a diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, 15 bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6- 20 isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2- 25 isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano e 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

30 Exemplos de poliisocianatos aromáticos, onde os grupos isocianato não são diretamente ligados ao anel aromático podem incluir, porém não se restringem a bis(isocianatoetil)benzeno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1- 35 metiletil)benzeno, bis(isocianatobutil)benzeno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter,

bis(isocianatoetil)ftalato, triisocianato de mesitileno e
 2,5-di(isocianatometil)furano. Poliisocianatos aromáticos
 tendo grupos isocianato ligados diretamente ao anel
 aromático podem incluir, porém não se restringem a
 5 diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno,
 diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de
 dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno,
 diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de
 trimetilbenzeno, triisocianato de benzeno, diisocianato
 10 de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno,
 diisocianato de bifenila, diisocianato de orto-toluidina,
 diisocianato de orto-tolilidina, diisocianato de orto-
 tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-
 metil-4-isocianatofenil)metano,
 15 bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-
 diisocianato, triisocianato de trifenilmetano,
 diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico,
 triisocianato de naftaleno, 2,4,4'-triisocianato de
 difenilmetano, 3,5,2',4',6'-pentaisocianato de 4-
 20 metildifenilmetano, diisocianato de difeniléter,
 etilenoglicol bis(isocianatofeniléter), 1,3-
 propilenoglicol bis(isocianatofeniléter), diisocianato de
 benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de
 etilcarbazol, e diisocianato de diclorocarbazol.
 25 Outros exemplos não restritivos de diisocianatos
 alifáticos e cicloalifáticos que podem ser usados na
 presente invenção incluem 3-isocianato-metil-3,5,5-
 trimetil ciclohexil-isocianato ("IPDI") que é
 comercializado pela Arco Chemical e diisocianato de meta-
 30 tetrametilxileno (1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-
 benzeno) que é comercializado pela Cytec Industries Inc.,
 sob a marca TMXDI.RTM (Meta) Isocianato Alifático.
 Numa concretização não restritiva da presente invenção,
 os diisocianatos alifáticos e cicloalifáticos para uso na
 35 presente invenção podem incluir TMXDI e compostos da
 fórmula $R-(NCO)_2$ onde R representa um grupo alifático ou
 um grupo cicloalifático.

Exemplos não restritivos de poliisocianatos podem incluir poliisocianatos alifáticos contendo ligações sulfeto, tais como diisocianato de tiodietila, diisocianato de tiodipropila, diisocianato de ditiodihexila, diisocianato de dimetilsulfona, diisocianato de ditiodimetila, diisocianato de ditiodietila, diisocianato de ditiodipropila e 4,4'-diisocianato de diciclohexilsulfeto. Exemplos não restritivos de poliisocianatos aromáticos contendo ligações sulfeto e dissulfeto incluem, porém não se restringem a 2,4'-diisocianato de difenilsulfeto, 4,4'-diisocianato de difenilsulfeto, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibenzil tioéter, bis(4-isocianatometilbenzeno)-sulfeto, 4,4'-diisocianato de difenildissulfeto, 5,5'-diisocianato de 2,2'-dimetildifenildissulfeto, 5,5'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenildissulfeto, 6,6'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenildissulfeto, 5,5'-diisocianato de 4,4'-dimetildifenildissulfeto, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetoxidifenildissulfeto e 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxidifenildissulfeto.

Exemplos não restritivos de poliisocianatos podem incluir poliisocianatos aromáticos contendo ligações sulfona, tais como 4,4'-diisocianato de difenilsulfona, 3,3'-diisocianato de difenilsulfona, 4,4'-diisocianato de benzidinosulfona, 4,4'-diisocianato de difenilmetanosulfona, 2,4-diisocianato de 4-metildifenilmetanosulfona, 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetoxidifenilsulfona, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibenzilsulfona, 3,3'-diisocianato de 4,4'-dimetildifenilsulfona, 3,3'-diisocianato de 4,4'-di-ter-butil-difenilsulfona e 3,3'-diisocianato de 4,4'-diclorodifenilsulfona.

Exemplos não restritivos de poliisocianatos tipo amida sulfônica aromática para uso na presente invenção podem incluir 4'-isocianato de 4-metil-3-isocianato-benzeno-sulfonilanilido-3'-metila, 4,4'-diisocianato de dibenzenossulfonil-etilenodiamina, 3,3'-diisocianato de

4,4'-metoxibenzenossulfonil-etilenodiamina e 3'-isocianato de 4-metil-3-isocianato-benzeno-sulfonilanilido-4-etila.

Em concretizações alternativas não restritivas, o

5 poliiisotiocianato pode incluir poliiisotiocianatos alifáticos, poliiisotiocianatos alicíclicos, tais como, porém não restritos a diisotiocianatos de ciclohexano; poliiisotiocianatos aromáticos, onde os grupos isotiocianato não são ligados diretamente ao anel

10 aromático, tal como, porém não restrito a diisotiocianato de α,α' -xileno; poliiisotiocianatos aromáticos onde os grupos isotiocianato são diretamente ligados ao anel aromático, tal como, porém não restrito a diisotiocianato de fenileno; poliiisotiocianatos heterocíclicos, tal como,

15 porém não restrito a 2,4,6-triisotiocianato-1,3,5-triazina e tiofeno-2,5-diisotiocianato; poliiisotiocianatos de carbonila; poliiisotiocianatos alifáticos contendo ligações sulfeto, tal como, porém não restrito a tiobis(3-isotiocianatopropano); poliiisotiocianatos

20 aromáticos contendo átomos de enxofre, além daqueles dos grupos isotiocianato; derivados halogenados, alquilados, alcoxilados, nitrados, modificados com carbodiimida, modificados com uréia, e modificados com biuret desses poliiisotiocianatos; e produtos dimerizados e trimerizados

25 desses poliiisotiocianatos.

Exemplos não restritivos de poliiisotiocianatos alifáticos incluem 1,2-diisotiocianatoetano, 1,3-diisotiocianatopropano, 1,4-diisotiocianatobutano e 1,6-diisotiocianatohexano. Exemplos não restritivos de

30 poliiisotiocianatos aromáticos tendo grupos isotiocianato ligados diretamente ao anel aromático podem incluir, porém não se restringem a 1,2-diisotiocianatobenzeno, 1,3-diisotiocianatobenzeno, 1,4-diisotiocianatobenzeno, 2,4-diisotiocianatotolueno, 2,4-diisotiocianato-m-xileno,

35 4,4'-diisotiocianato-1,1'-bifenila, 1,1'-metilenobis(4-isotiocianatobenzeno), 1,1'-metilenobis(4-isotiocianato-2-metilbenzeno), 1,1'-metilenobis(4-isotiocianato-2-

metilbenzeno), 1,1'-metilenobis(4-isotiocianato-3-metilbenzeno), 1,1'-(1,2-etano-diil)bis(4-isotiocianatobenzeno), 4,4'-diisotiocianatobenzofenona, 4,4'-diisotiocianato-3,3'-dimetilbenzofenona, 3,4'-diisotiocianato de benzanilida, 4,4'-diisotiocianato de difeniléter, e 4,4'-diisotiocianato de difenilamina.

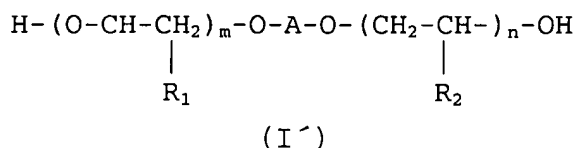
Poliisotiocianatos de carbonila apropriados podem incluir, porém não se restringem a diisotiocianato de hexano-diol, diisotiocianato de nonanodiol, diisotiocianato carbônico, diisotiocianato de 1,3-benzenodicarbonila, diisotiocianato de 1,4-benzenodicarbonila e diisotiocianato de (2,2'-bipiridino)-4,4'-dicarbonila. Exemplos não restritivos de poliisotiocianatos aromáticos contendo átomos de enxofre, além daqueles dos grupos isotiocianato, podem incluir, porém não se restringem a 1-isotiocianato-4-[(2-isotiocianato)sulfonil]benzeno, tiobis(4-isotiocianatobenzeno), sulfonilbis(4-isotiocianatobenzeno), sulfinilbis(4-isotiocianatobenzeno), ditiobis(4-isotiocianatobenzeno), 4-isotiocianato-1-[(4-isotiocianatofenil)-sulfonil]-2-metoxibenzeno, 4-metil-3-isotiocianatobenzeno-sulfonil-4'-isotiocianato fenil éster e 4'-isotiocianato de 4-metil-3-isotiocianatobenzeno-sulfonilanilido-3'-metila.

Exemplos não restritivos de policianatos com grupos isocianato e isotiocianato podem incluir alifáticos, alicíclicos, aromáticos, heterocíclicos ou conter átomos de enxofre além daqueles dos grupos isotiocianato. Exemplos não restritivos de tais policianatos incluem, porém não se restringem a 1-isocianato-3-isotiocianatopropano, 1-isocianato-5-isotiocianatopentano, 1-isocianato-6-isotiocianatohexano, isotiocianato de isocianatocarbonila, 1-isocianato-4-isotiocianatociclohexano, 1-isocianato-4-isotiocianatociclohexano, 1-isocianato-4-isotiocianatobenzeno, 4-metil-3-isocianato-1-isotiocianatobenzeno, 2-isocianato-4,6-diisotiocianato-

1,3,5-triazina, 4-isocianato-4'-isotiocianato-difenil sulfeto e 2-isocianato-2'-isotiocianatodietil dissulfeto. Numa concretização não restritiva, o policianato pode ser reagido com um material contendo hidrogênio ativo para
5 formar um pré-polímero de poliuretano. Materiais contendo hidrogênio ativo são variados e conhecidos no estado da técnica. Exemplos não restritivos podem incluir material contendo hidroxila tais como, porém não restritos a polióis, materiais contendo enxofre tais como, porém não
10 restritos a polissulfetos com funcionalidade hidroxila, e materiais contendo SH, tais como, porém não restritos a politióis; e materiais tendo grupos tanto com funcionalidade hidroxila como tiol. Materiais contendo hidroxila apropriados para uso na
15 presente invenção podem incluir uma ampla variedade de materiais conhecidos no estado da técnica. Exemplos não restritivos podem incluir, porém não se restringem a poliéter polióis, poliéster polióis, policaprolactona polióis, policarbonato polióis, e suas misturas.
20 Poliéter polióis e métodos para sua preparação são conhecidos no estado da técnica. Muitos poliéter polióis de diversos tipos e peso molecular são comercializados por vários fabricantes. Exemplos não restritivos de poliéter polióis podem incluir, porém não se restringem a polioxialquileno polióis, e polióis polialcoxilados. Polioxialquileno polióis podem ser preparados de acordo com métodos conhecidos. Numa concretização não restritiva, um polioxialquileno poliol pode ser preparado condensando-se um óxido de alquileno, ou uma mistura de
25 óxidos de alquileno, utilizando adição catalisada com ácido ou base com um iniciador poliídrico ou uma mistura de iniciadores poliídricos, tais como, porém não restritos a etileno glicol, propileno glicol, glicerol e sorbitol. Exemplos não restritivos de óxidos de alquileno
30 podem incluir óxido de alquileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxidos de aralquileno, tais como, porém não restritos a óxido de

estireno, misturas de óxido de etileno e de óxido de propileno. Numa outra concretização não restritiva, os polioxialquilenos polióis podem ser preparados com misturas de óxido de alquilenos utilizando oxidação aleatória ou em etapas. Exemplos não restritivos de tais polioxialquilenos polióis incluem polioxietileno, tais como, porém não restritos a polietileno glicol, polioxipropileno, tal como, porém não restrito a polipropileno glicol.

10 Numa concretização não restritiva, polióis polialquilados podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde m e n podem, cada qual, ser um número inteiro positivo, a soma de m e n sendo de 5 a 70; R₁ e R₂ são, cada qual, hidrogênio, metila ou etila; e A é um grupo ligante divalente, tal como um alquilenos de cadeia linear ou ramificada que pode conter de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno, e fenileno substituído com alquila C₁ a C₉. Os valores selecionados de m e n podem, em combinação com o grupo ligante divalente selecionado, determinar o peso molecular do poliol. Os polióis polialcoxilados podem ser preparados através de métodos conhecidos no estado da técnica. Numa concretização não restritiva, um poliol tal como 4,4'-isopropilidenodifenol pode ser reagido com um material contendo oxirano, tal como porém não restrito a óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno, para formar o que é comumente designado um poliol etoxilado, propoxilado ou butoxilado com funcionalidade hidroxila. Exemplos não restritivos de polióis apropriados para uso na preparação de polióis polialcoxilados podem incluir os polióis descritos na patente americana No. 6.187.444 B1 na coluna 10, linhas 1-20, cuja descrição foi aqui incorporada por referência. Conforme aqui utilizado e nas reivindicações, o termo

"poliéter polióis" pode incluir os poli(oxitetrametileno)dióis geralmente conhecidos, preparados através da polimerização de tetrahidrofurano na presença de catalisadores ácidos de Lewis, tal como, 5 porém não restrito a trifluoreto de boro, cloreto de estanho (IV) e cloreto de sulfonila. São também incluídos os poliéteres preparados através da copolimerização de éteres cíclicos, tais como, porém não restritos a óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno, e 10 tetrahidrofurano com dióis alifáticos, tais como porém não restritos a etileno glicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietileno glicol, dipropileno glicol, 1,2-propileno glicol, e 1,3-propileno glicol. Misturas compatíveis de poliéter polióis podem também ser usadas. 15 Conforme aqui utilizado, "compatível" significa que os polióis são mutuamente solúveis entre si para formar uma fase única.

Uma variedade de poliéster polióis para uso na presente invenção são conhecidos no estado da técnica. Poliéster 20 polióis apropriados podem incluir, porém não se restringem a poliéster glicóis. Poliéster glicóis para uso na presente invenção podem incluir os produtos de esterificação de um ou mais ácidos dicarboxílicos tendo de quatro a dez átomos de carbono, tais como, porém não 25 restritos a ácidos adípico, succínico ou sebácico, com um ou mais glicóis de baixo peso molecular tendo de dois a dez átomos de carbono, tais como, porém não restritos a etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, e 1,10- 30 decanodiol. Procedimentos de esterificação para produzir poliéster polióis são descritos, por exemplo, no artigo D.M.Young, F.Hostettler et al., "Polyesters from Lactone," Union Carbide F-40, p.147.

Numa concretização não restritiva, o poliol para uso na 35 presente invenção pode incluir policaprolactona polióis. Policaprolactona polióis apropriados são variados e conhecidos no estado da técnica. Numa concretização não

restritiva, os policaprolactona polióis podem ser preparados condensando-se caprolactona na presença de compostos de hidrogênio ativo difuncional, tais como, porém não restritos a água ou a glicóis de baixo peso molecular conforme aqui citado.

Exemplos não restritivos de policaprolactona polióis apropriados podem incluir os materiais disponíveis no mercado e designados como a série CAPA da Solvay Chemical que inclui, porém não se restringe a CAPA 2047A e a série TONE da Dow Chemical, tal como, porém não restrito a TONE 0201.

Policarbonato polióis para uso na presente invenção são variados e conhecidos no estado da técnica. Policarbonato polióis apropriados podem incluir os disponíveis no mercado (tal como, porém não restrito a RavecarbTM107 da Enichem S.p.A.). Numa concretização não restritiva, o policarbonato poliol pode ser produzido reagindo-se um glicol orgânico tal como um diol, adiante descrito e em conexão com o componente de glicol do poli(uréia uretano) e um carbonato de dialquila, tal como descrito na patente americana 4.160.853. Numa concretização não restritiva, o polioliol pode incluir carbonato de polihexametila tal como $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-[\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_6]_n-\text{OH}$, onde n é um número inteiro de 4 a 24, ou de 4 a 10, ou de 5 a 7.

Numa concretização não restritiva, o material de glicol pode compreender polióis de baixo peso molecular, tais como polióis com um peso molecular médio numérico inferior a 500 gramas/mol, e misturas compatíveis dos mesmos. Conforme aqui utilizado, o termo "compatível" significa que os glicóis são mutuamente solúveis entre si, para formar uma fase única. Exemplos não restritivos desses polióis podem incluir, porém não se restringem a dióis ou trióis de baixo peso molecular. Numa outra concretização não restritiva, a quantidade de triol selecionada é tal de maneira a evitar um alto grau de reticulação no poliuretano. O glicol orgânico tipicamente contém de 2 a 16, ou de 2 a 6, ou de 2 a 10 átomos de

carbono. Exemplos não restritivos de tais glicóis podem incluir, porém não se restringem a etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, 1,2-, 1,3- e 1,4-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 1,3-, 2,4- e 1,5-pentanodiol, 2,5- e 1,6-hexanodiol, 2,4-heptanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-bis(hidroxietyl)-ciclohexano, glicerina, tetrametilolmetano, tais como, porém não restritos a pentaeritritol, trimetiloletano e trimetilolpropano; e seus isômeros.

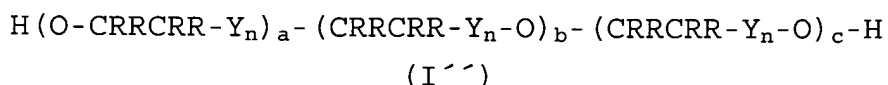
Em concretizações alternativas não restritivas, o material contendo hidroxila pode ter um peso molecular de pelo menos 200 gramas/mol ou pelo menos 1000 gramas/mol, ou pelo menos 2000 gramas/mol. Em concretizações alternativas não restritivas, o material contendo hidroxila pode ter um peso molecular médio numérico inferior a 10.000 gramas/mol, ou menos de 15.000 gramas/mol, ou menos de 20.000 gramas/mol, ou menos de 32.000 gramas/mol.

Numa concretização não restritiva, o material de polioli contendo poliéter para uso na presente invenção pode incluir terésteres produzidos de pelo menos um ácido dicarboxílico de baixo peso molecular, tal como o ácido adípico.

Poliéter glicóis para uso na presente invenção podem incluir, porém não se restringem a politetrametileno éter glicol.

Numa concretização não restritiva, o material contendo hidrogênio ativo pode compreender polímeros em bloco incluindo blocos de óxido de etileno-óxido de propileno e/ou óxido de etileno-óxido de butileno. Numa concretização não restritiva, o material contendo hidrogênio ativo pode compreender um polímero em bloco da

seguinte fórmula química:



- onde R pode representar hidrogênio ou alquila C₁-C₆; Y_n pode representar hidrocarboneto C₀ - C₆; n pode ser um número inteiro de 0 a 6; a, b e c podem, cada um, ser um número inteiro de 0 a 300, onde a, b e c são selecionados de forma tal que o peso molecular médio numérico do poliol não ultrapasse 32.000 gramas/mol.
- 10 Numa outra concretização não restritiva, Pluronic R, Pluronic L62D, Tetronic R e Tetronic, comercializados pela BASF, podem ser usados como material contendo hidrogênio ativo na presente invenção.
- Exemplos não restritivos de polióis apropriados para uso na presente invenção incluem alceno polióis de cadeia linear ou ramificada, tais como, porém não restritos a 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, glicerol, neopentil glicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, 20 eritritol, pentaeritritol, e di-pentaeritritol; polialquilenos glicóis, tais como, porém não restritos a dietileno glicol, dipropileno glicol e polialquilenos glicóis superiores, tais como, porém não restritos a polietileno glicóis que podem ter pesos moleculares médios numéricos de 200 gramas/mol a 2.000 gramas/mol; 25 alceno polióis cíclicos, tais como, porém não restritos a ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanotriol, ciclohexanodimetanol, hidroxipropilciclohexanol e ciclohexanodietanol; polióis aromáticos, tais como, porém não restritos a dihidroxibenzeno, benzenotriol, álcool hidroxibenzílico, e dihidroxitolueno; bisfenóis, tais como 4,4'-isopropilidenodifenol; 4,4'-oxibisfenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-tiobisfenol, fenolftaleína, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-(1,2-etenodiil)bisfenol e 35 4,4'-sulfonilbisfenol; bisfenóis halogenados, tais como, porém não restritos a 4,4'-isopropilidenobis(2,6-dibromofenol), 4,4'-isopropilidenobis(2,6-diclorofenol) e

4,4'-isopropilidenobis(2,3,5,6-tetraclorofenol);
 bisfenóis alcoxilados, tais como, porém não restritos a
 4,4'-isopropilidenodifenol alcoxilado, que pode ter de 1
 a 70 grupos alcoxi, por exemplo, grupos etoxi, propoxi,
 5 α -butoxi, e β -butoxi; e bisciclohexanóis, que podem ser
 preparados hidrogenando-se os bisfenóis correspondentes,
 tais como, porém não restritos a 4,4'-isopropilideno-
 bisciclohexanol, 4,4'-oxibisciclohexanol, 4,4'-
 tiobisciclohexanol e bis(4-hidroxíciclohexanol)metano;
 10 poliuretano polióis, poliéster polióis, poliéter polióis,
 álcoóis polivinílicos, polímeros contendo acrilatos com
 funcionalidade hidroxí, polímeros contendo metacrilatos
 com funcionalidade hidroxí, e polímeros contendo álcoóis
 alílicos.

15 Numa concretização não restritiva, o poliol pode ser
 selecionado de polióis multifuncionais, inclusive, porém
 não restrito a trimetilolpropano, trimetilolpropano
 etoxilado, pentaeritritol.

20 Numa outra concretização não restritiva, o poliol pode
 ser um pré-polímero de poliuretano tendo dois ou mais
 grupos com funcionalidade hidroxí. Tais pré-polímeros de
 poliuretano podem ser preparados a partir de qualquer um
 dos polióis acima relacionados e poliisocianatos acima
 citados. Numa concretização não restritiva, a relação
 25 equivalente OH:NCO pode ser selecionada de forma que
 essencialmente nenhum grupo NCO livre seja produzido na
 preparação de pré-polímero de poliuretano. Numa
 concretização não restritiva, a relação equivalente de
 NCO (ou seja, isocianato) para OH presente no pré-
 30 polímero de poliuretano contendo poliéter pode ser uma
 quantidade de 2,0 a menos de 5,5 NCO/1,0 OH.

Em concretizações alternativas não restritivas, o pré-
 polímero de poliuretano pode ter um peso molecular médio
 numérico (M_n) inferior a 50.000 gramas/mol, ou inferior a
 35 20.000 gramas/mol ou inferior a 10.000 gramas/mol. O M_n
 pode ser determinado utilizando-se uma variedade de
 métodos conhecidos. Numa concretização não restritiva, o

Mn pode ser determinado através de cromatografia de permeação de gel (GPC) utilizando padrões de poliestireno.

5 Numa concretização não restritiva, o material de hidrogênio ativo contendo enxofre para uso na presente invenção pode incluir um material contendo SH, tal como, porém não limitado a um politiol tendo pelo menos dois grupos tiol. Exemplos não restritivos de politióis apropriados podem incluir, porém não se restringem a

10 politióis alifáticos, politióis cicloalifáticos, politióis aromáticos, politióis heterocíclicos, politióis poliméricos, politióis oligoméricos, e suas misturas. O material contendo hidrogênio pode ter ligações incluindo, porém não limitadas a ligações éter (-O-), ligações

15 sulfeto (-S-), ligações polisulfeto (-S_x-, onde x é pelo menos 2, ou de 2 a 4) e combinações de tais ligações. Conforme utilizado na presente invenção e nas reivindicações, os termos "tiol", "grupo tiol", "mercapto" ou "grupo mercapto" referem-se a um grupo -SH

20 que é capaz de formar uma ligação tiouretano (ou seja, -NH-C(O)-S-) com um grupo isocianato ou uma ligação ditiouretano (ou seja, -NH-C(S)-S-) com um grupo isotiocianato.

Exemplos não restritivos de politióis apropriados podem

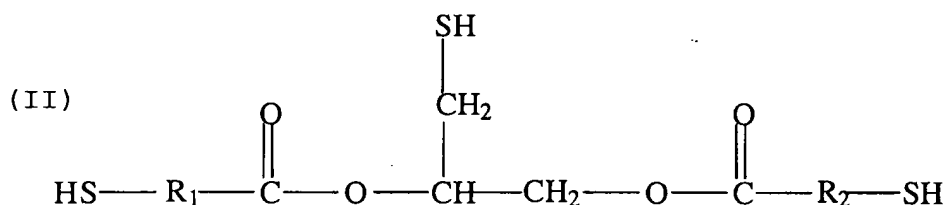
25 incluir, porém não se restringem a 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano, dimercaptoetilsulfeto, tetracis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetracis(2-mercuptoacetato)de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-

30 mercuptoacetato) de trimetilolpropano, 4-mercaptometil-3,6-ditia-1,8-octanoditiol, 4-ter-butil-1,2-benzenoditiol, 4,4'-tiodibenzenotiol, etanoditiol, benzenoditiol, di(2-mercuptoacetato) de etileno glicol, di(mercaptopropionato) de etileno glicol, di(2-

35 mercuptoacetato) de poli(etileno glicol) e di(3-mercaptopropionato) de poli(etileno glicol), sulfeto de dimercaptodietila (DMDS), 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol, 2-

mercaptoetil éter, e suas misturas.

Numa concretização não restritiva, o politiol pode ser selecionado de materiais representados pela seguinte fórmula geral:



5 onde R_1 e R_2 podem, cada qual, ser independentemente selecionado de alquilenos de cadeia linear ou ramificada, alquilenos cíclicos, fenílenos e fenílenos substituídos com alquila C_1 - C_9 . Exemplos não restritivos de alquilenos de cadeia linear ou ramificada podem incluir, porém não se
10 restringem a metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,2-butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, octadecileno e icosileno. Exemplos não
15 restringem de alquilenos cíclicos podem incluir, porém não se restringem a ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, e seus derivados substituídos com alquila. Numa concretização não restritiva, os grupos ligantes divalentes R_1 e R_2 podem
20 ser selecionados de fenílenos e fenílenos substituídos com metila, etila, propila, isopropila e nonila. Numa outra concretização não restritiva, R_1 e R_2 são, cada qual, metileno ou etileno.

