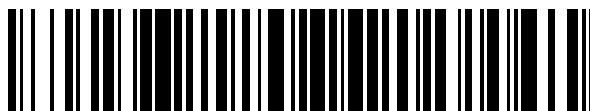


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 902**

51 Int. Cl.:

C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2011 E 11731404 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2596040**

54 Título: **Poliuretanos con