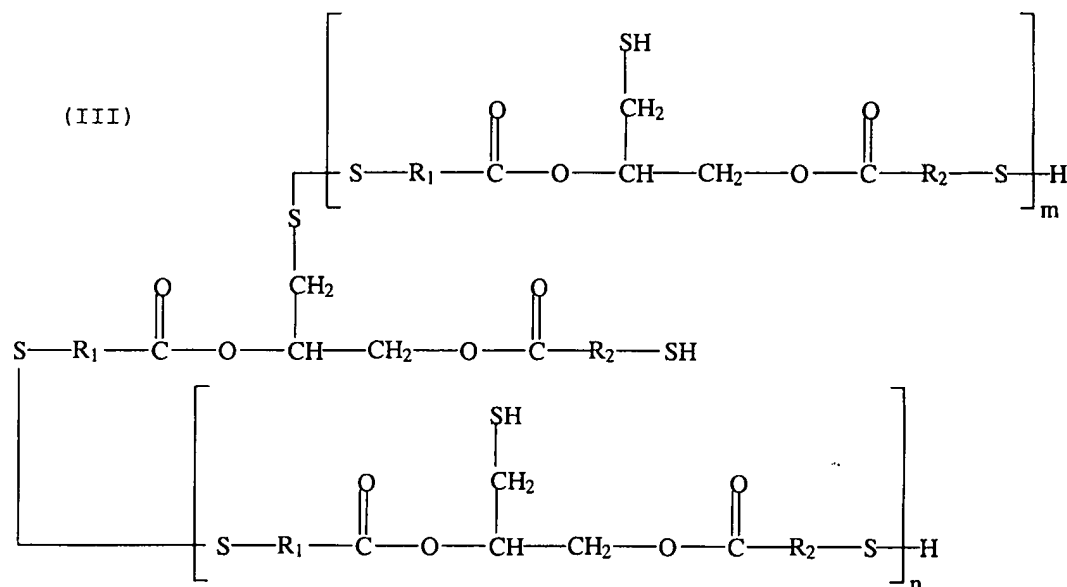
O politiol representado pela fórmula geral II pode ser
25 preparado através de qualquer método conhecido. Numa concretização não restritiva, o politiol da fórmula (II) pode ser preparado a partir de uma reação de esterificação ou transesterificação entre 3-mercapto-1,2-propanodiol (Chemical Abstract Service (CAS) Registro No.
30 96-27-5) e um ácido carboxílico com funcionalidade tiol ou éster de ácido carboxílico na presença de um catalisador de ácido forte, tal como, porém não restrito

a ácido metanossulfônico, com a remoção simultânea de água ou álcool da mistura de reação. Um exemplo não restritivo de um politiol de fórmula II inclui uma estrutura em que R_1 e R_2 são, cada qual, metileno.

5 Numa concretização não restritiva, o politiol representado pela fórmula geral II pode ser bis(2-mercaptoacetato) de tioglicerol). Conforme aqui utilizado e nas reivindicações, o termo "bis(2-mercaptoacetato) de tioglicerol" refere-se a qualquer espécie oligomérica de
10 co-produto relacionado e composições monoméricas de politiol contendo materiais de partida residuais. Numa concretização não restritiva, o acoplamento oxidativo de grupos tiol pode ocorrer na lavagem da mistura de reação resultante da esterificação de 3-mercapto-1,2-propanodiol
15 e de um ácido carboxílico com funcionalidade tiol, tal como, porém não restrito a ácido 2-mercaptoacético, com base residual, tal como, porém não restrito a amônia aquosa. Tal acoplamento oxidativo pode resultar na formação de espécies de politiol oligomérico tendo
20 ligações dissulfeto, tal como, porém não restrito a ligações -S-S-.

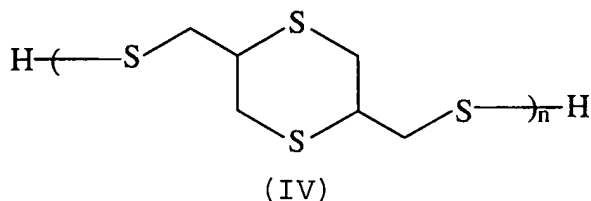
Politióis apropriados para uso na presente invenção podem incluir, porém não se restringem a oligômeros de politiol tendo ligações dissulfeto, que podem ser preparados a
25 partir da reação de um politiol tendo pelo menos dois grupos tiol e enxofre na presença de um catalisador básico. Numa concretização não restritiva, a relação equivalente de monômero de politiol para enxofre pode ser de m para $(m-1)$ onde m pode representar um número inteiro
30 de 2 a 21. O politiol pode ser selecionado dos exemplos acima mencionados, tal como, porém não restrito a 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano. Em concretizações alternativas não restritivas, o enxofre pode ser na forma de enxofre cristalino, coloidal em pó e sublimado e pode
35 ter uma pureza de pelo menos 95 por cento ou de pelo menos 98 por cento.

Exemplos não restritivos de espécies oligoméricas de co-produto podem incluir materiais representados pela seguinte fórmula geral:



onde R_1 e R_2 podem ser, conforme descrito acima, n e m podem ser independentemente um número inteiro de 0 a 21 e $(n + m)$ podem ser pelo menos 1.

Em outra concretização não restritiva, o oligômero de politiol pode ter ligações dissulfeto e pode incluir materiais representados pela seguinte fórmula geral IV,



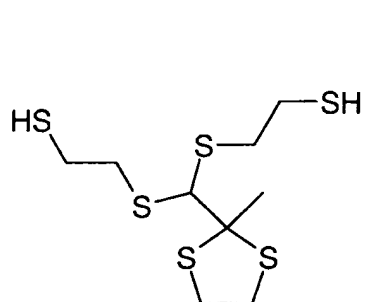
10

onde n pode representar um número inteiro de 1 a 21. Numa concretização não restritiva, o oligômero de politiol representado pela fórmula geral IV pode ser preparado através da reação de 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano com enxofre na presença de um catalisador básico, conforme

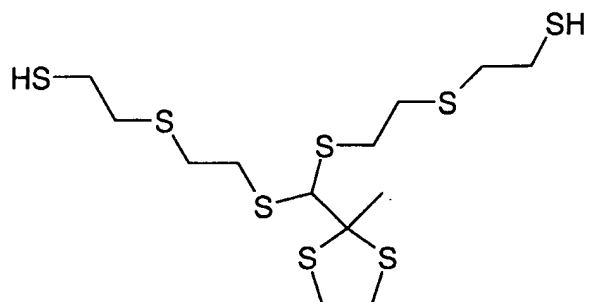
15

previamente descrito na presente invenção. Numa concretização não restritiva, o politiol para uso na presente invenção, pode incluir pelo menos um politiol representado pelas fórmulas estruturais seguintes.

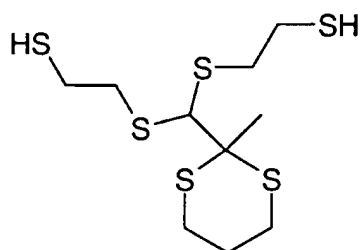
20



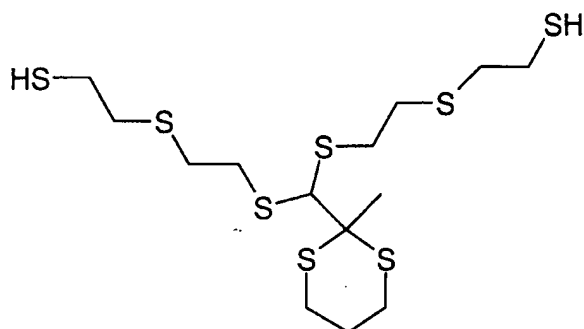
(IV'a)



(IV'b)



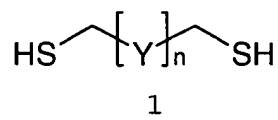
(IV'c)



(IV'd)

Os politióis contendo sulfeto compreendendo 1,3-ditiolano (ex: fórmulas IV'a e b) ou 1,3-ditiano (ex: fórmulas IV'c e d) podem ser preparados reagindo-se dicloroacetona assimétrica com polimercaptano, e então reagindo-se o
5 produto de reação com polimercaptoalquilsulfeto, polimercaptano ou suas misturas.

Exemplos não restritivos de polimercaptanos apropriados para uso na reação com dicloroacetona assimétrica podem incluir, porém não se restringem a materiais
10 representados pela seguinte fórmula:



onde Y pode representar CH_2 ou $(\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2)$ e n pode ser um número inteiro de 0 a 5. Numa concretização não restritiva, o polimercaptano para reação com
15 dicloroacetona assimétrica na presente invenção pode ser selecionado de etanoditiol, propanoditiol, e suas misturas.

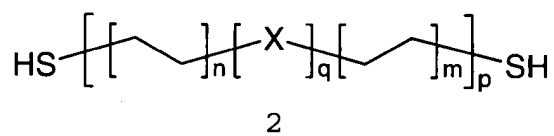
A quantidade de dicloroacetona assimétrica e de polimercaptano apropriados para executar a reação acima

pode variar. Numa concretização não restritiva, dicloroacetona assimétrica e polimercaptano podem estar presentes na mistura de reação numa quantidade tal que a relação molar de dicloroacetona para polimercaptano possa ser de 1:1 a 1:10.

As temperaturas apropriadas para reagir dicloroacetona assimétrica com polimercaptano podem variar. Numa concretização não restritiva, a reação de dicloroacetona assimétrica com polimercaptano pode ser conduzida a uma temperatura na faixa de 0 a 100°C.

Exemplos não restritivos de polimercaptanos apropriados para uso na reação com o produto de reação da dicloroacetona assimétrica e polimercaptano, podem incluir, porém não se restringem a materiais representados pela fórmula geral 1 acima, polimercaptanos aromáticos, polimercaptanos de cicloalquila, polimercaptanos heterocíclicos, polimercaptanos ramificados e suas misturas.

Exemplos não restritivos de polimercaptoalquilsulfetos apropriados para uso na reação com o produto de reação da dicloroacetona assimétrica e polimercaptano, podem incluir, porém não se restringem a materiais representados pela seguinte fórmula:



onde X pode representar O, S ou Se, n pode ser um número inteiro de 0 a 10, m pode ser um número inteiro de 0 a 10, p pode ser um número inteiro de 1 a 10, q pode ser um número inteiro de 0 a 3, e contanto que (m + n) seja um número inteiro de 1 a 20.

Exemplos não restritivos de polimercaptoalquilsulfetos apropriados para uso na presente invenção podem incluir polimercaptoalquilsulfetos ramificados. Numa concretização não restritiva, o polimercaptoalquilsulfeto para uso na presente invenção pode ser dimercaptoetilsulfeto.

A quantidade de polimercaptano, polimercaptoalquilsulfeto, ou suas misturas, apropriados para reagir com o produto de reação de dicloroacetona assimétrica e polimercaptano, pode variar. Numa concretização não restritiva, polimercaptano, polimercaptoalquilsulfeto, ou uma mistura dos mesmos, podem estar presentes na mistura de reação numa quantidade tal que a relação equivalente de produto de reação para polimercaptano, polimercaptoalquilsulfeto, ou uma mistura dos mesmos, possa ser de 1:1.01 a 1:2. Além disso, temperaturas apropriadas para conduzir essa reação podem variar. Numa concretização não restritiva, a reação de polimercaptano, polimercaptoalquilsulfeto, ou uma mistura dos mesmos, com o produto de reação pode ser conduzida a uma temperatura na faixa de 0 a 100°C. Numa concretização não restritiva, a reação de dicloroacetona assimétrica com polimercaptano pode ser conduzida na presença de um catalisador ácido. O catalisador ácido pode ser selecionado de uma ampla variedade conhecida no estado da técnica, tais como, porém não restritos a ácidos de Lewis e ácidos de Bronsted. Exemplos não restritivos de catalisadores ácidos apropriados podem incluir os descritos na Enciclopédia de Química Industrial de Ullmann, 5a.edição, 1992, Volume A21, p.673 a 674. Em outras concretizações alternativas não restritivas, o catalisador ácido pode ser selecionado de eterato de trifluoreto de boro, cloreto de hidrogênio, ácido toluenossulfônico, e suas misturas.

A quantidade de catalisador ácido pode variar. Numa concretização não restritiva, uma quantidade apropriada de catalisador ácido pode ser de 0,01 a 10 por cento em peso da mistura de reação.

Em outra concretização não restritiva, o produto de reação de dicloroacetona assimétrica e polimercaptano pode ser reagido com polimercaptoalquilsulfeto, polimercaptano ou suas misturas, na presença de uma base.

A base pode ser selecionada de uma ampla variedade conhecida no estado da técnica, tal como, porém não restrita a bases de Lewis e bases de Bronsted. Exemplos não restritivos de bases apropriadas podem incluir as

5 descritas na Enciclopédia de Química Industrial de Ullmann, 5a. edição, 1992, volume A21, p.673 a 674. Em outra concretização não restritiva, a base pode ser hidróxido de sódio.

A quantidade de base pode variar. Numa concretização não

10 restritiva, uma relação apropriada equivalente de base para produto de reação da primeira reação, pode ser de 1:1 a 10:1.

Em outra concretização não restritiva, a preparação desses polítióis contendo sulfeto, pode incluir o uso de

15 um solvente. O solvente pode ser selecionado de uma ampla variedade conhecida no estado da técnica.

Numa outra concretização não restritiva, a reação de dicloroacetona assimétrica com polimercaptano pode ser conduzida na presença de um solvente. O solvente pode ser

20 selecionado de uma ampla variedade de materiais conhecidos. Numa concretização não restritiva, o solvente pode ser selecionado de, porém não se restringe a solventes orgânicos, incluindo os solventes orgânicos inertes. Exemplos não restritivos de solventes

25 apropriados podem incluir, porém não se restringem a clorofórmio, diclorometano, 1,2-dicloroetano, dietil éter, benzeno, tolueno, ácido acético, e suas misturas. Numa outra concretização, a reação de dicloroacetona assimétrica com polimercaptano pode ser conduzida na

30 presença de tolueno como solvente.

Em outra concretização, o produto de reação de dicloroacetona assimétrica e polimercaptano pode ser reagido com polimercaptoalquilsulfeto, polimercaptano ou suas misturas, na presença de um solvente, onde o

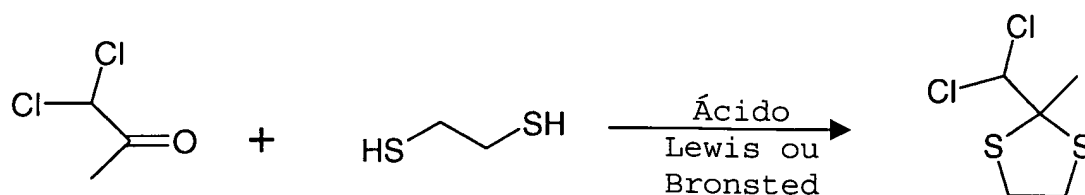
35 solvente pode ser selecionado de, porém não se restringe a solventes orgânicos, incluindo os solventes orgânicos inertes. Exemplos não restritivos de solventes orgânicos

e inertes apropriados podem incluir álcoois, tais como, porém não restritos a metanol, etanol, e propanol; solventes de hidrocarboneto aromáticos, tais como, porém não restritos a benzeno, tolueno, xileno; cetonas tais como, porém não restritas a metil etil cetona; água e suas misturas. Numa outra concretização não restritiva, essa reação pode ser conduzida na presença de uma mistura de tolueno e água como sistema solvente. Em outra concretização não restritiva, essa reação pode ser conduzida na presença de etanol como solvente.

A quantidade de solvente pode variar largamente. Numa concretização não restritiva, uma quantidade apropriada de solvente pode ser de 0 a 99 por cento em peso da mistura de reação. Numa outra concretização não restritiva, a reação pode ser conduzida na forma pura, ou seja, sem solvente.

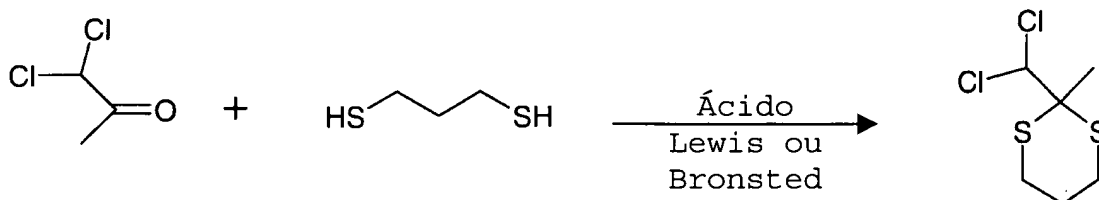
Em outra concretização não restritiva, a reação de dicloroacetona assimétrica com polimercaptano pode ser conduzida na presença de um reagente desidratante. O reagente desidratante pode ser selecionado de uma ampla variedade conhecida no estado da técnica. Reagentes desidratantes apropriados para uso na presente invenção podem incluir, porém não se restringem a sulfato de magnésio. A quantidade de reagente desidratante pode variar largamente de acordo com a estequiometria da reação desidratante.

Numa concretização não restritiva, um politiol contendo sulfeto da presente invenção pode ser preparado reagindo-se 1,1-dicloroacetona com 1,2-etanoditiol para produzir 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano, conforme mostrado abaixo.

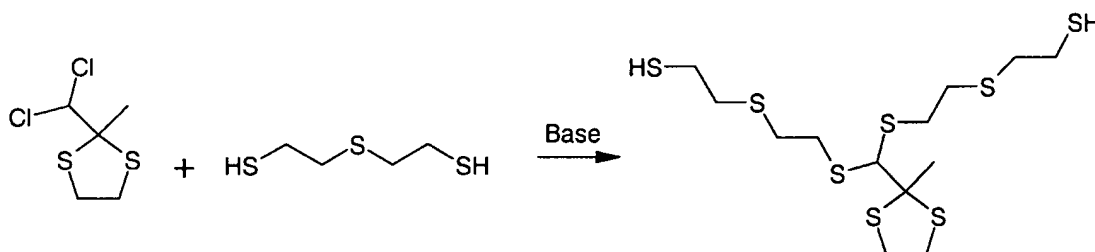


Numa outra concretização não restritiva, 1,1-dicloroacetona pode ser reagida com 1,3-propanoditiol

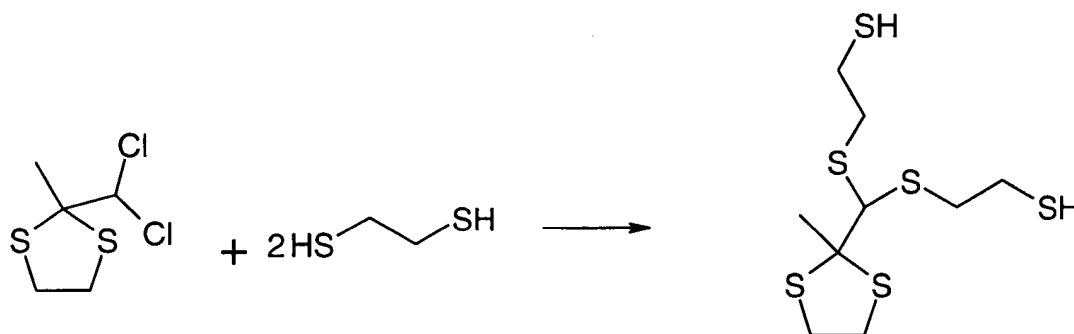
para produzir um 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano, conforme mostrado abaixo.



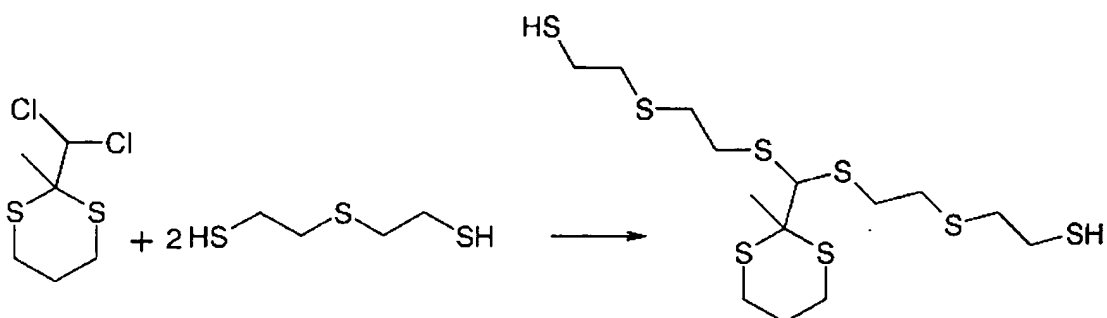
Em outra concretização não restritiva, 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano pode ser reagido com dimercaptoetilsulfeto para produzir um derivado de dimercapto 1,3-ditiolano da presente invenção, conforme mostrado abaixo.



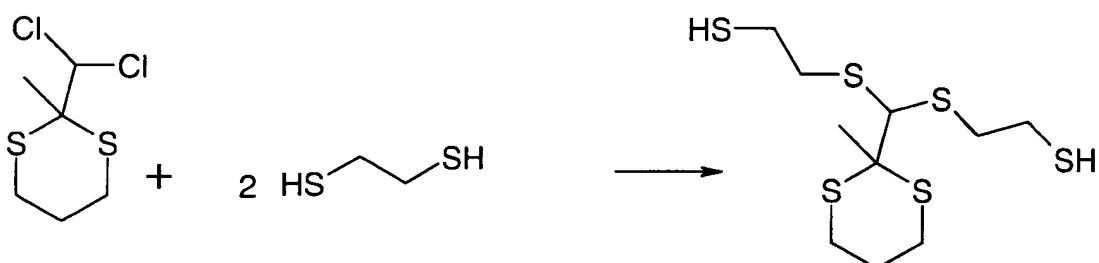
Em outra concretização não restritiva, 2-metil-1-diclorometil-1,3-ditiolano pode ser reagido com 1,2-etanoditíol para produzir um derivado de dimercapto 1,3-ditiolano da presente invenção, conforme mostrado abaixo.



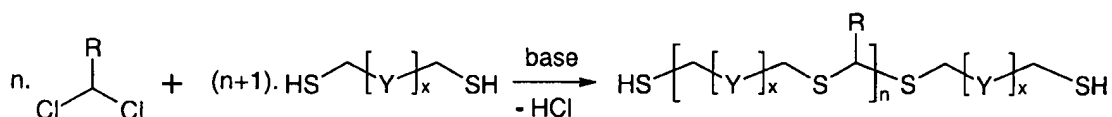
Em outra concretização não restritiva, 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano pode ser reagido com dimercaptoetilsulfeto para produzir um derivado de dimercapto 1,3-ditiano da presente invenção, conforme mostrado abaixo.



Em outra concretização não restritiva, 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano pode ser reagido com 1,2-etanoditíol para produzir um derivado de dimercapto 1,3-ditiano da presente invenção, conforme mostrado abaixo.



- 5 Em outra concretização não restritiva, o politíol para uso na presente invenção pode incluir pelo menos um politíol oligomérico preparado reagindo-se um derivado de dicloro assimétrico com um polimercaptoalquilsulfeto como segue.



- 10 onde R pode representar CH₃, CH₃CO, alquila C₁ a C₁₀, cicloalquila, aril alquila, ou alquila-CO; Y pode representar alquila C₁ a C₁₀, cicloalquila, arila C₆ a C₁₄, (CH₂)_p(S)_m(CH₂)_q, (CH₂)_p(Se)_m(CH₂)_q, (CH₂)_p(Te)_m(CH₂)_q onde m pode ser um número inteiro de 1 a 5 e p e q podem, cada
- 15 qual, ser um número inteiro de 1 a 10; n pode ser um número inteiro de 1 a 20; e x pode ser um número inteiro de 0 a 10.

- 20 Numa outra concretização não restritiva, um politioéter ditiol oligomérico pode ser preparado reagindo-se dicloroacetona assimétrica com polimercaptoalquilsulfeto, na presença de uma base. Exemplos não restritivos de polimercaptoalquilsulfetos apropriados para uso na

presente reação podem incluir, porém não se restringem aos materiais representados pela fórmula geral 2, conforme previamente citado. Bases apropriadas para uso na presente reação podem incluir as previamente citadas

5 na presente invenção.

Outros exemplos não restritivos de polimercaptoalquilsulfetos apropriados para uso na presente invenção podem incluir polimercaptoalquilsulfetos ramificados. Numa

10 concretização não restritiva, o polimercaptoalquilsulfeto pode ser dimercaptoetilsulfeto.

Numa concretização não restritiva, a reação de derivado de dicloro assimétrico com polimercaptoalquilsulfeto pode ser conduzida na presença de uma base. Exemplos não

15 restritivos de bases apropriadas podem incluir as previamente citadas na presente invenção.

Em outra concretização não restritiva, a reação de derivado de dicloro assimétrico com polimercaptoalquilsulfeto pode ser conduzida na presença

20 de uma catalisador de transferência de fase. Catalisadores de transferência de fase adequados para uso na presente invenção são conhecidos e variados. Exemplos não restritivos podem incluir, porém não se restringem a sais de tetralquilamônio e sais de tetralquilsfônio.

Numa outra concretização não restritiva, essa reação pode ser conduzida na presença de brometo de tetrabutilsfônio como catalisador de transferência de fase. A quantidade de catalisador de transferência de fase pode variar amplamente. Numa concretização não

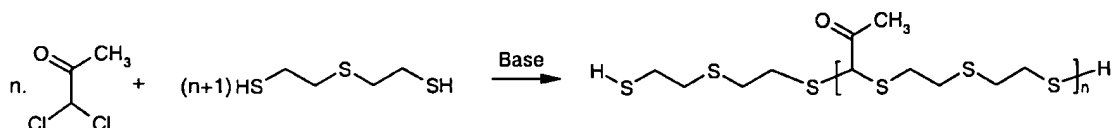
25 restritiva, a quantidade de catalisador de transferência de fase pode ser de 0 a 50 por cento equivalente, ou de 0 a 10 por cento equivalente, ou de 0 a 5 por cento equivalente, para os reagentes de polimercaptosulfeto.

Em outra concretização não restritiva, a preparação de

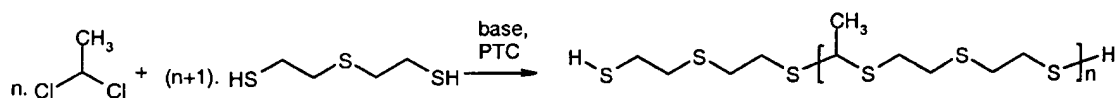
35 politioéter ditiol oligomérico pode incluir o uso de solvente. Exemplos não restritivos de solventes apropriados podem incluir os previamente citados na

presente invenção.

Numa concretização não restritiva, "n" moles de 1,1-dicloroacetona pode ser reagido com "n+1" moles de polimercaptoetilsulfeto onde n pode representar um número inteiro de 1 a 20, para produzir um politioéter ditiol oligomérico como segue.

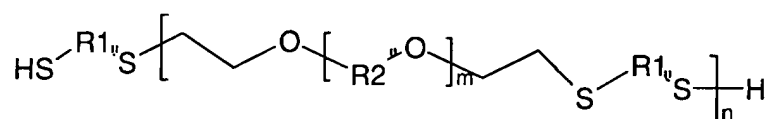


Numa outra concretização não restritiva, um politioéter ditiol oligomérico da presente invenção pode ser preparado introduzindo-se "n" moles de 1,1-dicloroetano juntamente com "n+1" moles de polimercaptoetilsulfeto como segue:



onde n pode representar um número inteiro de 1 a 20.

Numa concretização não restritiva, o politiol para uso na presente invenção pode incluir pelo menos um politiol oligomérico representado pela seguinte fórmula estrutural e preparado através do método a seguir descrito.



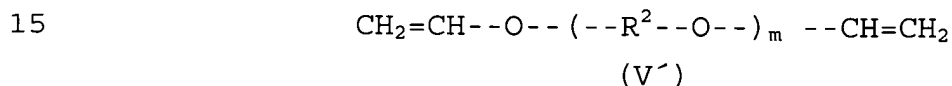
(IV'f)

onde n pode ser um número inteiro de 1 a 20; R₁ pode ser um grupo n-alquileno C₂ a C₆, grupo alquileno ramificado C₃ a C₆, tendo um ou mais grupos pendentes que podem incluir, porém não se restringem a grupos hidroxila, grupos alquila, tais como grupos metila ou etila; grupos alcoxi ou cicloalquileno C₆ a C₈;

R₂ pode ser grupo n-alquileno C₂ a C₆, alquileno ramificado C₂ a C₆, cicloalquileno C₆ a C₈ ou alquilocicloalquileno C₆ a C₁₀ ou --[(CH₂--)_p--O--]_q--(--

$\text{CH}_2 \text{ --})_r \text{ --}$, e m pode ser um número racional de 0 a 10, p pode ser independentemente um número inteiro de 2 a 6, q pode ser independentemente um número inteiro de 1 a 5, e r pode ser independentemente um número inteiro de 2 a 10.

5 Diversos métodos para preparar o politiol de fórmula (IV'f) são descritos em detalhes na patente americana 6.509.418B1, coluna 4, linha 52 à coluna 8, linha 25, cuja descrição foi aqui incorporada por referência. Em geral, o politiol de fórmula (IV'f) pode ser preparado
10 reagindo-se os reagentes compreendendo um ou mais monômeros de polivinil éter e um ou mais material de politiol. Monômeros de polivinil éter úteis podem incluir, porém não se restringem a divinil éteres representados pela fórmula estrutural (V'):

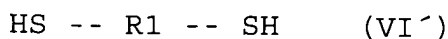


onde R_2 pode ser grupo n-alquilenos C_2 a C_6 , alquilenos ramificados C_2 a C_6 , cicloalquilenos C_6 a C_8 ou alquilcicloalquilenos C_6 a C_{10} ou $-\text{[(CH}_2\text{--)}_p\text{--O--]}_q\text{--(--CH}_2\text{--)}_r\text{--}$, e m pode ser um número racional de 0 a 10, p pode ser independentemente um número inteiro de 2 a 6, q pode ser independentemente um número inteiro de 1 a 5, e r pode ser independentemente um número inteiro de 2 a 10. Numa concretização não restritiva, m pode ser zero (0).

25 Exemplos não restritivos de monômeros de polivinil éter apropriado para uso podem incluir monômeros de divinil éter, tais como, porém não restritos a etileno glicol divinil éter, dietileno glicol divinil éter, e butano diol divinil éter.

30 Em concretizações alternativas não restritivas, o monômero de polivinil éter pode incluir de 20 a menos de 50 moles por cento dos reagentes utilizados para preparar o politiol, ou de 30 a menos de 50 moles por cento.

O divinil éter da fórmula (V') pode ser reagido com um
35 politiol tal como, porém não restrito a ditiol tendo a fórmula (VI'):



onde R_1 pode ser um grupo n-alquileno C_2 a C_6 ; grupo alquileno ramificado C_3 a C_6 , tendo um ou mais grupos pendentos que podem incluir, porém não se restringem a grupos hidroxila, grupos alquila, tais como grupos metila
 5 ou etila; grupos alcoxi, ou cicloalquileno C_6 a C_8 .

Exemplos não restritivos de polítióis apropriados podem incluir, porém não se restringem a 1,2-etanoditíol, 1,2-propanoditíol, 1,3-propanoditíol, 1,3-butanoditíol, 1,4-butanoditíol, 2,3-butanoditíol, 1,3-pentanoditíol, 1,5-
 10 pentanoditíol, 1,6-hexanoditíol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditíol (ECHDT), dimercaptodietilsulfeto, dimercaptodietilsulfeto substituído com metila, dimercaptodietilsulfeto substituído com dimetila, dimercaptodioxaoctano, 1,5-
 15 dimercapto-3-oxapentano, tetracis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetracis-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris-(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, e suas misturas. Numa concretização não restritiva, o politíol da fórmula (VI') pode ser
 20 dimercaptodietilsulfeto (DMDS).

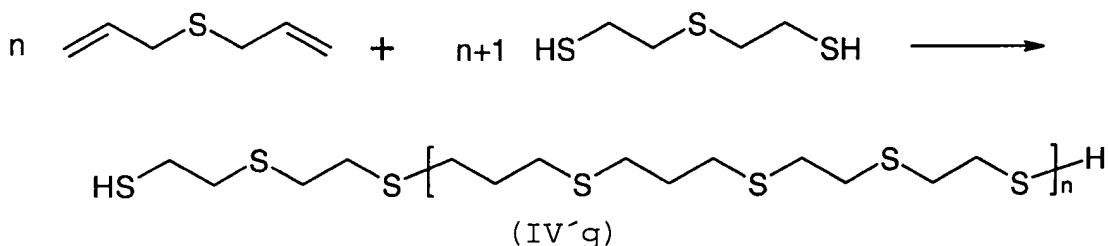
Em concretizações alternativas não restritivas, o material de politíol pode ter um peso molecular médio numérico de pelo menos 90 g/mol, ou menos de ou igual a 1000 gramas/mol, ou de 90 a 500 gramas/mol.

25 Numa outra concretização não restritiva, a relação estequiométrica de politíol para materiais de divinil éter pode ser inferior a um equivalente de polivinil éter para um equivalente de politíol.

Numa concretização não restritiva, os reagentes podem
 30 ainda incluir um ou mais catalisadores de radical livre. Exemplos não restritivos de catalisadores de radical livre apropriados podem incluir compostos azo, tais como os compostos azobis-nitrila, tal como, porém não restrito a azo(bis)isobutironitrila (AIBN); peróxidos orgânicos
 35 tais como, porém não restritos a peróxido de benzoíla e peróxido de t-butila; peróxidos inorgânicos e geradores de radical livre similares.

Em concretizações alternativas não restritivas, a reação pode ser efetuada através de irradiação com luz ultravioleta, com ou sem uma porção catiônica fotoiniciadora.

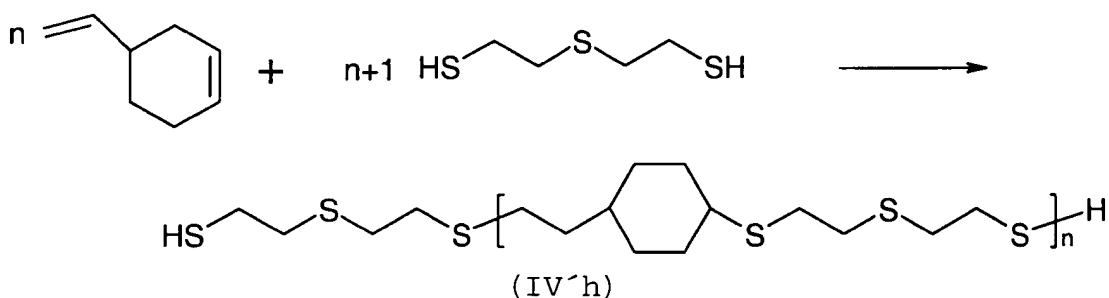
- 5 Numa concretização não restritiva, o politiol para uso na presente invenção pode incluir um material que possua a seguinte fórmula estrutural preparado através da seguinte reação:



- 10 onde n pode ser um número inteiro de 1 a 20.
- Diversos métodos para preparar o politiol da fórmula (IV'g) são descritos em detalhes em WO 03/042270, página 2, linha 16 à página 10, linha 7, cuja descrição foi aqui incorporada por referência. Numa concretização não
- 15 restritiva, o politiol pode incluir um pré-polímero tendo um peso molecular médio numérico variando de 100 a 3000 gramas/mol, o pré-polímero sendo isento de ligação disulfeto (-S-S-) e pode ser preparado através de polimerização de radical livre catalisada com
- 20 ultravioleta (UV) na presença de um fotoiniciador apropriado. Fotoiniciadores apropriados para uso podem variar extensamente e incluem os conhecidos no estado da técnica. A quantidade de fotoiniciador utilizada pode variar extensamente e pode incluir as quantidades usuais
- 25 conhecidas pelo habilitado na técnica. Numa concretização não restritiva, 1-hidroxíciclohexil fenil cetona (Irgacure 184) pode ser usado numa quantidade de 0,05% a 0,10% em peso, com base no peso total dos monômeros polimerizáveis presentes na mistura.
- 30 Numa concretização não restritiva, o politiol da fórmula (IV'g) pode ser preparado reagindo-se "n" moles de sulfeto de alila e "n+1" moles de dimercaptodietilsulfeto

conforme mostrado acima.

Numa concretização não restritiva, o politiol para uso na presente invenção pode incluir um material representado pela seguinte fórmula estrutural e preparado através da seguinte reação:



onde n pode ser um número inteiro de 1 a 20.

Diversos métodos para preparar o politiol de fórmula (IV'h) são descritos em detalhes em WO/01/66623A1, da página 3, linha 19 à página 6, linha 11, cuja descrição foi aqui incorporada por referência. Em geral, esse politiol pode ser preparado através da reação de um tiol, tal como um ditiol, e um dieno não conjugado contendo anel alifático na presença de um catalisador. Exemplos não restritivos de tióis apropriados para uso na reação podem incluir, porém não se restringem a alquilenos tióis inferiores tais como etanoditiol, vinilciclohexilditiol, diciticlopentadienoditiol, dipenteno dimercaptano, e hexanoditiol; aril tióis tais como benzenoditiol; poliol ésteres de ácido tioglicólico e ácido tiopropiônico.

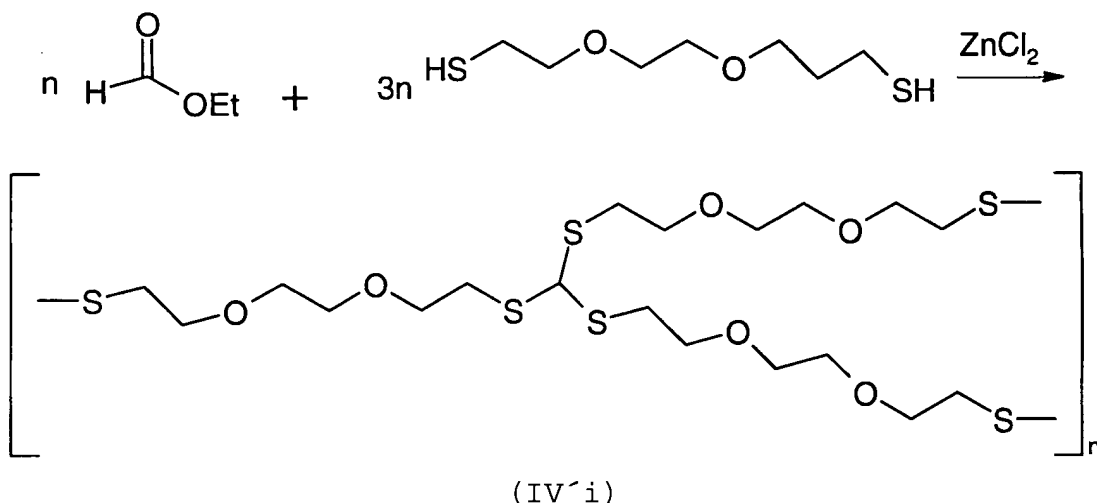
Exemplos não restritivos de ciclodienos apropriados podem incluir, porém não se restringem a vinilciclohexeno, dipenteno, diciticlopentadieno, ciclododecadieno, ciclooctadieno, 2-ciclopenten-1-il-éter, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno.

Exemplos não restritivos de catalisadores apropriados para a reação podem incluir iniciadores de radical livre tipo azo ou peróxido tais como azobisalquilenonitrila da DuPont sob a marca VAZOTM.

Numa outra concretização não restritiva, dimercaptoetilsulfeto pode ser reagido com 4-vinil-1-

ciclohexeno, conforme mostrado acima, com catalisador VAZO-52.

Em outra concretização não restritiva, o politiol para uso na presente invenção pode incluir um material representado pela seguinte fórmula estrutural e reação:

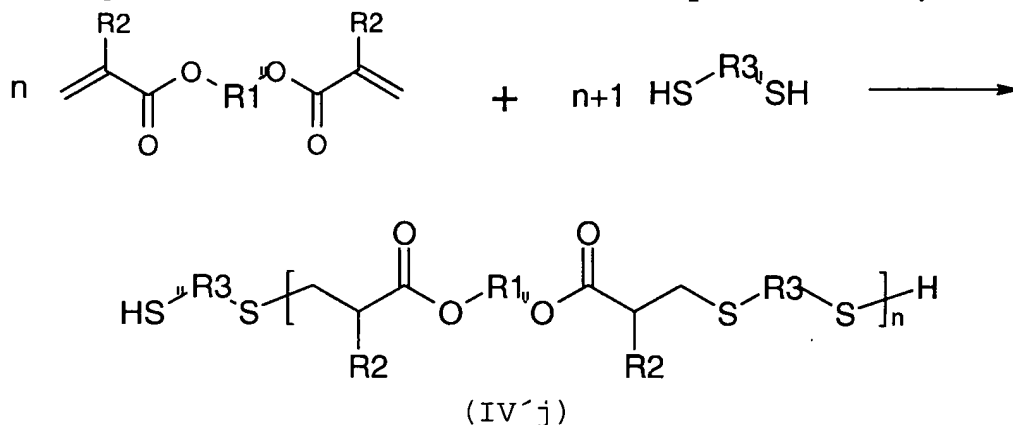


onde n pode ser um número inteiro de 1 a 20.

Diversos métodos para preparar o politiol da fórmula (IV'i) são descritos em detalhes na patente americana No. 5.224.472, da coluna 2, linha 8 à coluna 5, linha 8.

Numa concretização não restritiva, 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO) pode ser reagido com formiato de etila, conforme mostrado acima, na presença de cloreto de zinco anidro.

Numa concretização não restritiva, o politiol para uso na presente invenção pode incluir um material representado pela seguinte fórmula estrutural e esquema de reação:



onde R₁ pode ser n-alquilenos C₁ a C₆, alquilenos ramificados

C_2 a C_6 , cicloalquileno C_6 a C_8 , alquilcicloalquileno C_6 a C_{10} , arila C_6 a C_8 , alquil-arila C_6 a C_{10} , grupos arila contendo ligações éter ou ligações tioéter ou ligações éster ou ligações tioéster ou suas combinações, --[(CH₂ -
 5 -) _p --X--] _q --(--CH₂--)_r--, onde X pode ser O ou S, p pode ser um número inteiro de 2 a 6, q pode ser um número inteiro de 1 a 5, r pode ser um número inteiro de 0 a 10; R₂ pode ser hidrogênio ou metila; e R₃ pode ser n-alquileno C_1 a C_6 , alquileno ramificado C_2 a C_6 ,
 10 cicloalquileno C_6 a C_8 , alquilcicloalquileno C_6 a C_{10} , arila C_6 a C_8 , alquil-arila C_6 a C_{10} , grupos alquila contendo ligações éter ou ligações tioéter ou ligações éster ou ligações tioéster ou suas combinações, ou --[(CH₂ --)_p --X--] _q --(--CH₂--)_r--, onde x pode ser O ou S,
 15 p pode ser um número inteiro de 2 a 6, q pode ser um número inteiro de 1 a 5, r pode ser um número inteiro de 0 a 10.

Em geral, o politiol da estrutura (IV'j) pode ser preparado reagindo-se monômero de di(met)acrilato e um ou
 20 mais politióis. Exemplos não restritivos de monômeros de di(met)acrilato podem variar extensamente e podem incluir os conhecidos no estado da técnica, tais como, porém não restritos a di(met)acrilato de etileno glicol, di(met)acrilato de 1,3-butileno glicol, di(met)acrilato
 25 de 1,4-butanodiol, 1,3-di(met)acrilato de 2,3-dimetilpropano, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de propileno glicol, di(met)acrilato de dipropileno glicol, di(met)acrilato de tripropileno glicol, di(met)acrilato de tetrapropileno glicol,
 30 di(met)acrilato de hexanodiol etoxilado, di(met)acrilato de hexanodiol propoxilado, di(met)acrilato de neopentil glicol, di(met)acrilato de neopentil glicol alcóxilado, di(met)acrilato de hexileno glicol, di(met)acrilato de dietileno glicol, di(met)acrilato de polietileno glicol,
 35 di(met)acrilato de polibutadieno, di(met)acrilato de tiodietilenoglicol, di(met)acrilato de trimetileno glicol, di(met)acrilato de trietileno glicol,

di(met)acrilato de hexanodiol alcoxilado, di(met)acrilato de neopentil glicol alcoxilado, di(met)acrilato de pentanodiol, di(met)acrilato de ciclohexano dimetanol, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado.

5 Exemplos não restritivos de polítióis apropriados para uso na preparação do politiol da estrutura (IV'j) podem variar extensamente e podem incluir os conhecidos no estado da técnica, tais como, porém não restritos a 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-
10 butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfeto (DMDS), dimercaptodietilsulfeto substituído com metila,
15 dimercaptodietilsulfeto substituído com dimetila, dimercaptodioxaoctano, 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol, 2-mercaptoetil éter, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano (DMMD), di(2-mercaptoacetato) de etileno glicol, di(3-mercaptopropionato) de etileno
20 glicol, 4-ter-butil-1,2-benzenoditiol, benzeno ditiol, 4,4'-tiodibenzenotiol, tetracis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetracis-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris(2-mercaptoacetato) de trimetilol propano e suas misturas.

25 Numa concretização não restritiva, o di(met)acrilato utilizado para preparar o politiol da fórmula (IV'j) pode ser di(met)acrilato de etileno glicol.

Em outra concretização não restritiva, o politiol utilizado para preparar o politiol da fórmula (IV'j) pode
30 ser dimercaptodietilsulfeto (DMDS).

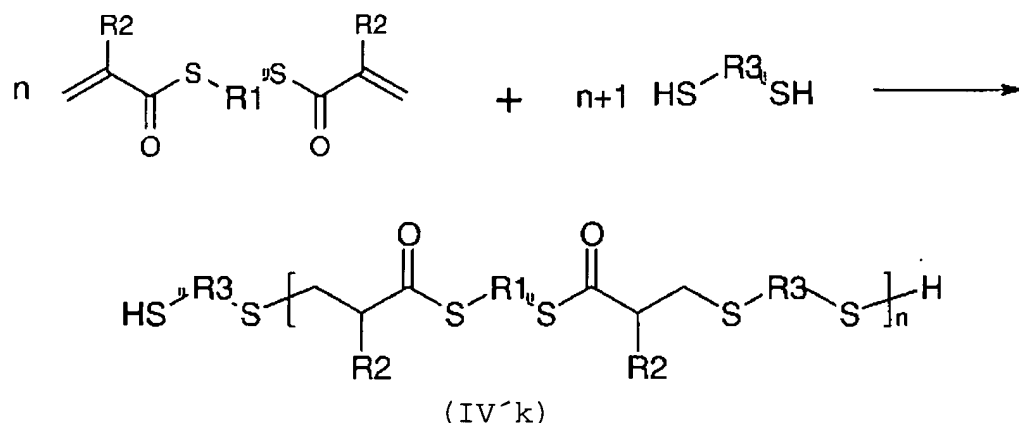
Numa concretização não restritiva, a reação para produzir o politiol da fórmula (IV'j) pode ser conduzida na presença de catalisador base. Catalisadores base apropriados para uso nesta reação podem variar
35 extensamente e podem ser selecionados dos conhecidos no estado da técnica. Exemplos não restritivos podem incluir, porém não se restringem a bases de amina

terciária tais como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e N,N-dimetilbenzilamina. A quantidade de catalisador base utilizado pode variar extensamente. Numa concretização não restritiva, o catalisador base pode
5 estar presente numa quantidade de 0,001 a 5,0% em peso da mistura de reação.

Sem pretender vincular-se a nenhuma teoria específica, acredita-se que à medida que a mistura de politiol, monômero de di(met)acrilato e catalisador base é reagida,
10 as ligações duplas podem ser pelo menos parcialmente consumidas pela reação com os grupos SH do politiol. Numa concretização não restritiva, a mistura pode ser reagida por um período de tempo tal que as ligações duplas sejam substancialmente consumidas e um valor teórico desejado
15 para teor de SH seja atingido. Numa concretização não restritiva, a mistura pode ser reagida por um período de tempo de 1 hora a 5 dias. Em outra concretização não restritiva, a mistura pode ser reagida a uma temperatura de 20°C a 100°C. Numa outra concretização não restritiva,
20 a mistura pode ser reagida até que um valor teórico para teor de SH de 0,5% a 20% seja atingido.

O peso molecular médio numérico (Mn) do oligômero de politiol resultante pode variar extensamente. Numa concretização não restritiva, o peso molecular médio
25 numérico (Mn) de oligômero de politiol pode ser determinado através da estequiometria da reação. Em concretizações alternativas não restritivas, o Mn do oligômero de politiol pode ser de pelo menos 400g/mol, ou inferior ou igual a 5000 g/mol, ou de 1000 a 3000 g/mol.

30 Numa concretização não restritiva, o politiol para uso na presente invenção pode incluir um material representado pela seguinte fórmula estrutural e esquema de reação:



onde R₁ e R₃ podem ser, cada qual, independentemente n-
alquilenos C₁ a C₆, alquilenos ramificados C₂ a C₆,
cicloalquilenos C₆ a C₉, alquilcicloalquilenos C₆ a C₁₀,
5 arila C₆ a C₈, alquil-arila C₆ a C₁₀, grupos alquila
contendo ligações éter ou ligações tioéter ou ligações
éster ou ligações tioéster ou suas combinações,
--[(CH₂--)_p --X--]_q --(--CH₂--)_r--, onde X pode ser O ou
S, p pode ser um número inteiro de 2 a 6, q pode ser um
10 número inteiro de 1 a 5, r pode ser um número inteiro de
0 a 10; R₂ pode ser hidrogênio ou metila.

Em geral, o politiol da estrutura (IV'k) pode ser preparado reagindo monômero de politio(met)acrilato e um ou mais politióis. Exemplos não restritivos de monômeros de politio(met)acrilato apropriados podem variar extensamente e podem incluir os conhecidos no estado da técnica, tais como, porém não restritos a di(met)acrilato de 1,2-etanoditiol incluindo seus oligômeros, o di(met)acrilato de sulfeto de dimercaptodietila (ou seja, di(met)acrilato de 2,2'-tioetanoditiol) incluindo seus oligômeros, o di(met)acrilato de 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol incluindo seus oligômeros, o di(met)acrilato de 2-mercaptoetil éter incluindo oligômeros dos mesmos, o di(met)acrilato de 4,4'-tiodibenzenotiol, e suas misturas.

O monômero de politio(met)acrilato pode ser preparado a partir de politiol utilizando os métodos conhecidos no estado da técnica, inclusive, porém não restritos aos métodos descritos em US 4.810.812, US 6.342.571; e WO

03/011925. Exemplos não restritivos de materiais de politiol apropriados para uso na preparação de politiol da estrutura (IV'k) podem incluir uma ampla variedade de politióis conhecidos no estado da técnica, tais como, porém não restritos a 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfeto, dimercaptodietilsulfeto substituído com metila, dimercaptodietilsulfeto substituído com dimetila, dimercaptodioxaoctano, 3,6-dioxa,1,8-octanoditiol, 2-mercaptoetil éter, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano (DMMD), di(2-mercaptoacetato) de etileno glicol, di(3-mercaptopropionato) de etileno glicol, 4-ter-butil-1,2-benzenoditiol, benzenoditiol, 4,4'-tiodibenzenotiol, tetracis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetracis-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris-(2-mercaptoacetato) de trimetilol propano, e suas misturas.

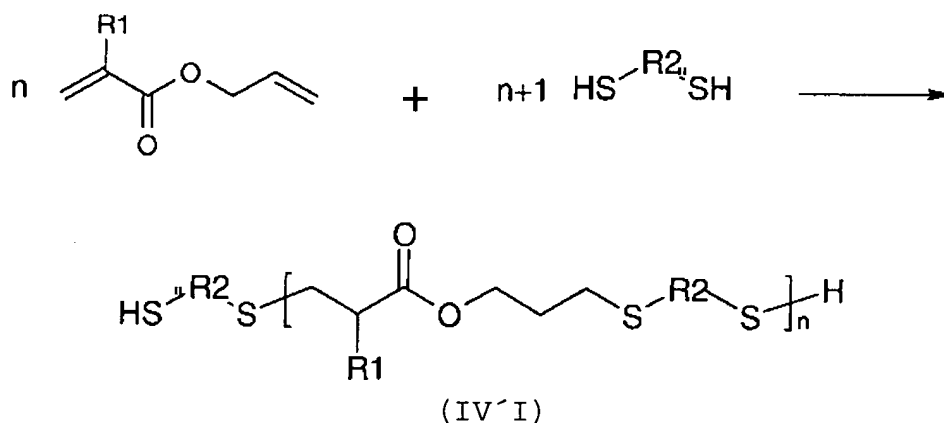
Numa concretização não restritiva, o politio(met)acrilato usado para preparar o politiol da fórmula (IV'k) pode ser o di(met)acrilato de dimercaptodietilsulfeto, ou seja, dimetacrilato de 2,2'-tiodietanotiol. Em outra concretização não restritiva, o politiol usado para preparar o politiol da fórmula (IV'k) pode ser dimercaptodietilsulfeto (DMDS).

Numa concretização não restritiva, essa reação pode ser conduzida na presença de catalisador base. Exemplos não restritivos de catalisadores base apropriados para uso podem variar extensamente, e podem ser selecionados dos conhecidos no estado da técnica. Exemplos não restritivos podem incluir, porém não se restringem a bases de amina terciária tais como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e N,N-dimetilbenzilamina.

A quantidade de catalisador base usada pode variar extensamente. Numa concretização não restritiva, o

catalisador base pode estar presente numa quantidade de 0,001 a 5,0% em peso da mistura de reação. Numa concretização não restritiva, a mistura pode ser reagida por um período de tempo variando de 1 hora a 5 dias. Em
 5 outra concretização não restritiva, a mistura pode ser reagida a uma temperatura de 20°C a 100°C. Em outra concretização não restritiva, a mistura pode ser aquecida até que um valor teórico para teor de SH de 0,5% a 20% seja atingido.

10 O peso molecular médio numérico (Mn) do oligômero de politiol resultante pode variar extensamente. Numa concretização não restritiva, o peso molecular médio numérico (Mn) do oligômero de politiol pode ser determinado através da estequiometria da reação. Em
 15 concretizações alternativas não restritivas, o Mn do oligômero de politiol pode ser de pelo menos 400 g/mol ou inferior ou igual a 5000 g/mol ou de 1000 a 3000 g/mol. Numa concretização não restritiva, o politiol para uso na presente invenção pode incluir um material representado
 20 pela seguinte fórmula estrutural e reação:



onde R₁ pode ser hidrogênio ou metila, e R₂ pode ser n-alquilenos C₁ a C₆, alquilenos ramificados C₂ a C₆, cicloalquilenos C₆ a C₈, alquilcicloalquilenos C₆ a C₁₀,
 25 arila C₆ a C₈, alquil-arila C₆ a C₁₀, grupos alquila contendo ligações éter ou ligações tioéter, ou ligações éster ou ligações tioéster ou suas combinações, ou --[(CH₂ --)_p --X--]_q --(--CH₂--)_r--, onde X pode ser O ou S, p pode ser um número inteiro de 2 a 6, q pode ser um

número inteiro de 1 a 5, r pode ser um número inteiro de 0 a 10.

Em geral, o politiol da estrutura (IV'1) pode ser preparado reagindo-se (met)acrilato de alila e um ou mais politióis. Exemplos não restritivos de politióis apropriados para uso na preparação do politiol da estrutura (IV'1) pode incluir uma ampla variedade de politióis conhecidos, tais como, porém não restritos a 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfeto, dimercaptodietilsulfeto substituído com metila, dimercaptodietilsulfeto substituído com dimetila, dimercaptodioxaoctano, 3,6-dioxa, 1,8-octanoditiol, 2-mercaptoetil éter, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano, di(2-mercaptoacetato) de etileno glicol, di(3-mercaptopropionato) de etileno glicol, 4-ter-butil-1,2-benzenoditiol, benzeno ditiol, 4,4'-tiodibenzenotiol, tetracis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetracis-(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris-(2-mercaptoacetato) de trimetilol propano, e suas misturas.

Numa concretização não restritiva, o politiol usado para preparar o politiol da fórmula (IV'1) pode ser dimercaptodietilsulfeto (DMDS).

Numa concretização não restritiva, as ligações duplas (met)acrílicas de (met)acrilato de alila podem ser primeiramente reagidas com politiol na presença de catalisador base. Exemplos não restritivos de catalisadores base apropriados podem variar extensamente e podem ser selecionados dos conhecidos no estado da técnica. Exemplos não restritivos podem incluir, porém não se restringem a bases de amina terciária, tais como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e N,N-dimetilbenzilamina. A quantidade de catalisador base

utilizado pode variar extensamente. Numa concretização não restritiva, o catalisador base pode estar presente numa quantidade de 0,001 a 5,0% em peso da mistura de reação. Numa concretização não restritiva, a mistura pode
5 ser reagida por um período de tempo de 1 hora a 5 dias. Em outra concretização não restritiva, a mistura pode ser reagida a uma temperatura de 20°C a 100°C. Em outra concretização não restritiva, após reação dos grupos SH do politiol com substancialmente todas as ligações duplas
10 de (met)acrilato disponíveis de (met)acrilato de alila, as ligações duplas de alila podem então ser reagidas com os grupos SH restantes na presença de iniciador de radical. Sem a pretensão de se vincular a nenhuma teoria específica, acredita-se que à medida que a mistura é
15 aquecida, as ligações duplas de alila podem ser pelo menos parcialmente consumidas pela reação com os grupos SH restantes. Exemplos não restritivos de iniciadores de radical apropriados podem incluir, porém não se restringem a iniciadores de radical livre tipo azo ou
20 peróxido, tal como as azobisalquilenonitrilas. Numa concretização não restritiva, o iniciador de radical livre pode ser azobisalquilenonitrila comercializada pela DuPont sob a marca VAZOTM. Em concretizações não restritivas alternativas, catalisadores VAZO-52, VAZO-64,
25 VAZO-67 ou VAZO-88 podem ser usados como iniciadores de radical.

Numa concretização não restritiva, a mistura pode ser aquecida por um período de tempo de forma que as ligações duplas sejam substancialmente consumidas e um valor
30 teórico desejado para o teor de SH seja atingido. Numa concretização não restritiva, a mistura pode ser aquecida por um período de tempo de 1 hora a 5 dias. Em outra concretização não restritiva, a mistura pode ser aquecida a uma temperatura de 40°C a 100°C. Numa outra
35 concretização não restritiva, a mistura pode ser aquecida até que um valor teórico para o teor de SH de 0,5% a 20% seja atingido.

O peso molecular médio numérico (Mn) do oligômero de politiol resultante pode variar extensamente. Numa concretização não restritiva, o peso molecular médio numérico (Mn) de oligômero de politiol pode ser

5 determinado pela estequiometria da reação. Em concretizações alternativas não restritivas, o Mn do oligômero de politiol pode ser de pelo menos 400g/mol ou inferior ou igual a 5000 g/mol, ou de 1000 a 3000 g/mol. Em concretizações alternativas não restritivas, o

10 material contendo hidrogênio ativo para uso na presente invenção pode ser selecionado de poliéter glicóis e poliéster glicóis com um peso molecular médio numérico de pelo menos 200 gramas/mol ou de pelo menos 300 gramas/mol, ou de pelo menos 750 gramas/mol; ou não

15 superior a 1.500 gramas/mol, ou não superior a 2.500 gramas/molel, ou não superior a 4.000 gramas/mol. Exemplos não restritivos de materiais adequados com grupos tanto hidroxila como tiol podem incluir, porém não se restringem a 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1,2-

20 propanodiol, bis(2-mercaptoacetato) de glicerina, bis(3-mercaptopropionato) de glicerina, 1-hidroxi-4-mercaptociclohexano, 2,4-dimercaptofenol, 2-mercaptohidroquinona, 4-mercaptofenol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercapto-1-propanol, 1,2-dimercapto-1,3-

25 butanodiol, bis(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, bis(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, mono(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, bis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, mono(3-

30 mercaptopropionato) de pentaeritritol, bis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, hidroximetil-tris(mercaptoetiltiometil)metano, 1-hidroxietiltio-3-mercaptoetiltiobenzeno, 4-hidroxi-4'-

35 mercaptodifenilsulfona, mono(3-mercaptopropionato) de dihidroxietil sulfeto e hidroxietiltiometil-tris(mercaptoetiltio)metano.

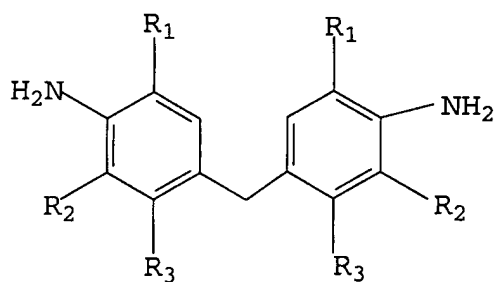
Numa concretização não restritiva da presente invenção, policianato e material contendo hidrogênio ativo podem ser reagidos para formar pré-polímero de poliuretano, e o pré-polímero de poliuretano pode ser reagido com um agente de cura contendo amina. Numa outra concretização não restritiva, o material contendo hidrogênio pode incluir pelo menos um material selecionado de poliol, politiol, e oligômero de politiol. Em outra concretização não restritiva ainda, o pré-polímero de poliuretano pode ser reagido com agente de cura de amina e material contendo hidrogênio ativo, onde dito material contendo hidrogênio ativo pode incluir pelo menos um material selecionado de poliol, politiol e oligômero de politiol. Em outra concretização não restritiva, policianato, material contendo hidrogênio ativo e agente de cura contendo amina podem ser reagidos juntos num processo de etapa única ("one pot"). Em outra concretização não restritiva, o material contendo hidrogênio ativo pode incluir pelo menos um material selecionado de poliol, politiol e oligômero de politiol.

Agentes de cura contendo amina para uso na presente invenção são numerosos e amplamente variados. Exemplos não restritivos de agentes de cura contendo amina apropriados podem incluir, porém não se restringem a poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas e suas misturas. Em concretizações não alternativas, o agente de cura contendo amina pode ser uma poliamina tendo pelo menos dois grupos funcionais independentemente selecionados de amina primária ($-NH_2$), amina secundária ($-NH-$) e suas combinações. Numa outra concretização não restritiva, o agente de cura contendo amina pode ter pelo menos dois grupos amina primários. Em outra concretização não restritiva, o agente de cura contendo amina pode compreender uma mistura de uma poliamina e pelo menos um material selecionado de um politiol e poliol. Exemplos não restritivos de politióis e polióis apropriados incluem os previamente citados na

presente invenção. Em outra concretização não restritiva, o agente de cura contendo amina pode ser um agente de cura contendo amina contendo enxofre. Um exemplo não restritivo de um agente de cura contendo amina contendo enxofre pode incluir Ethacure 300 comercializado pela Albermale Corporation.

Numa concretização, em que seja desejável produzir poli(uréia uretano) com baixa cor, o agente de cura de amina pode ser selecionado de forma que tenha cor relativamente baixa e/ou que possa ser fabricado e/ou armazenado de forma a impedir que a amina desenvolva cor (ex: amarelo).

Agentes de cura contendo amina apropriados para uso na presente invenção podem incluir, porém não se restringem a materiais com a seguinte fórmula química:



(XII')

onde R_1 e R_2 podem, cada qual, ser independentemente selecionado de grupos metila, etila, propila, e isopropila, e R_3 pode ser selecionado de hidrogênio e cloro. Exemplos não restritivos de agentes de cura contendo amina para uso na presente invenção incluem os seguintes compostos, fabricados pela Lonza Ltd. (Basel, Suécia):

LONZACURE.RTM. M-DIPA: $R_1=C_3 H_7$; $R_2=C_3 H_7$; $R_3=H$

25 LONZACURE.RTM. M-DMA: $R_1=CH_3$; $R_2=CH_3$; $R_3=H$

LONZACURE.RTM. M-MEA: $R_1=CH_3$; $R_2=C_2 H_5$; $R_3=H$

LONZACURE.RTM. M-DEA: $R_1=C_2 H_5$; $R_2=C_2 H_5$; $R_3=H$

LONZACURE.RTM. M-MIPA: $R_1=CH_3$; $R_2=C_3 H_7$; $R_3=H$

LONZACURE.RTM. M-CDEA: $R_1=C_2 H_5$; $R_2=C_2 H_5$; $R_3=Cl$

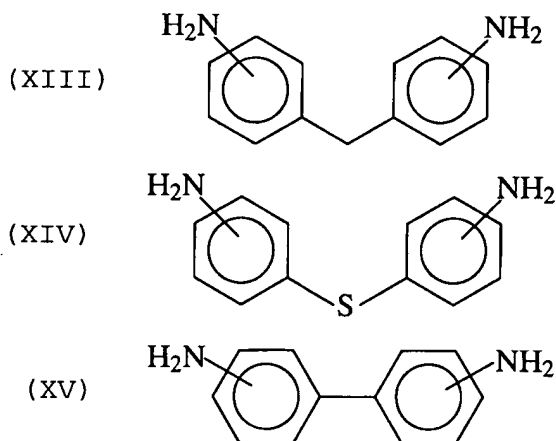
30 onde R_1 , R_2 e R_3 correspondem à fórmula química anteriormente mencionada.

Numa concretização não restritiva, o agente de cura contendo amina pode incluir, porém não se restringe a um agente de cura de diamina tal como o 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina), (Lonzacure.RTM. M-CDEA),
 5 comercializado nos Estados Unidos pela Air Products and Chemical, Inc. (Allentown, Pa.). Em concretizações alternativas não restritivas, o agente de cura contendo amina para uso na presente invenção pode incluir 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-
 10 tolueno e suas misturas (coletivamente "dietiltoluenodiamina" ou "DETDA") comercializado pela Albemarle Corporation sob a marca Ethacure 100; dimetiltiotoluenodiamina (DMTDA), comercializado pela Albemarle Corporation sob a marca Ethacure 300; 4,4'-
 15 metileno-bis-(2-cloroanilina) comercializado pela Kingyorker Chemicals sob a marca MOCA. DETDA pode ser um líquido à temperatura ambiente com uma viscosidade de 156 cPc a 25°C. DETDA pode ser isomérico, com a faixa de 2,4-isômero variando de 75 a 81 por cento, ao passo que a
 20 faixa de 2,6-isômero pode ser de 18 a 24 por cento. Numa concretização não restritiva, a versão de cor estabilizada de Ethacure 100 (ou seja, formulação que contém um aditivo para reduzir a cor amarela), comercializada com o nome de Ethacure 100S pode ser usada
 25 na presente invenção. Numa concretização não restritiva, o agente de cura contendo amina pode atuar como catalisador na reação de polimerização e pode ser incorporado ao polimerizado resultante.

30 Exemplos não restritivos do agente de cura contendo amina pode incluir etilenoaminas. Etilenoaminas apropriadas podem incluir, porém não se restringem a etilenodiamina (EDA), dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA),
 35 pentaetilenohexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina substituída, piperidina, piperidina substituída, dietilenodiamina (DEDA), e 2-amino-1-

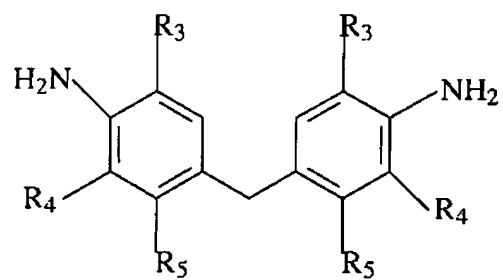
etilpiperazina. Em concretizações não restritivas alternativas, o agente de cura contendo amina pode ser selecionado de um ou mais isômeros de dialquil toluenodiamina C₁-C₃, tal como, porém não restrito a 3,5-
 5 dimetil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluenodiamina, 3,5-diethyl-2,4-toluenodiamina, 3,5-diethyl-2,6-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluenodiamina, e suas misturas. Em concretizações alternativas não
 10 restritivas, o agente de cura contendo amina pode ser metileno dianilina ou di(para-aminobenzoato) de trimetilenoglicol.

Em concretizações alternativas não restritivas da presente invenção, o agente de cura contendo amina pode
 15 incluir uma das seguintes estruturas gerais:

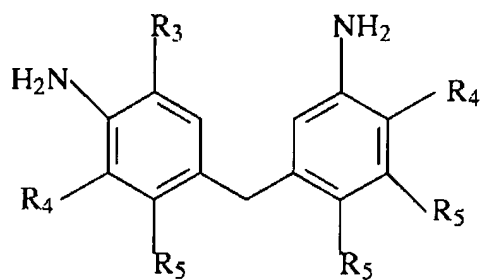


Em outras concretizações alternativas não restritivas, o agente de cura contendo amina pode incluir uma ou mais metileno bis anilinas que podem ser representadas pelas fórmulas gerais XVI-XX, um ou mais sulfetos de anilina
 20 que podem ser representados pelas fórmulas gerais XXI-XXV, e/ou uma ou mais bioanilinas que podem ser representadas pelas fórmulas gerais XXVI-XXVIX,

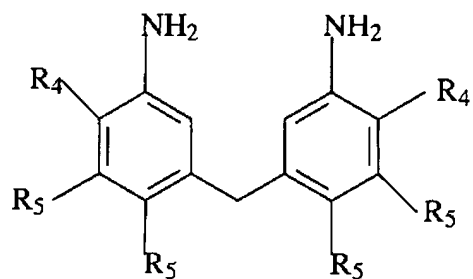
(XVI)



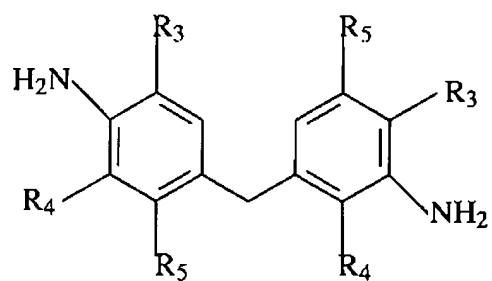
(XVII)



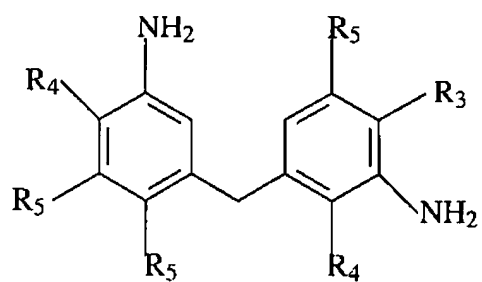
(XVIII)



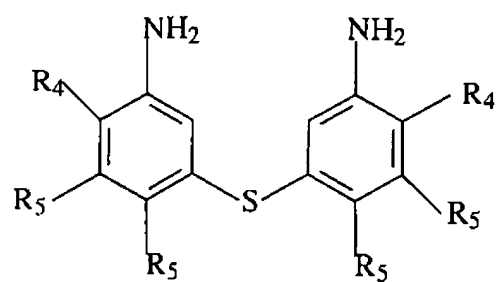
(XIX)



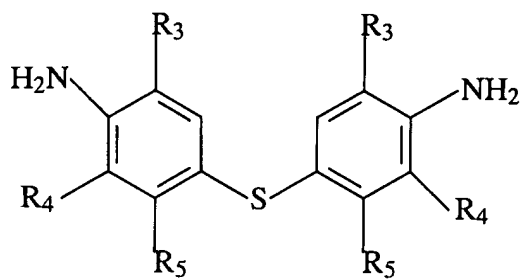
(XX)



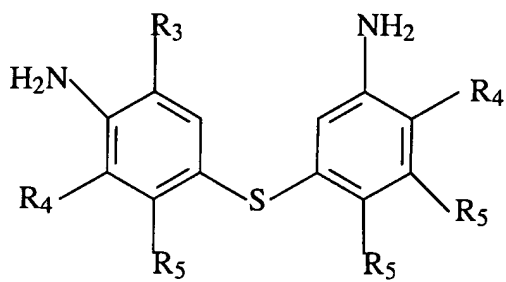
(XXI)



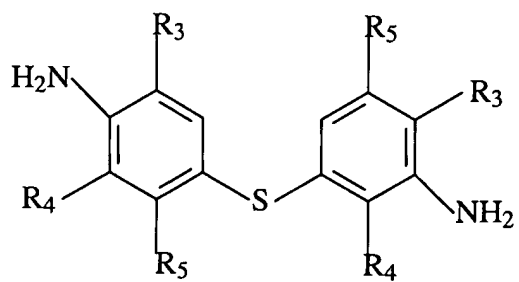
(XXII)



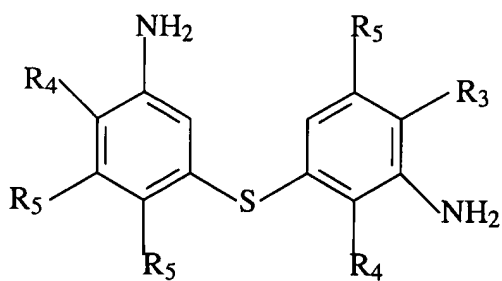
(XXIII)



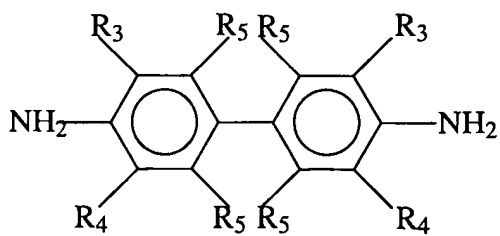
(XXIV)



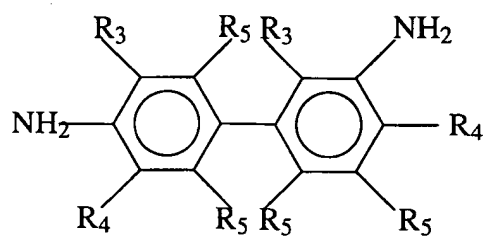
(XXV)



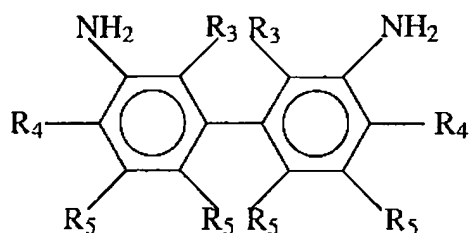
(XXVI)



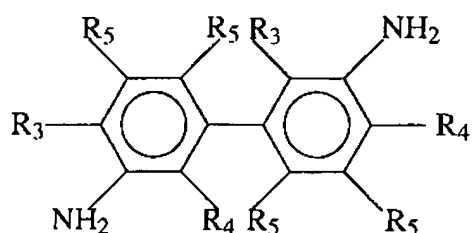
(XXVII)



(XXVIII)

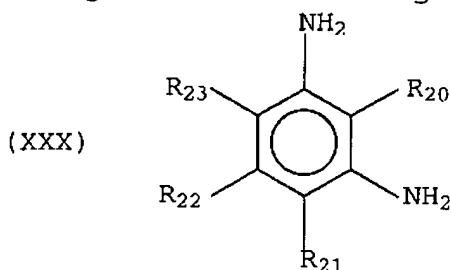


(XXIX)



onde R_3 e R_4 podem, cada qual, representar independentemente alquila C_1 a C_3 , e R_5 pode ser selecionado de hidrogênio e halogênio, tal como, porém não restrito a cloro e bromo. A diamina representada pela fórmula geral XV pode ser descrita geralmente como 4,4'-metileno-bis(dialquilanilina). Exemplos não restritivos adequados de diaminas que podem ser representadas pela fórmula geral XV incluem, porém não se restringem a 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-etil-6-metilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-isopropil-6-metilanilina) e 4,4'-metileno-bis(2,6-dietil-3-cloroanilina).

Numa outra concretização não restritiva, o agente de cura contendo amina pode incluir materiais que podem ser representados pela seguinte estrutura geral (XXX):



onde R_{20} , R_{21} , R_{22} e R_{23} podem ser independentemente selecionados de H, alquila C_1 a C_3 , CH_3-S- , e halogênio, tais como, porém não restritos a cloro ou bromo. Numa concretização não restritiva da presente invenção, o agente de cura contendo amina que pode ser representado

pela fórmula geral XXX pode incluir dietil tolueno diamina (DETDA) onde R_{23} é metila, R_{20} e R_{21} são, cada qual, etila e R_{22} é hidrogênio. Numa outra concretização não restritiva, o agente de cura contendo amina pode
5 incluir 4,4'-metilenodianilina.

O poli(uréia uretano) contendo enxofre da presente invenção pode ser polimerizado utilizando uma variedade de técnicas conhecidas no estado da técnica. Numa concretização não restritiva, onde o poli(uréia uretano)
10 pode ser preparado introduzindo-se juntamente um policianato e um material contendo hidrogênio ativo para formar um pré-polímero de poliuretano e então introduzindo-se o agente de cura contendo amina, o poli(uréia uretano) contendo enxofre pode ser
15 polimerizado degasificando-se o pré-polímero sob vácuo, e degasificando-se o agente de cura contendo amina. Em outra concretização não restritiva, esses materiais podem ser degasificados sob vácuo. O agente de cura contendo amina pode ser misturado com o pré-polímero utilizando
20 uma variedade de métodos e equipamentos, tais como, porém não restritos a um impulsor ou extrusora.

Em outra concretização não restritiva, onde o poli(uréia uretano) contendo enxofre pode ser preparado através de processo em etapa única ("one-pot"), o poli(uréia
25 uretano) contendo enxofre pode ser polimerizado introduzindo-se juntamente o policianato, o material contendo hidrogênio ativo, e o agente de cura contendo amina, e degasificando-se a mistura. Em outra concretização não restritiva, essa mistura pode ser
30 degasificada sob vácuo. Em outra concretização não restritiva, onde uma lente pode ser formada, a mistura degasificada pode ser introduzida num molde e o molde pode ser aquecido utilizando-se uma variedade de técnicas convencionais conhecidas no estado da técnica. O ciclo de
35 cura térmica pode variar dependendo, por exemplo, da reatividade e da razão molar dos reagentes e da presença de catalisador(es). Numa concretização não restritiva, o

ciclo de cura térmica pode incluir aquecer o pré-polímero e a mistura de agente de cura, ou o policianato, o material contendo hidrogênio ativo e a mistura de agente de cura, de temperatura ambiente a 200°C durante um
5 período de 0,5 horas a 72 horas.

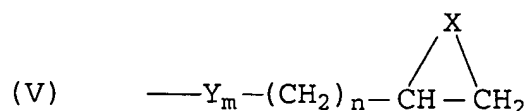
Numa concretização não restritiva, o catalisador formador de uretano pode ser usado na presente invenção para intensificar a reação dos materiais formadores de poliuretano. Catalisadores formadores de uretano
10 apropriados podem variar, por exemplo, os catalisadores formadores de uretano apropriados podem incluir os catalisadores úteis na formação de uretano através da reação dos materiais contendo NCO e OH, e que apresentam baixa tendência de acelerar reações colaterais levando à
15 formação de alofonato e isocianato. Exemplos não restritivos de catalisadores apropriados podem ser selecionados do grupo de bases de Lewis, ácidos de Lewis, e catalisadores de inserção, conforme descrito na Enciclopédia de Química Industrial de Ullmann, 5a.
20 edição, 1992, Volume A21, p.673 a 674. Numa concretização não restritiva, o catalisador pode ser um sal estanoso de um ácido orgânico, tal como, porém não restrito a octoato estanoso, dilaurato de dibutil estanho, diacetato de dibutil estanho, mercaptídeo de dibutil estanho,
25 dimaleato de dibutil estanho, diacetato de dimetil estanho, dilaurato de dimetil estanho, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, e suas misturas. Em concretizações alternativas não restritivas, o catalisador pode ser octoato de zinco, bismuto, ou
30 acetilacetonato férrico.

Outros exemplos não restritivos de catalisadores apropriados podem incluir aminas terciárias, tais como, porém não restritas a trietilamina, triisopropilamina e N,N-dimetilbenzilamina. Aminas terciárias apropriadas são
35 descritas na patente americana No. 5.693.738 na coluna 10, linhas 6-38, cuja descrição foi aqui incorporada por referência.

Numa concretização não restritiva, o catalisador pode ser selecionado de fosfinas, sais de amônio terciário e aminas terciárias, tais como, porém não restritos a trietilamina; triisopropilamina e N,N-dimetilbenzilamina.

5 Exemplos não restritivos adicionais de aminas terciárias apropriadas são descritos na patente americana No. 5.693.738 na coluna 10, linhas 6 a 38, cuja descrição foi aqui incorporada por referência.

10 Numa concretização não restritiva, onde o poli(uréia uretano) contendo enxofre pode ser preparado introduzindo-se juntamente um pré-polímero de poliuretano e um agente de cura contendo amina, o pré-polímero de poliuretano pode ser reagido com pelo menos um material contendo epissulfeto antes de ser introduzido juntamente
15 com um agente de cura contendo amina. Materiais contendo epissulfeto apropriados podem variar, e podem incluir, mas não se restringem a materiais que possuem pelo menos um ou dois ou mais grupos com funcionalidade epissulfeto. Numa concretização não restritiva, o material contendo
20 epissulfeto pode ter duas ou mais porções representadas pela seguinte fórmula geral:



onde X pode ser S ou O; Y pode ser alquila C₁-C₁₀, O ou S; m pode ser um número inteiro de 0 a 2, e n pode ser um número inteiro de 0 a 10. Numa concretização não
25 restritiva, a relação numérica de S é de 50% ou mais, em média, do total de S e O constituindo um anel de três membros.

O material contendo epissulfeto possuindo duas ou mais porções representadas pela fórmula (V) pode ser ligado a
30 um esqueleto acíclico e/ou cíclico. O esqueleto acíclico pode ser ramificado ou não ramificado, e pode conter ligações sulfeto e/ou éter. Numa concretização não restritiva, o material contendo epissulfeto pode ser obtido substituindo-se o oxigênio num material acíclico

contendo anel epoxi, utilizando enxofre, tiouréia, tiocianato, sulfeto de trifenilfosfino ou outros reagentes conhecidos no estado da técnica. Numa outra concretização não restritiva, os materiais contendo epissulfeto do tipo alquilsulfeto podem ser obtidos reagindo-se diversos politióis acíclicos conhecidos com epicloridrina na presença de um álcali para obter um material epoxi do tipo alquilsulfeto; e então substituindo-se o oxigênio no anel epoxi conforme acima descrito.

Em concretizações não restritivas alternativas, o esqueleto cíclico pode incluir os seguintes materiais:

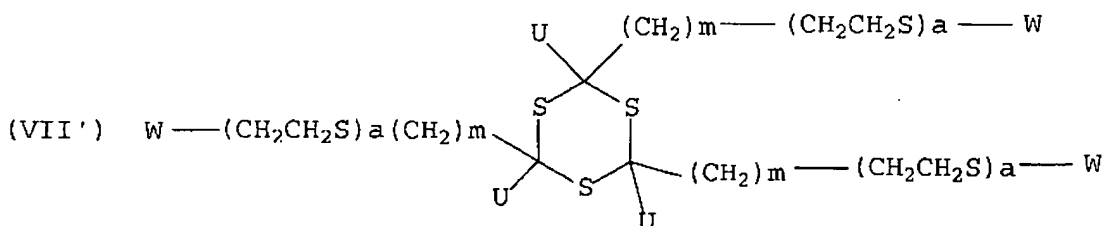
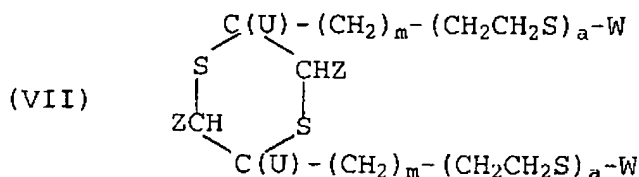
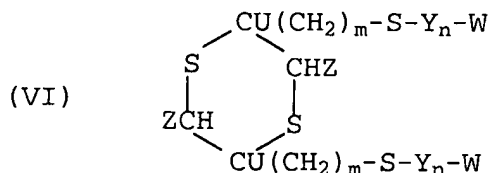
- (a) um material contendo epissulfeto onde o esqueleto cíclico pode ser um esqueleto alicíclico,
- (b) um material contendo epissulfeto onde o esqueleto cíclico pode ser um esqueleto aromático, e
- (c) material contendo epissulfeto onde o esqueleto cíclico pode ser um esqueleto heterocíclico incluindo um átomo de enxofre como heteroátomo.

Em outras concretizações não restritivas, cada um dos materiais acima citados pode conter uma ligação de um sulfeto, um éter, uma sulfona, uma cetona, e/ou um éster. Exemplos não restritivos de materiais contendo epissulfeto tendo um esqueleto alicíclico podem incluir, porém não se restringem a 1,3- e 1,4-bis(β -epitiopropiltio)ciclohexano, 1,3- e 1,4-bis(β -epitiopropiltiometil)ciclohexano, bis[4-(β -epitiopropiltio)ciclohexil]metano, 2,2-bis[4-(β -epitiopropiltio)ciclohexil]propano, bis[4-(β -epitiopropiltio)ciclohexil]sulfeto, diepissulfeto de 4-vinil-1-ciclohexeno, sulfeto de 4-epitioetil-1-ciclohexeno, sulfeto de 4-epoxi-1,2-ciclohexeno, 2,5-bis(β -epitiopropiltio)-1,4-ditiano, e 2,5-bis(β -epitiopropiltioetilmetil)-1,4-ditiano.

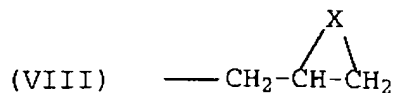
Exemplos não restritivos de materiais contendo epissulfeto tendo um esqueleto aromático podem incluir, porém não se restringem a 1,3- e 1,4-bis(β -

epitiopropiltio)benzeno, 1,3- e 1,4-bis(β-
 epitiopropiltiometil)benzeno, bis[4-(β-
 epitiopropiltio)fenil]metano, 2,2-bis[4-(β-
 epitiopropiltio)fenil]propano, bis[4-(β-
 5 epitiopropiltio)fenil]sulfeto, bis[4-(β-
 epitiopropiltio)fenil]sulfona, e 4,4-bis(β-
 epitiopropiltio)bifenila.

Exemplos não restritivos de materiais contendo
 epissulfeto tendo um esqueleto heterocíclico que inclui o
 10 átomo de enxofre como o heteroátomo, podem incluir, porém
 não se restringem aos materiais representados pelas
 seguintes fórmulas gerais:



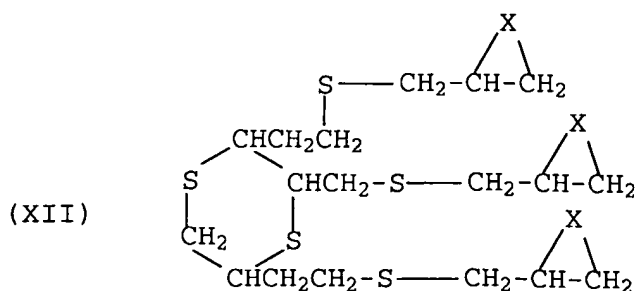
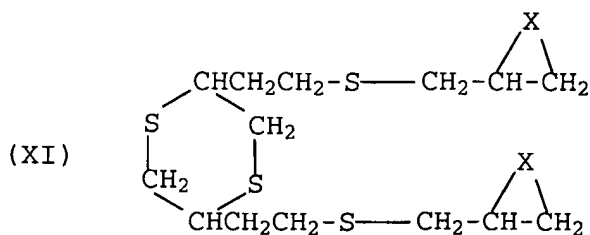
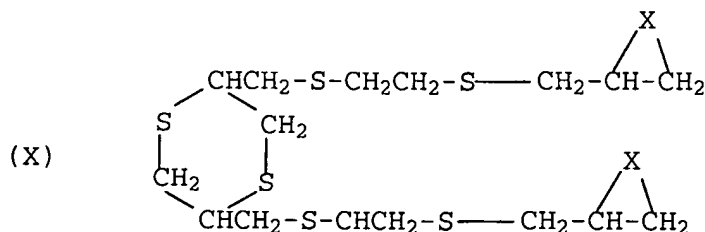
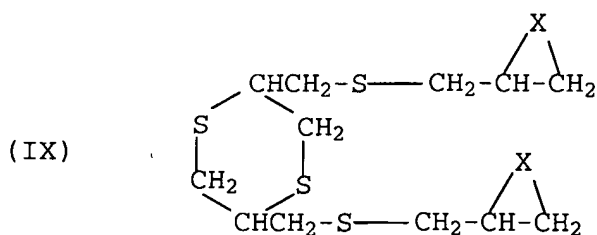
onde m pode ser um número inteiro de 1 a 5; n pode ser um
 número inteiro de 0 a 4; a pode ser um número inteiro de
 15 0 a 5; U pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo
 alquila tendo de 1 a 5 átomos de carbono; Y pode ser -
 (CH₂CH₂S)-; Z pode ser selecionado de um átomo de
 hidrogênio, um grupo alquila tendo de 1 a 5 átomos de
 carbono ou -(CH₂)_mSY_nW; W pode ser um grupo epitiopropila
 20 representado pela seguinte fórmula:



onde X pode ser O ou S.

Exemplos não restritivos adicionais de materiais contendo

- epissulfeto podem incluir, porém não se restringem a 2,5-bis(β -epitiopropiltiometil)-1,4-ditiano; 2,5-bis(β -epitiopropiltioetiltiometil)-1,4-ditiano; 2,5-bis(β -epitiopropiltioetil)-1,4-ditiano; 2,3,5-tri(β -epitiopropiltioetil)-1,4-ditiano; 2,4,6-tris(β -epitiopropilmetil)-1,3,5-tritiano; 2,4,6-tris(β -epitiopropiltioetil)-1,3,5-tritiano; 2,4,6-tris(β -epitiopropiltiometil)-1,3,5-tritiano; 2,4,6-tris(β -epitiopropiltioetiltioetil)-1,3,5-tritiano;



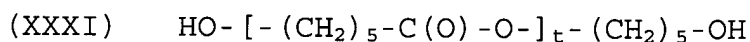
10

onde X pode ser conforme acima definido.

Em concretizações alternativas, não restritivas o

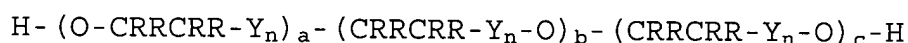
poli(uréia uretano) contendo enxofre da presente invenção pode ter uma relação equivalente de $(-\text{NH}_2 + -\text{OH} + \text{SH})$ para $(\text{NCO} + \text{NCS})$ de pelo menos 0,4:1 ou pelo menos 0,8:1 ou 1,0:1 ou 2:0:1,0 ou menos.

- 5 Em concretizações alternativas não restritivas, o material contendo epissulfeto pode estar presente numa quantidade tal que a relação de epissulfeto para $(\text{NCO} + \text{OH} + \text{SH})$ possa ser de pelo menos 0,01:1 ou 1:1 ou de pelo menos 1,3:1,0 ou 4,0:1,0 ou menos, ou 6,0:1,0 ou menos.
- 10 Numa concretização não restritiva, o pré-polímero de poliuretano pode ser o produto de reação de Desmodur W e um poli(caprolactona)diol tendo a fórmula geral XXXI:



onde t é um número inteiro de 1 a 10.

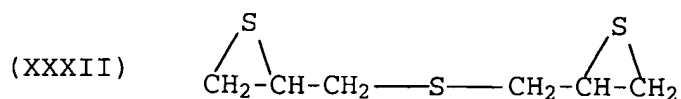
- 15 Numa concretização não restritiva, o poliol contendo poliéter pode compreender polímeros em bloco incluindo blocos de óxido de etileno-óxido de propileno e/ou óxido de etileno-óxido de butileno. Numa concretização não restritiva, o poliol contendo poliéter pode compreender
- 20 um polímero em bloco da seguinte fórmula química:



(XXXI')

- onde R pode representar hidrogênio ou alquila $\text{C}_1 - \text{C}_6$; Y pode representar CH_2 ; n pode ser um número inteiro de 0 a
- 25 6; a, b e c podem, cada qual, ser um número inteiro de 0 a 300, onde a, b e c são selecionados de forma que o peso molecular médio numérico do poliol não ultrapasse 32.000 gramas/mol.

- Numa concretização não restritiva, o pré-polímero de
- 30 poliuretano pode ser reagido com um material contendo epissulfeto da fórmula estrutural XXXII:



- Em concretizações alternativas não restritivas, diversos aditivos conhecidos podem ser incorporados ao poli(uréia uretano) contendo enxofre da presente invenção. Tais
- 35 aditivos podem incluir, porém não se restringem a

estabilizantes de luz, estabilizantes térmicos, antioxidantes, absorventes de luz ultravioleta, agentes de liberação de molde, corantes estáticos (não fotocromicos) pigmentos e aditivos flexibilizantes, tais como, porém não restritos a benzoatos de fenol alcoxilado e dibenzoatos de poli(alquilenol glicol). Exemplos não restritivos de aditivos anti-amarelamento podem incluir 3-metil-2-butenol, organo pirocarbonatos e trifenil fosfito (registro CAS No. 101-02-0). Tais aditivos podem estar presentes numa quantidade tal que o aditivo constitua menos de 10 por cento em peso ou menos de 5 por cento em peso, ou menos de 3 por cento em peso, com base no peso total do pré-polímero. Em concretizações alternativas não restritivas, os aditivos opcionais anteriormente mencionados podem ser misturados com o policianato. Numa outra concretização, os aditivos opcionais podem ser misturados com o material contendo hidrogênio.

Numa concretização não restritiva, o poli(uréia uretano) contendo enxofre resultante da presente invenção, quando pelo menos parcialmente curado, pode ser sólido e essencialmente transparente, de forma que seja adequado para aplicações ópticas e oftálmicas. Em concretizações alternativas não restritivas, o poli(uréia uretano) contendo enxofre pode ter um índice de refração de pelo menos 1,57 ou de pelo menos 1,58 ou de pelo menos 1,60, ou de pelo menos 1,62. Em outras concretizações alternativas não restritivas, o poli(uréia uretano) contendo enxofre pode ter um número Abbe de pelo menos 32, ou de pelo menos 35, ou de pelo menos 38 ou de pelo menos 39, ou de pelo menos 40 ou de pelo menos 44.

Numa concretização não restritiva, o poli(uréia uretano) contendo enxofre quando polimerizado e pelo menos parcialmente curado, pode demonstrar boa resistência ao impacto. A resistência ao impacto pode ser medida utilizando-se uma variedade de métodos convencionais conhecidos pelos habilitados na técnica. Numa

concretização não restritiva, a resistência ao impacto é medida utilizando-se o Teste de Energia de Impacto que consiste em testar uma folha plana de polimerizado com 3mm de espessura, deixando cair diversas esferas de peso crescente de uma distância de 50 polegadas (1,25 metros) sobre o centro da folha. Fica determinado que a folha não passa no teste caso ocorram fraturas na mesma. Conforme aqui utilizado, o termo "fratura" refere-se a uma trinca observada em toda a espessura da folha, dividindo-a em dois ou mais pedaços separados, ou desprendimento de um ou mais pedaços da parte traseira da folha (ou seja, a lateral da folha oposta à lateral de impacto). Na presente concretização, ao utilizar o Teste de Energia de Impacto conforme aqui descrito, a resistência ao impacto pode ser de pelo menos 2,0 joules, ou de pelo menos 4,95 joules.

Além disso, o poli(uréia uretano) contendo enxofre da presente invenção, quando pelo menos parcialmente curado, pode ter baixa densidade. Numa concretização não restritiva, a densidade pode ser maior que 1,0 ou menos que 1,25 gramas/cm³, ou maior que 1,0 a menor que 1,3 gramas/cm³. Numa concretização não restritiva, a densidade é medida utilizando-se um instrumento DensiTECH fabricado pela Tech Pro, Incorporated. Numa outra concretização não restritiva, a densidade é medida de acordo com ASTM D297.

Artigos sólidos que podem ser preparados utilizando-se o poli(uréia uretano) contendo enxofre da presente invenção incluem, porém não se restringem a lentes ópticas, tais como lentes planas e oftálmicas, lentes solares, janelas, transparências automotivas, tais como pára-brisas, luz lateral e luz traseira, transparências para aeronaves.

Numa concretização não restritiva, o polimerizado de poli(uréia uretano) contendo enxofre da presente invenção pode ser usado para preparar artigos fotocrômicos, tais como lentes. Numa outra concretização, o polimerizado pode ser transparente em relação àquela porção do

espectro eletromagnético que ativa a(s) substância(s) fotocrômica(s), ou seja, o comprimento de onda de luz ultravioleta (UV) que produz a forma colorida ou aberta da substância fotocrômica e aquela porção do espectro visível que inclui o comprimento de onda de absorção máxima da substância fotocrômica em sua forma UV ativada, ou seja, a forma aberta.

Uma ampla variedade de substâncias fotocrômicas podem ser usadas na presente invenção. Numa concretização não restritiva, podem ser usados compostos ou substâncias fotocrômicas orgânicas. Em concretizações alternativas não restritivas, a substância fotocrômica pode ser incorporada, como por exemplo, dissolvida, dispersada ou difundida no polimerizado, ou aplicada na forma de revestimento no mesmo.

Numa concretização não restritiva, a substância fotocrômica orgânica pode ter um máximo de absorção ativada na faixa visível superior a 590 nanômetros. Numa outra concretização não restritiva, o máximo de absorção ativada na faixa visível pode ser entre superior a 590 a 700 nanômetros. Esses materiais podem exibir uma cor azul, verde-azulada, ou púrpura-azulada quando expostos à luz ultravioleta num solvente ou matriz apropriada. Exemplos não restritivos de tais substâncias que são úteis na presente invenção incluem, porém não se restringem a espiro(indolino)naftoxazinas e espiro(indolino)benzoxazinas. Essas e outras substâncias fotocrômicas apropriadas são descritas nas patentes americanas 3.562.172; 3.578.602; 4.215.010; 4.342.668; 5.405.958; 4.637.698; 4.931.219; 4.816.584; 4.880.667; 4.818.096.

Em outra concretização não restritiva, as substâncias fotocrômicas orgânicas podem ter pelo menos um máximo de absorção na faixa visível entre 400 e menos de 500 nanômetros. Numa outra concretização não restritiva, a substância pode ter dois máximos de absorção nesta faixa visível. Esses materiais podem exibir uma cor amarelo-

alaranjada quando expostos à luz ultravioleta num solvente ou matriz apropriada. Exemplos não restritivos de tais materiais podem incluir certos cromenos, tais como, porém não restritos a benzopiranos e naftopiranos.

5 Muitos desses cromenos são descritos nas patentes americanas Nos. 3.567.605; 4.826.977; 5.066.818; 4.826.977; 5.066.818; 5.466.398; 5.384.077; 5.238.931 e 5.274.132.

Em outra concretização não restritiva, a substância
10 fotocrômica pode ter um máximo de absorção na faixa visível entre 400 a 500 nanômetros e um máximo de absorção na faixa visível entre 500 e 700 nanômetros. Esses materiais podem exibir cor(es) variando de amarelo/marron a púrpura/cinza quando expostos à luz
15 ultravioleta num solvente ou matriz apropriada. Exemplos não restritivos dessas substâncias podem incluir certos compostos de benzopirano tendo substituintes na posição 2 do anel de pirano e um anel heterocíclico substituído ou não substituído, tal como um anel de benzotieno ou
20 benzofurano fundido com uma porção benzeno do benzopirano. Outros exemplos não restritivos de tais materiais são descritos na patente americana No. 5.429.774.

Numa concretização não restritiva, a substância
25 fotocrômica para uso na presente invenção pode incluir ditizonatos organo-metálicos fotocrômicos, tais como, porém não restritos a arilhidrazidatos (arilazo)-tiofórmicos, tais como, porém não restritos a ditizonatos de mercúrio, que são descritos, por exemplo, na patente
30 americana No. 3.361.706. Fulgidas e fulgimidas, tais como, porém não restritos a fulgidas e fulgimidas 3-furila e 3-tienila que são descritas na patente americana No. 4.931.220 na coluna 20, linha 5 à coluna 21, linha 38, podem ser usadas na presente invenção.

35 As porções relevantes das patentes anteriormente descritas são aqui incorporadas por referência.

Em concretizações alternativas não restritivas, os

artigos fotocrômicos da presente invenção podem incluir uma substância fotocrômica ou uma mistura de mais de uma substância fotocrômica. Em outra concretização alternativa não restritiva, diversas misturas de substâncias fotocrômicas podem ser usadas para obter cores ativadas, tais como cinza ou marrom quase neutro. A quantidade de substância fotocrômica empregada pode variar. Em concretizações alternativas não restritivas, a quantidade de substância fotocrômica e a relação de substâncias (por exemplo, quando são usadas misturas) podem ser tais de forma que o polimerizado ao qual a substância é aplicada ou no qual é incorporada, exiba um cor resultante desejada, como por exemplo, uma cor substancialmente neutra, tais como tons de cinza ou marrom, quando ativado com raio de sol não filtrado, ou seja, tão próximo de uma cor neutra quanto possível, dadas as cores das substâncias fotocrômicas ativadas. Numa concretização não restritiva, a quantidade de substância fotocrômica usada pode depender da intensidade da cor da espécie ativada e da cor final desejada. Em concretizações alternativas não restritivas, a substância fotocrômica pode ser aplicada a ou incorporada ao polimerizado através de vários métodos conhecidos no estado da técnica. Numa concretização não restritiva, a substância fotocrômica pode ser dissolvida ou dispersada no polimerizado. Numa outra concretização não restritiva, a substância fotocrômica pode ser embebida no polimerizado através de métodos conhecidos no estado da técnica. O termo "embebição" ou "embeber" inclui a permeação da substância fotocrômica isoladamente no polimerizado, absorção por transferência assistida por solvente da substância fotocrômica num polímero poroso, transferência na fase vapor e outros mecanismos de transferência. Numa concretização não restritiva, o método de embebição pode incluir revestir o artigo fotocrômico com a substância fotocrômica; aquecer a superfície do artigo fotocrômico; e remover o

revestimento residual da superfície do artigo fotocrômico. Em concretizações não restritivas alternativas, o processo de embebição pode incluir imergir o polimerizado numa solução quente da substância fotocrômica ou através de transferência térmica.

Em concretizações alternativas não restritivas, a substância fotocrômica pode ser uma camada separada entre camadas adjacentes do polimerizado, como por exemplo, uma parte de uma película polimérica; ou a substância fotocrômica pode ser aplicada na forma de um revestimento ou como parte de um revestimento colocado sobre a superfície do polimerizado.

A quantidade de substância fotocrômica ou substância contendo a mesma aplicada a ou incorporada ao polimerizado pode variar. Numa concretização não restritiva, a quantidade pode ser tal de forma a produzir um efeito fotocrômico perceptível a olho nu, quando da ativação. Tal quantidade pode ser descrita em geral como quantidade fotocrômica. Em concretizações alternativas não restritivas, a quantidade utilizada pode depender da intensidade de cor desejada mediante irradiação da mesma e do método usado para incorporar ou aplicar a substância fotocrômica. Em geral, quanto mais substância fotocrômica for aplicada ou incorporada, maior a intensidade de cor. Numa concretização não restritiva, a quantidade de substância fotocrômica incorporada a ou aplicada sobre o polimerizado óptico fotocrômico pode ser de 0,15 a 0,35 miligramas por centímetro quadrado de superfície à qual a substância fotocrômica é incorporada ou aplicada.

Em outra concretização, a substância fotocrômica pode ser adicionada a poli(uréia uretano) contendo enxofre antes de polimerizar e/ou curar por fusão o material. Nesta concretização, a substância fotocrômica usada pode ser selecionada de forma que seja resistente a interações potencialmente adversas, por exemplo, com os grupos isocianato, isotiocianato e amina presentes. Tais interações adversas podem resultar em desativação da

substância fotocrômica, por exemplo, captando-as na forma aberta ou fechada.

Outros exemplos não restritivos de substâncias fotocrômicas apropriadas para uso na presente invenção podem incluir pigmentos fotocrômicos e substâncias fotocrômicas orgânicas encapsuladas em óxidos metálicos, tais como os descritos nas patentes americanas 4.166.043 e 4.367.170; substâncias fotocrômicas orgânicas encapsuladas num polimerizado orgânico, tais como os descritos na patente americana No. 4.931.220.

EXEMPLOS

Nos exemplos a seguir, salvo se especificado de outra forma, o ^1H NMR e ^{13}C NMR foram medidos numa máquina Varian Unity Plus (200 MHz); os Espectros de Massa foram medidos num aparelho Mariner Bio Systems; o índice de refração e o número Abbe foram medidos num Refractômetro Abbe de comprimento de onda múltiplo, modelo DR-M2, fabricado pela ATAGO Co. Ltd.; o índice de refração e o número Abbe de líquidos foram medidos de acordo com ASTM-D1218; o índice de refração e o número Abbe de sólidos foram medidos de acordo com ASTM-D542; a densidade de sólidos foi medida de acordo com ASTM-D792; e a viscosidade foi medida utilizando-se um Viscosímetro Brookfield CAP 2000+.

EXEMPLO 1 - Preparação de Pré-Polímero de Policianato Reativo 1 (RP1)

Num recipiente de reação equipado com um agitador tipo pá de hélice, termômetro, entrada de gás, e funil de adição, 11721 gramas (89,30 equivalentes de NCO) de Desmodur W obtido da Bayer Corporation, 5000 gramas (24,82 equivalentes de OH) de um policaprolactona diol 400 MW (CAPA 2047A, obtido da Solvay), 1195 gramas (3,22 equivalentes de OH) de policaprolactona diol 750 MW (CAPA 2077A obtido da Solvay) e 217,4 gramas (4,78 equivalentes de OH) de trimetilol propano (TMP) obtido da Aldrich foram carregados. Desmodur W foi obtido da Bayer Corporation e representa 4,4'-metilenobis(ciclohexil

isocianato) contendo 20% do isômero trans,trans e 80% dos isômeros cis,cis e cis,trans. Os conteúdos do reator foram agitados a uma taxa de 150 e uma manta de nitrogênio foi aplicada à medida que os conteúdos do reator eram aquecidos até uma temperatura de 120°C, momento em que a mistura de reação começou a exotermar. O calor foi removido e a temperatura subiu até um pico de 140°C durante 30 minutos e então começou a cair. Calor foi aplicado ao reator quando a temperatura atingiu 120°C e foi mantido naquela temperatura durante 4 horas. A mistura de reação foi amostrada e analisada quanto a % NCO, de acordo com o método descrito abaixo na concretização. O resultado analítico mostrou cerca de 13,1% de grupos NCO livres. Antes de despejar o conteúdo do reator, 45,3 g de Irganox 1010 (obtido da Ciba Specialty Chemicals), um estabilizador térmico e 362,7 g de Cyasorb 5411 (obtido da Cytek), um estabilizante de UV foram misturados no pré-polímero.

A concentração de NCO do pré-polímero foi determinada utilizando-se o procedimento titrimétrico de acordo com ASTM-D-2572-91. O método titrimétrico consistiu em adicionar uma amostra de 2g de Componente A a um frasco Erlenmeyer. Essa amostra foi purgada com nitrogênio e diversos glóbulos de vidro (5mm) foram então adicionados. A essa mistura, adicionou-se 20 ml de dibutilamina 1N (em tolueno) com uma pipeta. A mistura foi agitada e tampada. O frasco foi então colocado sobre uma fonte de aquecimento e o frasco aquecido até leve refluxo, mantido por 15 minutos nessa temperatura e então resfriado até temperatura ambiente. Uma peça de Teflon foi colocada entre o batoque e a junção para evitar formação de pressão durante o aquecimento. Durante o ciclo de aquecimento, o conteúdo foi freqüentemente agitado na tentativa de obter solução e reação completas. Foram obtidos valores em branco e determinados através do método de titulação direta de 20 ml de dibutilamina 1N pipetados (DBA) mais 50 ml de metanol com ácido

clorídrico 1N (HCl) utilizando o titulador automático dinâmico Titrino 751. Uma vez calculados os valores médios para as normalidades de HCl e brancos de DBA, os valores foram programados no titulador automático. Após resfriamento da amostra, os conteúdos foram transferidos para um béquer com aproximadamente 50-60 ml de metanol. Uma barra de agitação magnética foi adicionada e a amostra titulada com HCl 1N utilizando o titulador automático Titrino 751 pré-programado. O NCO percentual e IEW (peso equivalente de isocianato) foram calculados automaticamente de acordo com as seguintes fórmulas:

$$\% \text{ NCO} = (\text{mLs branco} - \text{mLs amostra}) \times (\text{Normalidade HCl}) \times (4,2018) / \text{peso amostra, gramas}$$

$$\text{IEW} = (\text{peso amostra, gramas}) \times 1000 / (\text{mLs branco} - \text{mLs amostra}) \times (\text{Normalidade HCl})$$

Os valores de "Normalidade HCl" foi determinado conforme a seguir descrito. A um béquer pré-pesado adicionou-se 0,4 gramas de padrão primário de Na_2CO_3 e o peso foi registrado. A essa mistura adicionou-se 50 ml de água deionizada e o Na_2CO_3 foi dissolvido com agitação magnética. Um titulador automático (ou seja, titulador automático Metrohm GPD Titrino 751 com bureta de 50 ml) equipado com eletrodo de combinação de pH (ou seja eletrodo de vidro de combinação Metrohm No. 6.0222.100) foi usado para titular o padrão primário com o HCl 1N e o volume foi registrado. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes num total de três titulações e a média foi usada como a normalidade de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Normalidade HCl} = \text{peso padrão, gramas} / (\text{mLs HCl}) \times (0,053)$$

EXEMPLO 2 - Preparação de Pré-Polímero de Policianato Reativo 2 (RP2)

Num recipiente de reator contendo manta de nitrogênio, 450 gramas de policaprolactona 400 MW, 109 gramas de policaprolactona 750 MW, 114,4 gramas de trimetilol propano, 3000 gramas de Pluronic L62D e 2698 gramas de Desmodur W, foram misturados à temperatura ambiente para

obter relação equivalente de NCO/OH de 1,86. Desmodur W foi obtido da Bayer Corporation e representa 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato) contendo 20% do isômero trans,trans e 80% dos isômeros cis,cis e cis,trans. Pluronic L62D é um poliéter diol em bloco de óxido de polietileno-óxido de polipropileno e foi obtido da BASF. A mistura de reação foi aquecida até uma temperatura de 65°C, momento em que 30 ppm de catalisador de dilaurato de dibutilestanho, da Aldrich, foram adicionados e o calor removido. A exotermia resultante elevou a temperatura da mistura para 112°C. A reação foi então deixada esfriar até uma temperatura de cerca de 100°C e 131 gramas de absorvente de UV Cyasorb 5411 (obtido da American Cyanamid/Cytek) e 32,66 gramas de Irganox 1010 (obtido da Ciba-Geigy) foram adicionados com 0,98 gramas de solução a um por cento de Exalite Blue 78-13 (obtido da Exciton). A mistura foi agitada por mais duas horas a 100°C e então deixada esfriar até temperatura ambiente. A concentração determinada de isocianato (NCO) do pré-polímero, utilizando o procedimento descrito acima (vide Exemplo 1) foi de 8,7%.

EXEMPLO 3 - Preparação de Pré-polímero de Policianato Reativo 3 - (RP3)

Num recipiente de reator contendo um manta de nitrogênio, 450 gramas de policaprolactona 400 MW, 109 gramas de policaprolactona 750 MW, 114,4 gramas de trimetilol propano, 3000 gramas de Pluronic L62D, e 3500 gramas de Desmodur W, foram misturados à temperatura ambiente para obter relação equivalente de NCO/OH de 3,50. Desmodur W foi obtido da Bayer Corporation e representa 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato) contendo 20% do isômero trans,trans e 80% dos isômeros cis, cis e cis-trans. Pluronic L62D é um poliéter diol em bloco de óxido de polietileno-óxido de polipropileno e foi obtido da BASF. A mistura de reação foi aquecida até uma temperatura de 65°C momento em que 30 ppm de catalisador de dilaurato de dibutilestanho, da Aldrich, foi

adicionado e o calor removido. A exotermia resultante elevou a temperatura da mistura para 112° C. A reação foi então deixada esfriar até uma temperatura de cerca de 100°C, e 131 gramas de absorvente de UV Cyasorb 5411 (obtido da American Cyanamid/Cytek) e 32,66 gramas de Irganox 1010 (obtido da Ciba Geigy) foram adicionados com 0,98 gramas de uma solução de um por cento em peso de Exalite Blue 78-13 (obtido da Exciton). A mistura foi agitada por mais duas horas a 100°C e então deixada esfriar até temperatura ambiente. A concentração de isocianato (NCO) do pré-polímero, determinada utilizando-se o procedimento acima descrito (vide Exemplo 1) foi de 10,8%.

EXEMPLO 4 - Preparação de Pré-polímero de Policianato Reativo 4 (RP4)

Num recipiente de reator contendo uma manta de nitrogênio, 508 gramas de policaprolactona 400 MW, 114,4 gramas de trimetilol propano, 3000 gramas de Pluronic L62D e 4140 gramas de Desmodur W, foram misturados à temperatura ambiente para obter a relação equivalente de NCO/OH de 4,10. Desmodur W foi obtido da Bayer Corporation e representa 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato) contendo 20% do isômero trans,trans e 80% dos isômeros cis,cis e cis,trans. Pluronic L62D é um poliéter diol em bloco de óxido de polietileno-óxido de polipropileno e foi obtido da BASF. A mistura de reação foi aquecida até uma temperatura de 65°C, momento em que 30ppm de catalisador de dilaurato de dibutilestanho, da Aldrich, foi adicionado e o calor removido. A exotermia resultante elevou a temperatura da mistura para 112°C. A reação foi então deixada esfriar até uma temperatura de cerca de 100° C e 150 gramas de absorvente UV Cyasorb 5411 (obtido da American Cyanamid/Cytek) e 37,5 gramas de Irganox 1010 (obtido da Ciba Geigy) foram adicionados com 1,13 gramas de solução de um por cento em peso de Exalite Blue 78-13 (obtido da Exciton). A mistura foi agitada por mais duas horas a 100°C e então deixada esfriar até

temperatura ambiente. A concentração de isocianato (NCO) do pré-polímero, determinada utilizando-se o procedimento descrito acima (vide Exemplo 1) foi de 12,2%.

EXEMPLO 5

5 30,0g de RP1 e 10,0g de sulfeto de bis-epitiopropila (fórmula XXXII) foram misturados através de agitação a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. 4,00g de PTMA, 2,67g de DETDA e 5,94g de MDA foram misturados agitando-se a 50°C até que uma mistura homogênea fosse
10 obtida. Ambas as misturas foram então degasificadas sob vácuo a 50°C. Então, foram misturadas nessa mesma temperatura e homogeneizadas através de leve agitação durante 1-2 minutos. A mistura incolor resultante foi imediatamente carregada entre dois moldes de vidro plano.
15 Os moldes foram aquecidos a 130°C durante 5 horas, produzindo uma folha plástica transparente com índice de refração (e-line), número Abbe, densidade e impacto conforme consta da Tabela 1.

EXEMPLO 6

20 24,0g de RP1 e 20,0g de sulfeto de bis-epitiopropila (fórmula XXXII) foram misturadas agitando-se a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. 2,00g de DMDS, 2,14g de DETDA, 4,75g de MDA e 0,12 g de Irganox 1010 (obtido de Ciba Specialty Chemicals) foram misturados
25 agitando-se a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. Ambas as misturas foram então degasificadas sob vácuo a 50°C. Então, elas foram misturadas a essa temperatura e homogeneizadas através de leve agitação durante 1-2 minutos. A mistura incolor resultante foi
30 imediatamente carregada entre dois moldes de vidro plano. Os moldes foram aquecidos a 130°C durante 5 horas, produzindo uma folha plástica transparente com índice de refração (e-line), número Abbe, densidade e impacto conforme constam da Tabela 1.

35 EXEMPLO 7

30,0g de RP1 e 20,0g de sulfeto de bis-epitiopropila (Fórmula XXXII) foram misturados através de agitação a

50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. 2,40g de PTMA, 5,34g de DETDA e 3,96g de MDA foram misturados agitando-se a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. Ambas as misturas foram então degasificadas sob vácuo a 50°C. Então, elas foram misturadas a essa temperatura e homogeneizadas através de leve agitação durante 1-2 minutos. A mistura incolor resultante foi imediatamente carregada entre dois moldes de vidro plano. Os moldes foram aquecidos a 130°C durante 5 horas, produzindo uma folha plástica transparente com índice de refração (e-line), número Abbe, densidade e resistência ao impacto conforme constam da Tabela 1.

EXEMPLO 8

24,0g de RP1 e 20,0g de sulfeto de bis-epitiopropila (Fórmula XXXII) foram misturados agitando-se a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. 2,85g de DETDA e 3,96g de MDA foram misturados através de agitação a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. Ambas misturas foram então degasificadas sob vácuo a 50°C. Elas foram então misturadas a essa temperatura e homogeneizadas através de leve agitação durante 1-2 minutos. A mistura incolor resultante foi imediatamente carregada entre dois moldes de vidro plano. Os moldes foram aquecidos a 130°C durante 5 horas, produzindo uma folha plástica transparente com índice de refração (e-line), número Abbe, densidade e impacto conforme constam da Tabela 1.

EXEMPLO 9

30,0g de RP3 e 25,0g de sulfeto de bis-epitiopropila (Fórmula XXXII) foram misturados através de agitação a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. 3,75g de DMDS, 2,45g de DETDA e 4,66g de MDA foram misturados através de agitação a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. Ambas as misturas foram então degasificadas sob vácuo a 50°C. Elas foram então misturadas a essa temperatura e homogeneizadas através de leve agitação durante 1-2 minutos. A mistura incolor resultante foi

imediatamente carregada entre dois moldes de vidro plano. Os moldes foram aquecidos a 130°C durante 5 horas, produzindo uma folha plástica transparente com índice de refração (e-line), número Abbe, densidade e impacto conforme constam da Tabela 1.

EXEMPLO 10

30,0g de RP4 e 25,0g de sulfeto de bis-epitiopropila (Fórmula XXXII) foram misturados através de agitação a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. 3,75g de DMDS, 2,71g de DETDA e 5,17g de MDA foram misturados através de agitação a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. Ambas as misturas foram então degasificadas sob vácuo a 50°C. Elas foram então misturadas a essa temperatura e homogeneizadas através de leve agitação durante 1-2 minutos. A mistura incolor resultante foi imediatamente carregada entre dois moldes de vidro plano. Os moldes foram aquecidos a 130°C durante 5 horas, produzindo uma folha plástica transparente com índice de refração (e-line), número Abbe, densidade e impacto conforme constam da Tabela 1.

EXEMPLO 11

30,0g de RP2 e 21,4g de sulfeto de bis-epitiopropila (Fórmula XXXII) foram misturados através de agitação a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. 3,21g de DMDS, 1,92 g de DETDA e 3,67g de MDA foram misturados através de agitação a 50°C até que uma mistura homogênea fosse obtida. Ambas misturas foram então degasificadas sob vácuo a 50°C. Elas foram então misturadas a essa temperatura e homogenizadas através de leve agitação durante 1-2 minutos. A mistura incolor resultante foi imediatamente carregada entre dois moldes de vidro plano. Os moldes foram aquecidos a 130°C durante 5 horas, produzindo uma folha de plástico transparente com índice de refração (e-line), número Abbe, densidade e impacto conforme constam da Tabela 1.

Tabela 1

Experimento #	Índice refração (e-line)	Número Abbe	Densidade (g/cm ³)	Energia de impacto
5	1,58	38	1,195	3,99
6	1,61	36	1,231	2,13
7	1,59	38	1,217	2,47
8	1,60	37	1,222	2,77
9	1,60	38	1,227	>4,95
10	1,59	37	1,211	3,56
11	1,59	38	1,218	>4,95

EXEMPLO 12 - Síntese de Politioéter (PTE) Ditiol (1)

- NaOH (44,15g, 1,01 mol) foi dissolvido em 350 ml de H₂O. A solução foi deixada esfriar até temperatura ambiente e
- 5 500ml de tolueno foram adicionados, seguido de adição de dimercaptoetilsulfeto (135 ml, 159,70g, 1,04 mol). A mistura de reação foi aquecida até uma temperatura de 40°C, agitada e então resfriada até temperatura ambiente.
- 1,1-dicloroacetona (DCA) (50 ml, 66,35g, 0,52 mol) foi
- 10 dissolvido em 250 ml de tolueno e então adicionado gota a gota à mistura de reação enquanto a temperatura era mantida de 20-25°C. Após a adição gota a gota, a mistura de reação foi agitada por mais 20 horas à temperatura ambiente. A fase orgânica foi então separada, lavada com
- 15 2x100ml de H₂O, 1x100ml de salmoura e secada sobre MgSO₄ anidro. O agente de secagem foi filtrado e o tolueno evaporado utilizando-se um Rotoevaporador Buchi. O resíduo turvo foi filtrado em Celite para prover 182g (96% rendimento) de PTE Ditiol (1) na forma de um líquido
- 20 oleoso límpido e incolor.
- Um Espectro de Massa foi conduzido numa amostra de produto utilizando um aparelho Mariner Bio Systems. Os resultados foram os seguintes: ESI-MS: 385 (M + Na). Portanto, o peso molecular foi de 362.
- 25 Um NMR foi conduzido numa amostra de produto utilizando uma máquina Varian Unity Plus. Os resultados foram os seguintes: ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 4,56 (s, 1H), 2,75 (m, 16H), 2,38(s, 3H), 1,75(m, 1,5 H).
- Os grupos SH no produto foram determinados utilizando-se

o procedimento a seguir descrito. Um tamanho de amostra (0,1 mg) do produto foi combinado com 50 ml de tetrahidrofurano/propileno glicol (80/20) e agitado à temperatura ambiente até que a amostra fosse substancialmente dissolvida. Durante a agitação, 25,0 ml de solução de iodo 0,1N (obtida da Aldrich 31, 8898-1) foram adicionados à mistura e então deixados reagir por um período de tempo de 5 a 10 minutos. A essa mistura adicionou-se 2,0ml de HCl concentrado. A mistura foi então potenciometricamente titulada com tiosulfato de sódio 0,1N no modo milivolt (mV). Um valor em branco foi inicialmente obtido titulando-se 25,0 ml de iodo (incluindo 1 ml de ácido clorídrico concentrado) com tiosulfato de sódio da mesma forma como foi conduzida a amostra de produto.

$$\%SH = \frac{MlsBranco - mLAmostra (normalidade Na_2S_2O_3)(3,307)}{\text{peso da amostra, g}}$$

Foram obtidos os seguintes resultados: 13,4% SH

O índice de refração (e-line) e o número Abbe foram medidos utilizando-se um Refratômetro Abbe de comprimento de onda múltiplo Modelo No. DR-M2, fabricado pela ATAGO Co, Limited. de acordo com ASTM 542-00. O índice de refração foi de 1,618 (20°C) e o número Abbe foi de 35.

A amostra de produto foi acetilada através do seguinte procedimento: PTE Ditiol (1) (100 mg, 0,28 mmol) foi dissolvido em 2ml de diclorometano à temperatura ambiente. Anidrido acético (0,058 ml, 0,6 mmol) foi adicionado à mistura de reação, e trietilamina (0,09 ml, 0,67 mmol) e dimetilaminipiridina (1 gota) foram então adicionados. A mistura foi mantida à temperatura ambiente durante 2 horas. A mistura foi então diluída com 20 ml de etil éter, lavada com NaHCO₃ aquoso e secada sobre MgSO₄. O agente de secagem foi filtrado, os voláteis evaporados sob vácuo e o resíduo oleoso purificado através de cromatografia de flasheamento sobre sílica gel (hexano/acetato de etila 8:2 v/v) para prover 103 mg (83% rendimento) de produto diacetilado.

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): 4,65 (s, 1H), 3,12-3,02 (m, 4H), 2,75-2,65 (m, 4H), 2,95-2,78 (m, 8H), 2,38 (s, 3H), 2,35 (s, 6H).

ESI-MS: 385 (M + Na)

5 ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz), 4,56 (s, 1H), 2,75 (m, 16 H), 2,38 (s, 3H), 1,75 (m, 1,5H)

EXEMPLO 13 - Síntese de PTE Ditiol (2)

NaOH (23,4g, 0,58 mol) foi dissolvido em 54 ml de H_2O . A solução foi resfriada até temperatura ambiente e DMDS
 10 (30,8g, 0,20 mol) foi adicionado. Ao agitar a mistura, dicloroacetona (19,0g, 0,15 mol) foi adicionada gota a gota enquanto a temperatura era mantida de 20-25°C. Concluída a adição de dicloroacetona, a mistura foi agitada por mais 2 horas à temperatura ambiente. A
 15 mistura foi acidificada com HCl 10% até um pH<9, e 100 ml de diclorometano foram então adicionados, e a mistura foi agitada. Após separação de fase, a fase orgânica foi lavada com 100 ml de H_2O e secada sobre MgSO_4 anidro. O agente de secagem foi filtrado e o solvente evaporado
 20 utilizando um Rotoevaporador Buchi, que proveu 35 g (90%) de líquido transparente e viscoso com uma viscosidade (73°C) de 38 cP; índice de refração (e-line) de 1,622 (20°C), número Abbe de 36, análise de grupo SH de 8,10%.

EXEMPLO 14 - Síntese de PTE Ditiol 3

25 NaOH (32,0g, 0,80 mol) foi dissolvido em 250 ml de H_2O . A solução foi resfriada até temperatura ambiente e 240 ml de tolueno foram adicionados seguido da adição de DMDS (77,00 g, 0,50 mol). A mistura foi aquecida até uma temperatura de 40°C, agitada e então resfriada sob fluxo
 30 de nitrogênio até atingir temperatura ambiente. DCA (50,8g, 0,40 mol) foi dissolvido em 70 ml de tolueno e adicionado gota a gota à mistura com agitação, enquanto a temperatura era mantida de 20-25°C. Concluída a adição, a mistura foi agitada por mais 16 horas à temperatura
 35 ambiente. A fase orgânica foi separada, lavada com 2x100ml de H_2O , 1x100 ml de salmoura e secada sobre MgSO_4 anidro. O agente de secagem foi filtrado e tolueno

evaporado utilizando um rotoevaporador para dar 89g (90%) de um líquido transparente e viscoso: viscosidade (73°C): 58 cP; índice de refração (e-line): 1,622 (20°C), número Abbe 36; análise de grupo SH: 3,54%.

5 EXEMPLO 15 - Síntese de PTE Ditiol 4

NaOH (96,0g, 2,40 mol) foi dissolvido em 160 ml de H₂O e a solução foi resfriada até temperatura ambiente. DMDS (215,6g, 1,40mol), 1,1-dicloroetano (DCE) (240,0g, 2,40 mol) e brometo de tetrabutílfosfônio (8,14g, 1 mol %) foram misturados e adicionados à mistura acima gota a gota sob fluxo de nitrogênio e vigorosa agitação enquanto a temperatura era mantida a 20-25°C. Concluída a adição, a mistura foi agitada por mais 15 horas à temperatura ambiente. A camada aquosa foi acidificada e extraída para dar 103,0g de DMDS não reagido. A fase orgânica foi lavada com 2x100 ml de H₂O, 1x100 ml de salmoura e secada sobre MgSO₄ anidro. O agente de secagem foi filtrado e o excesso de DCE foi evaporado em rotoevaporador para dar 78g (32%) de líquido transparente: viscosidade (73°C): 15 cP; índice de refração (e-line): 1.625 (20°C), número Abbe 36; análise grupo SH 15,74%.

EXEMPLO 16 - Síntese de PTE Ditiol 5

NaOH (96,0g, 2,40 mol) foi dissolvido em 140 ml de H₂O e a solução foi resfriada até 10°C e carregada num frasco de três bocas equipado com agitador mecânico e entrada e saída para nitrogênio. Então DMDS (215,6g, 1,40 mol) foi carregado e a temperatura mantida a 10°C. A essa mistura, adicionou-se gota a gota a solução de brometo de tetrabutílfosfônio (8,14 g, 1mol %) em DCE (120g, 1,2 mol) sob fluxo de nitrogênio e sob vigorosa agitação. Concluída a adição, a mistura foi agitada por mais 60 horas à temperatura ambiente. Então 300 ml de H₂O e 50 ml de DCE foram adicionados, a mistura foi bem sacudida e após separação de fase, 240 ml de tolueno foram adicionados à camada orgânica; então, a mistura foi lavada com 150 ml de H₂O, 50 ml de HCl 5% e 2x100 ml de H₂O e secada sobre MgSO₄ anidro. O agente de secagem foi

filtrado e o solvente evaporado em rotoevaporador para dar 80 g (32%) de líquido viscoso e transparente: viscosidade (73°C): 56 cP; índice de refração (e-line): 1,635 (20°C), número Abbe 36; análise de grupo SH: 7,95%.

5 EXEMPLO 17: Síntese de Pré-Polímero de Politiouretano 1 (PTUPP)

Desmodur W (62,9g, 0,24 mol) e PTE Ditiol [1] (39,4g, 0,08 mol) foram misturados e degasificados sob vácuo por 2,5 horas à temperatura ambiente. Dilaurato de
10 dibutilestanho (0,01% em peso) foi então adicionado e a mistura foi jateada com nitrogênio e aquecida por 32 horas a 86°C. A análise de grupo SH mostrou consumo completo de grupos SH. O aquecimento foi interrompido. A mistura viscosa resultante tinha uma viscosidade (73°C)
15 600 cP conforme medida num Viscosímetro Brookfield CAP 2000+, índice de refração (e-line): 1.562 (20°C), número Abbe 43; grupos NCO 13,2% (calculado 13,1%). O NCO foi determinado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1 da presente invenção.

20 EXEMPLO 18 - Síntese de PTUPP 2

Desmodur W (19,7g, 0,075 mol) e PTE Ditiol [2] (20,0g, 0,025 mol) foram misturados e degasificados sob vácuo por 2,5 horas à temperatura ambiente. Dicloreto de
25 dibutilestanho (0,01 por cento em peso) foi então adicionado à mistura, e a mistura foi jateada com nitrogênio e aquecida durante 18 horas a uma temperatura de 86°C. A análise de grupo SH mostrou consumo completo de grupos SH. O aquecimento foi interrompido. A mistura viscosa resultante tinha viscosidade (a uma temperatura
30 de 73°C) de 510 cP conforme medida por um Viscosímetro Brookfield CAP 2000+, índice de refração (e-line): 1574 (20°C), número Abbe 42; grupos NCO 10,5% (calculado 10,6%).

EXEMPLO 19 - Síntese de PTUPP 3

35 Desmodur W (31,0g, 0,118 mol) e PTE Ditiol [3] (73,7g, 0,039 mol) foram misturados e degasificados sob vácuo por 2,5 horas à temperatura ambiente. Dicloreto de

dibutylestanho foi então adicionado à mistura, e a mistura foi jateada com nitrogênio e aquecida por 37 horas a uma temperatura de 64°C. A análise de grupo SH mostrou consumo completo de grupos SH. O aquecimento foi interrompido. A mistura viscosa resultante tinha uma viscosidade (a uma temperatura de 73°C) de 415 cP conforme medida utilizando um Viscosímetro Brookfield CAP 2000+, índice de refração (e-line): 1.596 (20°C), número Abbe 39; grupos NCO 6,6% (calculado 6,3%).

10 EXEMPLO 20 - Extensão de Cadeia de Pré-polímero de Politiouretano com Amina Aromática

PTUPP [1] (30g) foi degasificado sob vácuo a uma temperatura de 70°C durante 2 horas. DETDA (7,11g) e PTE Ditiol [1] (1,0g) foram misturados e degasificados sob vácuo a uma temperatura de 70°C durante 2 horas. As duas misturas foram então misturadas à mesma temperatura e carregadas entre placas de vidro pré-aquecidas. O material foi curado num forno pré-aquecido a uma temperatura de 130° C durante 5 horas. O material curado era transparente e tinha um índice de refração (e-line): 1,585 (20°C), número Abbe 39 e densidade 1,174 g/cm³. A densidade foi determinada de acordo com ASTM D792.

EXEMPLO 21

PTUPP 2 (25g) foi degasificado sob vácuo a 65°C durante 3 horas. DETDA (3,88g) e PTE Ditiol 1 (3,83 g) foram misturados e degasificados sob vácuo a 65°C durante 2 horas. Então, as duas misturas foram misturadas à mesma temperatura e carregadas entre placas de vidro pré-aquecidas. O material foi curado num forno pré-aquecido a 130°C durante 10 horas. O material curado é transparente e tem um índice de refração (e-line): 1,599 (20°C), número Abbe 39 e densidade 1,202 g/cm³.

EXEMPLO 22

PTUPP 3 (40g) foi degasificado sob vácuo a 65°C durante 2 horas. DETDA (3,89g) e PTE Ditiol 1 (3,84g) foram misturados e degasificados sob vácuo a 65°C durante 2 horas. Então, as duas misturas foram misturadas à mesma

temperatura e carregadas entre placas de vidro pré-aquecidas. O material foi curado num forno pré-aquecido a 130°C durante 10 horas. O material curado é transparente e tem índice de refração (e-line): 1.609 (20° C), número
5 Abbe 39 e densidade 1,195 g/cm³.

EXEMPLO 23 - Síntese de 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano

Num frasco de três bocas equipado com um agitador magnético e tendo uma manta de nitrogênio na entrada e na
10 saída, foram adicionados 13,27 gramas (0,104 mol) de 1,1-dicloroacetona, 11,23 gramas (0,119 mol) de 1,2-etanoditiol, 20 gramas de MgSO₄ anidro, e 5 gramas de Montmorilonite K-10 (obtido da Aldrich, USA) em 200 ml de tolueno. A mistura foi agitada durante 24 horas à
15 temperatura ambiente. O produto insolúvel foi filtrado e o tolueno evaporado sob vácuo para dar 17,2 gramas (80% rendimento) de um 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano bruto.

O produto bruto foi destilado numa faixa de temperatura
20 de 102 a 112°C a 12 mmHg. ¹H NMR e ¹³C NMR do produto destilado foi medido utilizando uma máquina Varian Unity Plus (200 MHz). Os resultados são os seguintes: ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 5,93 (s, 1H); 3,34 (s, 4H); 2,02 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): 80,57; 40,98; 25,67.

25 EXEMPLO 24 - Síntese de PTE Ditiol 6 (DMDS/VCH, relação molar 1:2

Sulfeto de 2-dimercaptoetila (DMDS) (888,53g, 5,758 moles) foi carregado num frasco de 4 bocas com capacidade para 1 litro equipado com um agitador mecânico,
30 termômetro e dois adaptadores de passagem de gás (um para a entrada e um para a saída). O frasco foi jateado com nitrogênio seco e 4-vinil-1-ciclohexeno (VCH) (311,47g, 2,879 moles) foi adicionado com agitação durante um período de tempo de 2h, 15 min. A temperatura de reação
35 aumentou de temperatura ambiente para 62°C após 1 hora de adição. Após adição do vinilciclohexeno, a temperatura de reação era de 37° C. A mistura de reação foi então

aquecida até uma temperatura de 60°C e cinco porções de 0,25g de iniciador de radical livre Vazo-52 (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrila) obtido da DuPont) foram adicionados. Cada porção foi adicionada após intervalo de uma hora. A mistura de reação foi evacuada a 60° C/4-5mm Hg por uma hora para dar 1,2 kg (rendimento: 100%) de um líquido incolor, com as seguintes propriedades:

Viscosidade 300 cps @ 25°C (Brookfield CAP 2000+, fuso #3, 500 rpm); índice de refração (e-line) = 1,597 (20° C); número Abbe = 39; teor de grupos SH 16,7%.

EXEMPLO 25 - Síntese de PTE Ditiol 7 (DMDS/VCH, razão molar 5:4)

Num jarro de vidro com agitador magnético foram misturados 21.6.8 gramas (0,20 mol) de 4-vinil-1-ciclohexeno (VCH) da Aldrich e 38,6 gramas (0,25 mol) de sulfeto de 2-mercaptoetila (DMDS) da Nisso Maruzen. A mistura tinha uma temperatura de 60° C devido à exotermicidade da reação. A mistura foi colocada em banho de óleo a uma temperatura de 47°C e agitada sob fluxo de nitrogênio durante 40 horas. A mistura foi então resfriada até temperatura ambiente. Um produto oligomérico viscoso e incolor foi obtido, com as seguintes propriedades:

Viscosidade 10860, cps @ 25° C (Brookfield CAP 2000+, fuso #3, 50 rpm); índice de refração (e-line) = 1.604 (20°C); número Abbe = 41; teor de grupos SH 5,1%.

EXEMPLO 26 - Síntese de Polímero Estrela (SP)

Num reator revestido em vidro com capacidade para 7500 lb foram adicionados 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO) (3907,54 lb, 21,43 moles), formiato de etila (705,53 lb, 9,53 moles) e cloreto de zinco anidro (90,45 lb, 0,66 mol). A mistura foi agitada a uma temperatura de 85° C durante 20 horas e então resfriada até uma temperatura de 52° C. Adicionou-se à mistura 96,48 lb de uma solução a 33% de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (0,28 mol) durante 1 hora. A mistura foi então resfriada até uma temperatura de 49° C e filtrada em saco filtro de 200

mícrons para prover um politioéter líquido com as seguintes propriedades:

Viscosidade, 320 cps @ 25° C (Brookfield CAP 2000+, fuso #1, 1000 rpm); n_D^{20} = 1,553; número Abbe = 42; e teor de grupos SH 11,8% (peso equivalente de tiol : 280).

EXEMPLO 27 - Síntese de Aduto 2:1 de DMDS e Dimetacrilato de Etileno Glicol

Sulfeto de dimercapto dietila (42,64 g, 0,276 mol) foi carregado num frasco de 4 bocas com capacidade para 100 ml equipado com um agitador mecânico, termômetro e dois adaptadores para passagem de gás (uma para a entrada e outro para a saída). O frasco foi jateado com nitrogênio seco e carregado sob agitação com 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (0,035 g) obtido da Aldrich. Dimetacrilato de etileno glicol (27,36 g, 0,138 mol) obtido da Sartomer sob o nome comercial SR-206 foi adicionado em solução agitada de ditiol e base por um período de 12 minutos. Devido à exotermia, a temperatura de reação aumentou de temperatura ambiente para 54° C durante a etapa de adição. Concluída a adição de dimetacrilato, a temperatura de reação era de 42° C. A mistura de reação foi aquecida a 63° C por cinco horas e evacuada a 63°C/4-5mm Hg por 30 minutos para dar 70g (rendimento:100%) de um líquido incolor (peso equivalente de tiol: 255), e teor de grupos SH 12,94%.

EXEMPLO 28 - Síntese de Aduto 3:2 de DMDS e Dimetacrilato de Etileno Glicol

Sulfeto de dimercapto dietila (16,20 gramas, 0,105 mol) e dimetacrilato de etileno glicol (13,83 gramas, 0,0698 mol) foram carregados para um jarro de vidro pequeno e misturados utilizando-se um misturador magnético. N,N-dimetilbenzilamina (0,3007 gramas) obtida da Aldrich foi adicionada e a mistura resultante foi agitada e aquecida utilizando um banho de óleo a 75°C durante 52 horas. Um líquido de incolor a levemente amarelo foi obtido, com um peso equivalente de tiol de 314, uma viscosidade de 1434 cps a 25° C (Brookfield CAP 2000+, fuso #1, 100 rpm) e um

teor de grupo SH de 10,53% em peso.

Exemplo 29 - Síntese de Aduto 3:2 de DMDS e Dimetacrilato de 2,2'-tiodietanotiol

Sulfeto de dimercapto dietila (13,30 gramas, 0,0864 mol)
 5 e dimetacrilato de 2,2'-tiodietanotiol (16,70 gramas, 0,0576 mol) obtido de Nippon Shokubai sob o nome comercial S2EG foram carregados para uma jarra de vidro pequena e misturados, utilizando-se um agitador magnético. N,N-dimetilbenzilamina (0,0154 gramas) obtida
 10 da Aldrich foi adicionado, e a mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente (21-25°C) durante 75 horas. Um líquido de incolor a levemente amarelo foi obtido, com um peso equivalente de tiol de 488, uma viscosidade de 1470 cps a 25°C (Brookfield CAP 2000+,
 15 fuso #1, 100 rpm); índice de refração $n_D^{20} = 1.6100$, número Abbe 36 e um teor de grupo SH de 6,76% em peso.

EXEMPLO 30 - Síntese de Aduto 4:3 de DMDS e Metacrilato de Alila

Metacrilato de alila (37,8g, 0,3 mols) e sulfeto de
 20 dimercapto dietila (61,6g, 0,4 mols) foram misturados à temperatura ambiente. Três gotas de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno foram adicionados mediante agitação. A temperatura da mistura aumentou para 83°C a partir da exotermicidade da reação. A mistura foi
 25 colocada num banho de óleo a 65°C e foi agitada a essa temperatura durante 21 horas. Irgacure 812 (0,08 g) obtido da Ciba foi adicionado e a mistura irradiada com luz UV por 1 minuto. A fonte de luz UV usada foi a lâmpada UV de 300 watts FUSION SYSTEMS, com um Bulbo-D e
 30 que foi posicionada a uma distância de 10 cm acima da amostra. A amostra foi passada por debaixo da fonte de luz UV numa taxa linear de 30,5cm / minuto utilizando um sistema de cinta transportadora modelo No. C636R, da LESCO, Inc. Uma única passagem sob a fonte de luz UV,
 35 conforme descrito, conferiu 16 Joules/cm² de energia UV (UVA) à amostra. Uma análise de titulação de SH conduzida 10 minutos após a irradiação UV mostrou um teor de grupo

SH de 6,4% em peso, e um peso equivalente de SH de 515. A viscosidade desse produto foi de 215 cps a 73°C (Brookfield CAP 2000+), índice de refração $n_D = 1.5825$ e número Abbe 40.

5 EXEMPLO 31 - Síntese de PTUPP 4

Diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano (Desmodur W) da Bayer (20,96g, 0,08 mol), diisocianato de isoforona (IPDI) da Bayer (35,52 g, 0,16 mol) e PTE Ditiol 6 (32,0g, 0,08 mol) foram misturados e degasificados sob
10 vácuo durante 2,5 horas à temperatura ambiente. Dilaurato de dibutilestanho (0,01%) obtido da Aldrich foi então adicionado à mistura e a mistura foi jateada com nitrogênio e aquecida durante 16 horas a uma temperatura de 90°C. A análise de grupo SH mostrou consumo completo
15 de grupos SH. O aquecimento terminou. A mistura viscosa e incolor resultante tinha uma viscosidade (73°C) de 1800 cP, índice de refração (e-line): 1,555 (20°C), número Abbe 44; e grupos NCO 14,02%.

EXEMPLO 32 - Extensão de Cadeia de PTUPP 4

20 PTUPP 4 (30g) foi degasificado sob vácuo a uma temperatura de 60°C durante duas horas. DETDA (7,57g) e PTE Ditiol 6 (2,02g) foram misturados e degasificados sob vácuo a uma temperatura de 60°C durante 2 horas. Então, as duas misturas foram misturadas à mesma temperatura e
25 carregadas entre placas de vidro pré-aquecidas. O material foi curado num forno pré-aquecido a uma temperatura de 130°C por cinco horas. O material curado era incolor e tinha um índice de refração (e-line): 1.574 (20°C) e número Abbe 40.

30 EXEMPLO 33 - Síntese de PTUPP 5

Diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano (Desmodur W) da Bayer 99,00g, 0,378 mol), PTE Ditiol 6 (47,00g, 0,118) e Polímero Estrela (Exemplo 6) (4,06g, 0,0085 mol) foram misturados e degasificados sob vácuo durante 2,5 horas à
35 temperatura ambiente. Então dilaurato de dibutilestanho (Aldrich) foi adicionado (0,01%) e a mistura foi jateada com nitrogênio e aquecida durante 16 horas a 90°C. A

análise de grupo SH mostrou consumo completo de grupos SH. O aquecimento foi interrompido. A mistura viscosa e incolor resultante tinha uma viscosidade (37°C) 1820 cP, índice de refração (e-line): 1553 (20°C), número Abbe 46; e grupos NCO 13,65%.

EXEMPLO 34 - Extensão de Cadeia de PTUPP 5

PTUPP 5 (30g) foi degasificado sob vácuo a uma temperatura de 60°C durante duas horas. DETDA (6,94g) e DMDS (1,13g) foram misturados e degasificados sob vácuo a uma temperatura de 60°C durante duas horas. DETDA (6,94g) e DMDS (1,13g) foram misturados e degasificados sob vácuo a uma temperatura de 60°C durante duas horas. As duas misturas foram então misturadas à mesma temperatura e carregadas entre placas de vidro pré-aquecidas. O material foi curado num forno pré-aquecido a uma temperatura de 130°C por cinco horas. O material curado era incolor e tinha um índice de refração (e-line): 1.575 (20° C) e número Abbe 41.

EXEMPLO 35 - Síntese em etapa única de material de poliotiouréia/uretano

Diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano (Desmodur W) da Bayer (42,00 g, 0,16 mol) foi degasificado sob vácuo à temperatura ambiente durante duas horas. PTE Ditiol 6 (32,00g, 0,08 mol), DETDA (11,40g, 0,064 mol) e DMDS (2,46g, 0,016 mol) foram misturados e degasificados sob vácuo à temperatura ambiente durante duas horas. As duas misturas foram então misturadas à mesma temperatura e carregadas entre placas de vidro pré-aquecidas. O material foi curado num forno pré-aquecido a uma temperatura de 130°C durante 24 horas. O material curado era incolor. Os resultados foram os seguintes: índice de refração (e-line) 1.582 (20° C) e número Abbe 40.

A invenção foi descrita com referência a concretizações não restritivas. Modificações e alterações óbvias podem ocorrer a outros mediante leitura e compreensão da descrição detalhada. Pretende-se que a invenção seja interpretada como incluindo todas tais modificações e

alterações incluídas no escopo das reivindicações em anexo ou de seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Poli(uréia uretano) contendo enxofre, caracterizado pelo fato de ser adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma
5 densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.
2. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dito número Abbe ser de pelo menos 35.
- 10 3. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dito número Abbe ser de 32 a 46.
4. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dito índice de refração ser de
15 pelo menos 1,60.
5. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dita densidade ser inferior a 1,25 gramas/cm³.
6. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dita densidade ser de 1,15 a
20 menos de 1,3 gramas/cm³.
7. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma resistência ao impacto de pelo menos 2 joules utilizando
25 o Teste de Energia de Impacto.
8. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser preparado através da reação de:
- (a) um pré-polímero de poliuretano contendo enxofre; e
30 (b) um agente de cura contendo amina.
9. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o pré-polímero de poliuretano contendo enxofre compreender a reação de:
- (a) um policianato contendo enxofre; e
35 (b) um material contendo hidrogênio ativo.
10. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o policianato contendo enxofre

compreender um poliisotiocianato.

11. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o policianato contendo enxofre compreender uma mistura de poliisotiocianato e de um
5 poliisocianato.

12. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o material contendo hidrogênio ativo compreender poliol.

13. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9,
10 caracterizado pelo fato de o material contendo hidrogênio ativo compreender politiol.

14. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o material contendo hidrogênio ativo compreender uma mistura de um poliol e de um
15 politiol.

15. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o material contendo hidrogênio ativo ser um polissulfeto com funcionalidade hidroxila.

16. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação
20 15, caracterizado pelo fato de dito polissulfeto com funcionalidade hidroxila compreender ainda funcionalidade SH.

17. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação
25 14, caracterizado pelo fato de dito poliol ser selecionado de poliéster polióis, policaprolactona polióis, poliéter polióis, policarbonato polióis, e suas misturas.

18. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de dito material contendo
30 hidrogênio ativo ter um peso molecular médio numérico de 200 gramas/mol a 32.000 gramas/mol, conforme determinado por GPC.

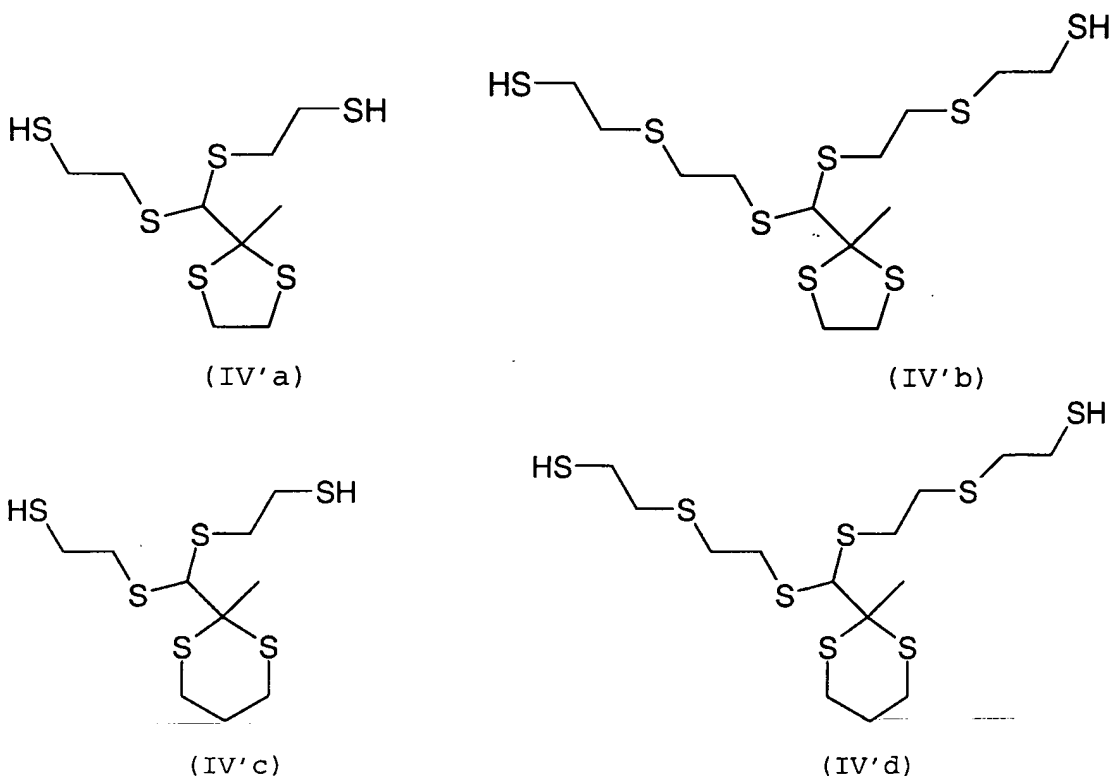
19. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação
35 18, caracterizado pelo fato de dito material contendo hidrogênio ativo ter um peso molecular médio numérico de cerca de 2.000 a 15.000 gramas/mol, conforme determinado por GPC.

20. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de dito pré-polímero ter uma relação equivalente de tiocianato para hidroxila de 2,0 a menos de 5,5.
- 5 21. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de dito poliol compreender um poliéter poliol.
22. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de dito poliéter poliol ser
- 10 representado pela seguinte fórmula estrutural:

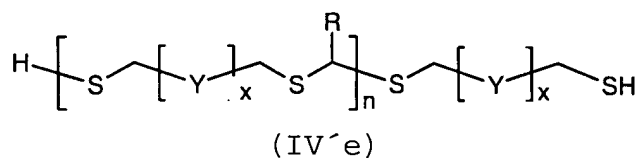
$$H-(O-CRRCRR-Y_n)_a-(CRRCRR-Y_n-O)_b-(CRRCRR-Y_n-O)_c-H$$
 onde R pode representar hidrogênio ou alquila C_1-C_6 ; Y pode representar CH_2 ; n pode ser um número inteiro de 0 a 6; a, b, e c podem, cada qual, ser um número inteiro de 0
- 15 a 300, onde a, b e c são selecionados de forma tal que o peso molecular médio numérico do poliol não ultrapasse 32.000 gramas/mol, conforme determinado por GPC.
23. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o policianato contendo enxofre
- 20 e dito material contendo hidrogênio ativo estarem presentes numa quantidade tal que a razão molar equivalente de $(NCO + NCS)$ para $(SH + OH)$ seja inferior a 5,5 a 1,0.
24. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 9, 25 caracterizado pelo fato de dito policianato contendo enxofre e dito material contendo hidrogênio ativo estarem presentes numa quantidade tal que a razão molar equivalente de $(NCO + NCS)$ para $(SH + OH + NR)$, onde R é hidrogênio ou alquila, seja inferior a 5,5 a 1,0.
- 30 25. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o pré-polímero de poliuretano contendo enxofre compreender a reação de:
- (a) um poliisocianato; e
- (b) um material de hidrogênio ativo contendo enxofre.
- 35 26. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ser selecionado de poliisocianatos alifáticos,

poliisocianatos cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos, e suas misturas.

27. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de dito poliisocianato ser
5 selecionado de diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, dímeros cíclicos e trímeros cíclicos dos mesmos, e suas misturas.
28. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de dito poliisocianato ser
10 selecionado de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato) e misturas isoméricas do mesmo.
29. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de dito poliisocianato ser
15 selecionado de isômero trans, trans de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato).
30. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de dito poliisocianato ser
selecionado de 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil ciclohexil-isocianato; diisocianato de meta-
20 tetrametilxileno (1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benzeno e suas misturas.
31. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de o material de hidrogênio ativo contendo enxofre ser um material contendo SH.
- 25 32. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de o material contendo SH ser um politiol.
33. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de dito politiol ser
30 selecionado de politióis alifáticos, politióis cicloalifáticos, politióis aromáticos, politióis poliméricos, politióis contendo ligações éter, politióis contendo uma ou mais ligações sulfeto.
34. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de o politiol compreender
35 pelo menos um material representado pelas seguintes fórmulas estruturais:

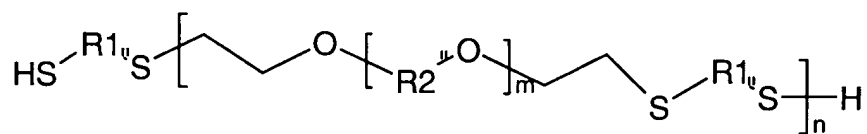


35. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de o politiol compreender pelo menos um material representado pela seguinte fórmula estrutural:

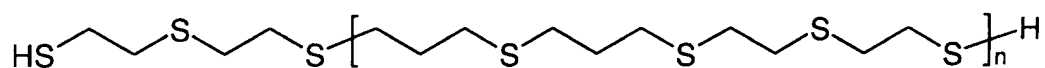


5 onde R pode representar CH₃, CH₃CO, alquila C₁ a C₁₀, cicloalquila, aril alquila, ou alquila-CO; Y pode representar alquila C₁ a C₁₀, cicloalquila, arila C₆ a C₁₄, (CH₂)_p(S)_m(CH₂)_q, (CH₂)_p(Se)_m(CH₂)_q, (CH₂)_p(Te)_m(CH₂)_q, onde m
10 pode ser um número inteiro de 1 a 5 e p e q podem, cada qual, ser um número inteiro de 1 a 10; n pode ser um número inteiro de 1 a 30; e x pode ser um número inteiro de 0 a 10.

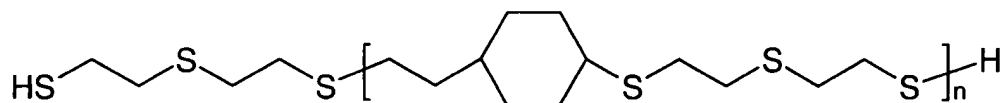
36. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 15 32, caracterizado pelo fato de o politiol compreender pelo menos um material representado pelas seguintes fórmulas estruturais:



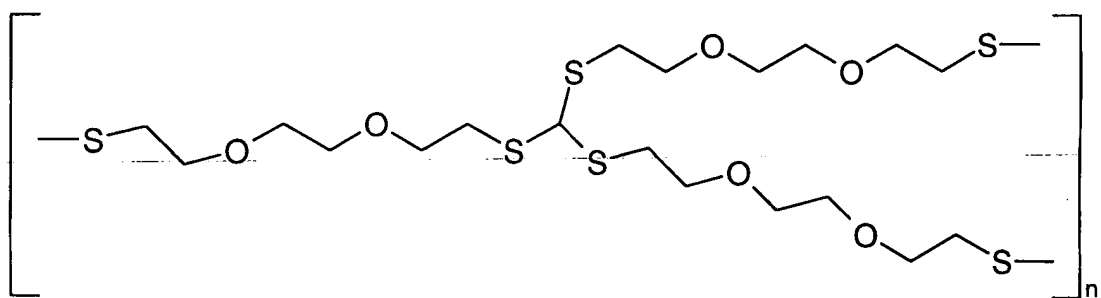
(IV'f)



(IV'g)

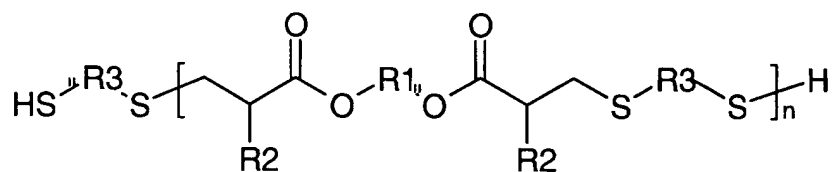
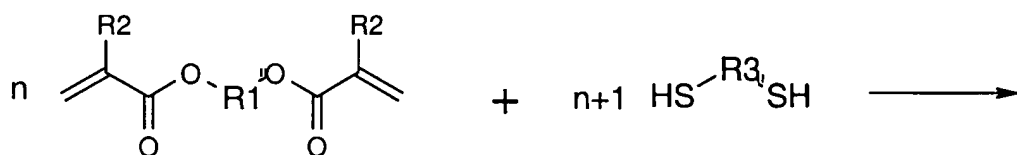


(IV'h)

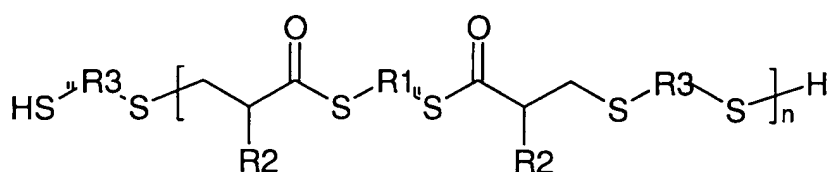
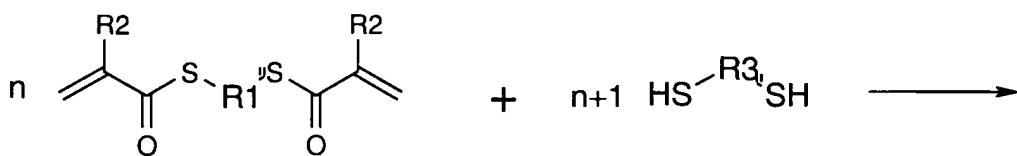


(IV'i)

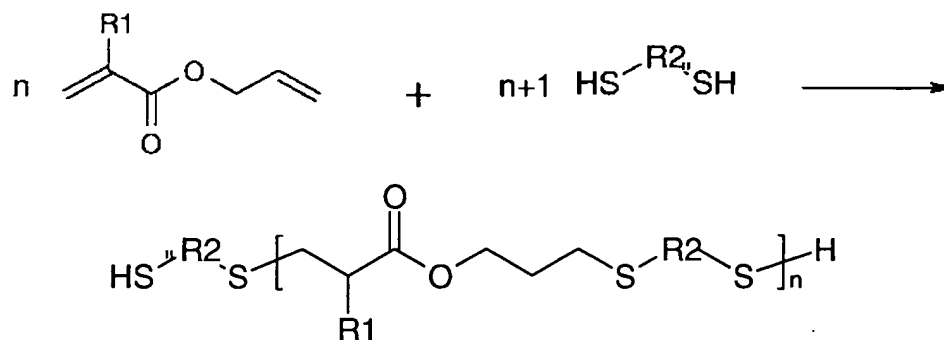
5



(IV'j)



(IV'k) e



(IV'I)

onde n é um número inteiro de 1 a 20; R₁ é grupo n-alquilenos C₂ a C₆, grupo alquilenos ramificados C₃ a C₆, tendo um ou mais grupos pendentes selecionados de grupos hidroxila, grupos alquila, grupos alcoxi, ou cicloalquilenos C₆ a C₈; R₂ é n-alquilenos C₂ a C₆, alquilenos ramificados C₂ a C₆, cicloalquilenos C₆ a C₈ ou grupo alquilcicloalquilenos C₆ a C₁₀ ou --[(CH₂ --)_p --O--]_q --(--CH₂ --)_r --, e m é um número racional de 0 a 10, p é independentemente um número inteiro de 2 a 6, q é independentemente um número inteiro de 1 a 5, e r é independentemente um número inteiro de 2 a 10.

37. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de o material contendo SH compreender uma mistura de politiol ou poliol isento de enxofre.

38. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de o material de hidrogênio ativo contendo enxofre ser um polissulfeto com funcionalidade hidroxila.

39. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de dito polissulfeto com funcionalidade hidroxila compreender ainda funcionalidade SH.

40. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina compreender compostos contendo amina e enxofre.

41. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de dito material de hidrogênio ativo contendo enxofre compreender pelo menos

um material selecionado de politiol e de oligômero de politiol.

42. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de dito material de hidrogênio ativo contendo enxofre compreender ainda poliol.

43. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser preparado através da reação de:

- (a) um policianato contendo enxofre;
- (b) um material contendo hidrogênio ativo; e
- (c) um agente de cura contendo amina.

44. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de o policianato contendo enxofre compreender um poliisotiocianato.

45. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de o policianato contendo enxofre compreender uma mistura de poliisotiocianato e um poliisocianato.

46. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de o material contendo hidrogênio ativo compreender poliol.

47. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de o material contendo hidrogênio ativo compreender politiol.

48. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de o material contendo hidrogênio ativo compreender uma mistura de um poliol e de um politiol.

49. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 46, caracterizado pelo fato de dito poliol isento de enxofre ser selecionado de poliéster polióis, policaprolactona polióis, poliéter polióis, policarbonato polióis, e suas misturas.

50. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 46, caracterizado pelo fato de dito material contendo hidrogênio ativo ter um peso molecular médio numérico de

200 a 32.000 gramas/mol, conforme determinado por GPC.

51. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 49, caracterizado pelo fato de dito poliéter poliol ser representado pela seguinte fórmula estrutural:



onde R pode representar hidrogênio ou alquila C_1-C_6 ; Y pode representar CH_2 ; n pode ser um número inteiro de 0 a 6; a, b, e c podem, cada qual, ser um número inteiro de 0 a 300, onde a, b e c são selecionados de forma tal que o
10 peso molecular médio numérico do poliol não ultrapasse 32.000 gramas/mol, conforme determinado por GPC.

52. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser preparado através da reação de:

- 15 (a) um poliisocianato;
(b) um material de hidrogênio ativo contendo enxofre; e
(c) um agente de cura contendo amina.

53. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de dito agente de cura
20 contendo amina ser um agente de cura contendo amina contendo enxofre, conforme definido na reivindicação 40.

54. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ser selecionado de poliisocianatos alifáticos,
25 poliisocianatos cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos, e suas misturas.

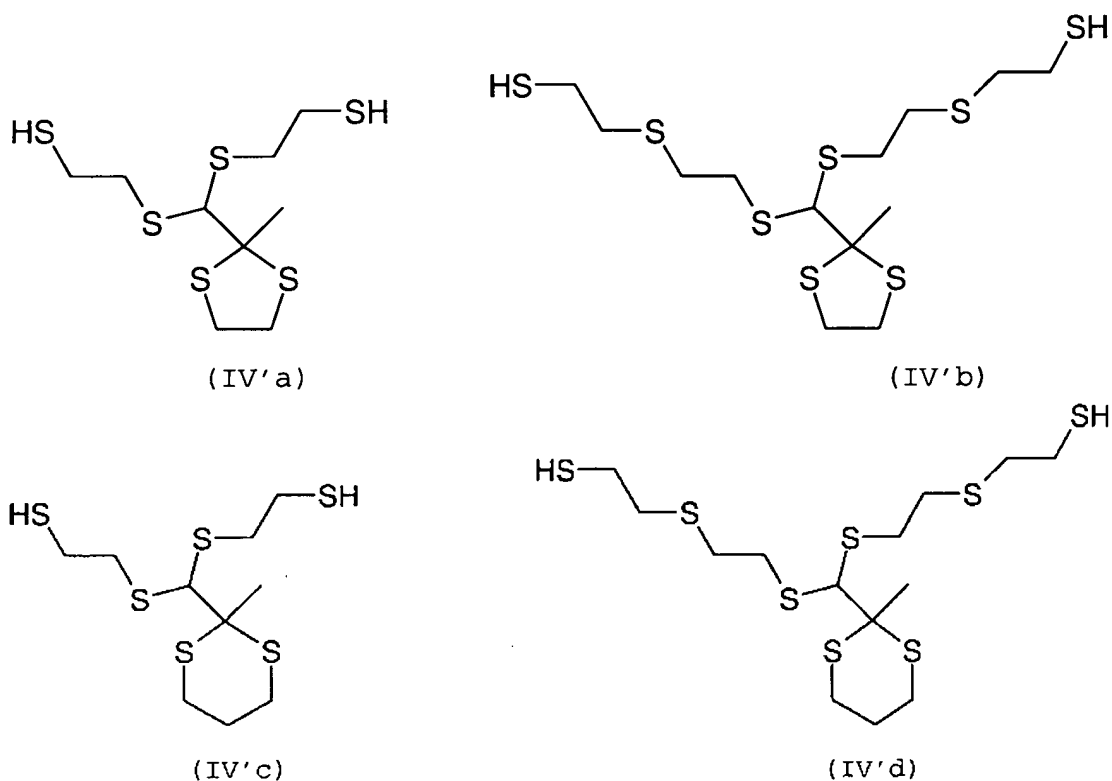
55. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de dito poliisocianato ser selecionado de diisocianatos alifáticos, diisocianatos
30 cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, dímeros cíclicos e trímeros cíclicos dos mesmos, e suas misturas.

56. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de o material de hidrogênio ativo contendo enxofre ser um material contendo SH.

35 57. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo fato de o material contendo SH ser um politiol.

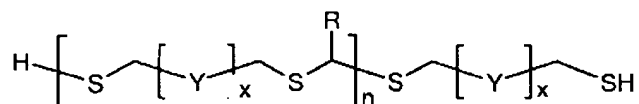
58. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 46, caracterizado pelo fato de dito politiol ser selecionado de politióis alifáticos, politióis cicloalifáticos, politióis aromáticos, politióis poliméricos, politióis contendo ligações éter, politióis contendo uma ou mais ligações sulfeto.

59. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de o politiol compreender pelo menos um dos seguintes materiais:



10

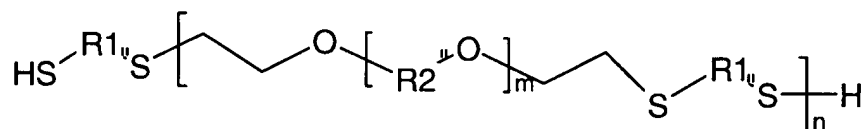
60. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de o politiol compreender pelo menos um material representado pela seguinte fórmula estrutural:



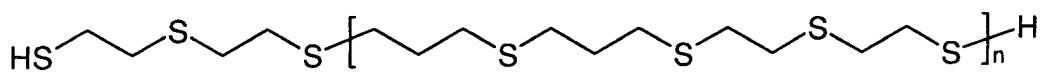
15 onde R pode representar CH₃, CH₃CO, alquila C₁ a C₁₀, cicloalquila, aril alquila, ou alquila-CO; Y pode representar alquila C₁ a C₁₀, cicloalquila, arila C₆ a C₁₄, (CH₂)_p(S)_m(CH₂)_q, (CH₂)_p(Se)_m(CH₂)_q, (CH₂)_p(Te)_m(CH₂)_q, onde m

pode ser um número inteiro de 1 a 5 e p e q podem, cada qual, ser um número inteiro de 1 a 10; n pode ser um número inteiro de 1 a 20; e x pode ser um número inteiro de 0 a 10.

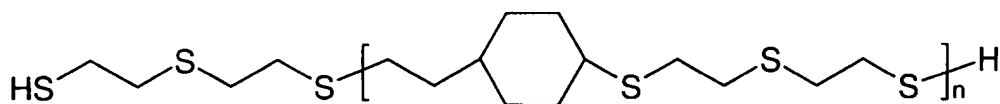
- 5 61. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de o politiol compreender pelo menos um dos seguintes materiais:
fórmulas estruturais:



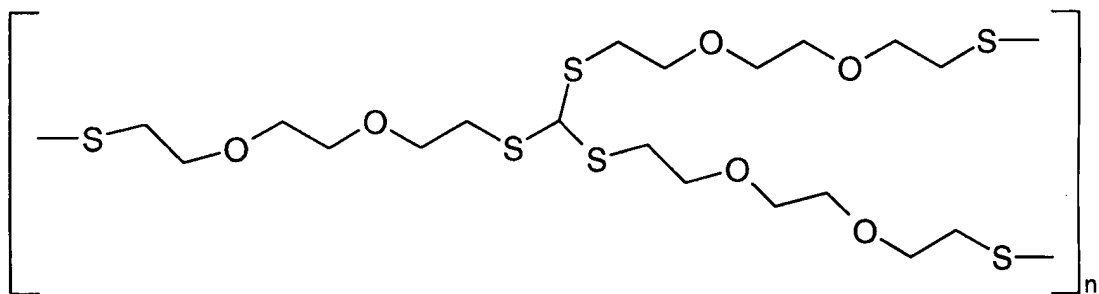
(IV'f)



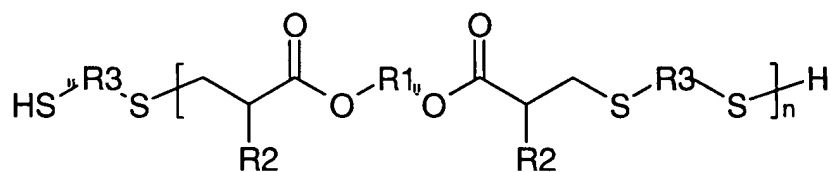
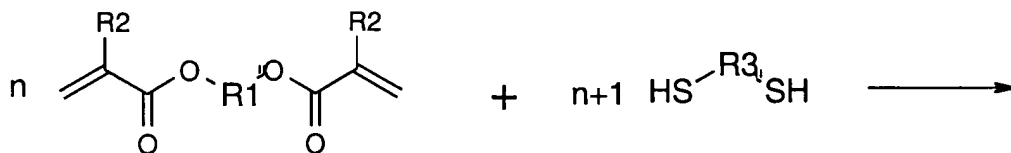
(IV'g)



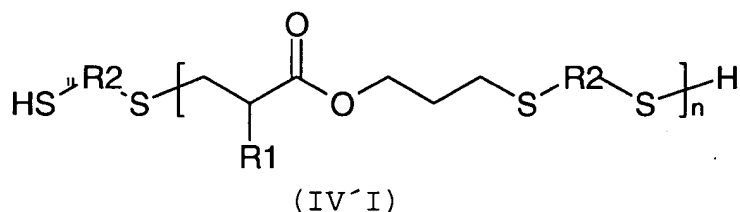
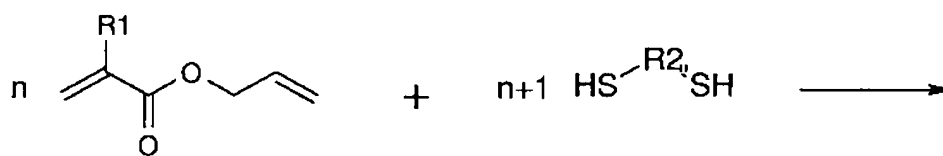
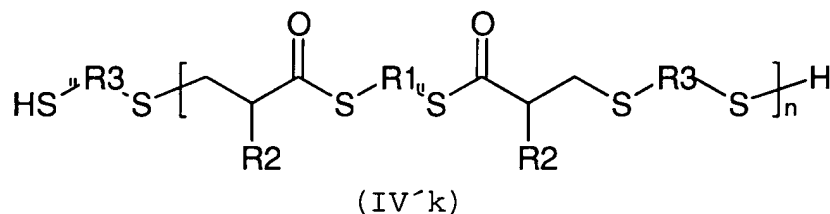
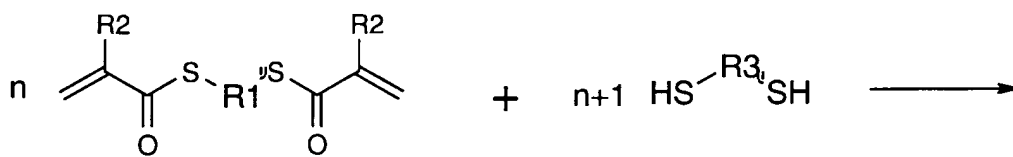
(IV'h)



(IV'i)



(IV'j)



onde n é um número inteiro de 1 a 20; R₁ é grupo n-alquilenos C₂ a C₆, grupo alquilenos ramificados C₃ a C₆, tendo um ou mais grupos pendentes selecionados de grupos hidroxila, grupos alquila, grupos alcoxi, ou cicloalquilenos C₆ a C₈; R₂ é n-alquilenos C₂ a C₆, alquilenos ramificados C₂ a C₆, cicloalquilenos C₆ a C₈ ou grupo alquilcicloalquilenos C₆ a C₁₀ ou --[(CH₂--)_p--O--]_p--(--CH₂--)_r--, e m é um número racional de 0 a 10, p é independentemente um número inteiro de 2 a 6, q é independentemente um número inteiro de 1 a 5, e r é independentemente um número inteiro de 2 a 10.

62. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo fato de o material contendo SH compreender uma mistura de politiol e de poliálcool isento de enxofre.

63. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de o material de hidrogênio ativo contendo enxofre ser um polissulfeto com funcionalidade hidroxila.

64. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação

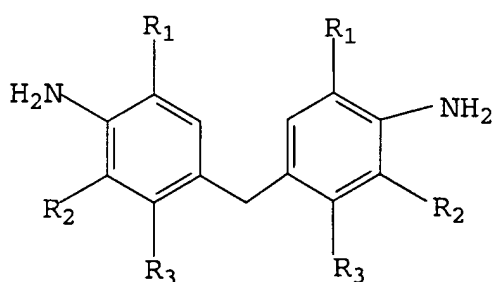
63, caracterizado pelo fato de dito polissulfeto com funcionalidade hidroxila compreender ainda funcionalidade SH.

65. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina ser uma mistura de composto contendo amina e pelo menos um material selecionado de politiol, poliol e oligômero de politiol.

66. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina ser uma poliamina tendo pelo menos dois grupos funcionais, independentemente selecionados de amina primária ($-\text{NH}_2$), amina secundária ($-\text{NH}-$), e suas combinações.

67. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 66, caracterizado pelo fato de dita poliamina ser selecionada de poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas, e suas misturas.

68. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 66, caracterizado pelo fato de dita poliamina ser representada pela seguinte fórmula estrutural e suas misturas:



onde R_1 e R_2 são, cada qual, independentemente selecionados de grupos metila, etila, propila, e isopropila, e R_3 é selecionado de hidrogênio e cloro.

69. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina ser 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina).

70. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina ser selecionado de 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno;

2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno e suas misturas.

71. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina ter uma relação equivalente de NCO/NH₂ de 1,0
5 NCO/0,60 NH₂ para 1,0 NCO/1,20 NH₂.

72. Poli(uréia uretano) contendo enxofre, caracterizado pelo fato de ser adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³,
10 quando pelo menos parcialmente curado, que é preparado através da reação de:

(a) um pré-polímero de poliuretano; e
(b) um agente de cura contendo amina,
onde pelo menos um de (a) e (b) é um material contendo
15 enxofre.

73. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 72, caracterizado pelo fato de dito pré-polímero de poliuretano compreender a reação de:

(a) policianato; e
20 (b) material contendo hidrogênio ativo.

74. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 73, caracterizado pelo fato de dito policianato ser selecionado de poliisocianato, poliisotiocianato, e suas misturas.

25 75. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 73, caracterizado pelo fato de dito material de hidrogênio ativo ser selecionado de polióis, politióis, e suas misturas.

76. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação
30 72, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina compreender poliamina tendo pelo menos dois grupos funcionais, independentemente selecionados de amina primária (-NH₂), amina secundária (-NH-) e suas combinações.

35 77. Poli(uréia uretano), de acordo com a reivindicação 76, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina compreender ainda pelo menos um material

selecionado de poliol, politiol e oligômero de politiol.

78. Método para preparar um poli(uréia uretano) contendo enxofre, caracterizado pelo fato de compreender:

- 5 (a) reagir um policianato contendo enxofre e um material contendo hidrogênio ativo para formar um pré-polímero de poliuretano; e
- (b) reagir dito pré-polímero de poliuretano com um agente de cura contendo amina,
- 10 sendo adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.

79. Método, de acordo com a reivindicação 78, caracterizado pelo fato de compreender reagir dito pré-polímero de poliuretano na etapa (a) com um material

15 contendo epissulfeto.

80. Método, de acordo com a reivindicação 78, caracterizado pelo fato de dito policianato contendo enxofre compreender um poliisotiocianato.

20 81. Método, de acordo com a reivindicação 78, caracterizado pelo fato de dito policianato contendo enxofre compreender uma mistura de poliisotiocianato e poliisocianato.

82. Método, de acordo com a reivindicação 78, caracterizado pelo fato de dito material contendo

25 hidrogênio ativo compreender um poliol isento de enxofre.

83. Método, de acordo com a reivindicação 78, caracterizado pelo fato de dito material contendo hidrogênio ativo compreender politiol.

30 84. Método, de acordo com a reivindicação 78, caracterizado pelo fato de dito material contendo hidrogênio ativo compreender uma mistura de poliol isento de enxofre e politiol.

85. Método para preparar um poli(uréia uretano) contendo

35 enxofre, caracterizado pelo fato de compreender:

- (a) reagir um poliisocianato com um material contendo hidrogênio ativo para formar um pré-polímero de

poliuretano; e

(b) reagir dito pré-polímero de poliuretano com um agente de cura contendo amina,

sendo adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.

86. Método, de acordo com a reivindicação 85, caracterizado pelo fato de dito poliisocianato ser selecionado de poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos e suas misturas.

87. Método, de acordo com a reivindicação 85, caracterizado pelo fato de dito material contendo hidrogênio ativo contendo enxofre ser um material contendo SH.

88. Método, de acordo com a reivindicação 87, caracterizado pelo fato de dito material contendo SH ser um politiol.

89. Método, de acordo com a reivindicação 87, caracterizado pelo fato de dito material contendo SH compreender uma mistura de um politiol e um poliol isento de enxofre.

90. Método, de acordo com a reivindicação 87, caracterizado pelo fato de dito material contendo hidrogênio ativo contendo enxofre ser um polissulfeto com funcionalidade hidroxila.

91. Método, de acordo com a reivindicação 87, caracterizado pelo fato de dito agente de cura contendo amina ser um agente de cura contendo amina contendo enxofre.

92. Artigo óptico, caracterizado pelo fato de compreender um poli(uréia uretano) contendo enxofre, sendo que dito poli(uréia uretano) é adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.

93. Lente oftálmica, caracterizada pelo fato de compreender um poli(uréia uretano) contendo enxofre que é adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.

94. Artigo fotocrômico, caracterizado pelo fato de compreender um poli(uréia uretano) contendo enxofre que é adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³.

95. Artigo, de acordo com a reivindicação 94, caracterizado pelo fato de compreender um substrato pelo menos parcialmente curado, e pelo menos uma quantidade fotocrômica de uma substância fotocrômica.

96. Artigo, de acordo com a reivindicação 95, caracterizado pelo fato de dita substância fotocrômica ser pelo menos parcialmente embebida em dito substrato.

97. Artigo, de acordo com a reivindicação 95, caracterizado pelo fato de dito substrato ser pelo menos parcialmente revestido com uma composição de revestimento que compreende pelo menos uma quantidade fotocrômica de uma substância fotocrômica.

98. Artigo, de acordo com a reivindicação 95, caracterizado pelo fato de dita substância fotocrômica compreender pelo menos um naftopirano.

99. Artigo, de acordo com a reivindicação 95, caracterizado pelo fato de dita substância fotocrômica ser selecionada de espiro(indolino)naftoxazinas, espiro(indolino)benzoxazinas, benzopiranos, naftopiranos, ditizonatos organo-metálicos, fulgidas e fulgimidas, e suas misturas.

100. Artigo fotocrômico, caracterizado pelo fato de compreender um poli(uréia) uretano contendo enxofre, e pelo menos um substrato parcialmente curado, uma quantidade fotocrômica de um material fotocrômico, sendo que dito material fotocrômico é pelo menos parcialmente

embebido em dito substrato, dito artigo tendo um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.

- 5 101. Artigo fotocrômico, caracterizado pelo fato de compreender um poli(uréia uretano) contendo enxofre, um substrato pelo menos parcialmente curado, sendo que dito substrato é pelo menos parcialmente revestido com uma composição de revestimento compreendendo pelo menos uma
- 10 quantidade fotocrômica de um material fotocrômico, e sendo que dito poli(uréia uretano) é adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.

RESUMO

"POLI(URÉIA URETANO) CONTENDO ENXOFRE, MÉTODO PARA PREPARAR UM POLI(URÉIA URETANO) CONTENDO ENXOFRE, ARTIGO ÓPTICO, LENTE OFTÁLMICA E ARTIGO FOTOCRÔMICO"

5 A presente invenção refere-se a um poli(uréia uretano) contendo enxofre e a um método para preparar dito poli(uréia uretano). Numa concretização, o poli(uréia uretano) contendo enxofre é adaptado para ter um índice de refração de pelo menos 1,57, um número Abbe de pelo
10 menos 32 e uma densidade inferior a 1,3 gramas/cm³, quando pelo menos parcialmente curado.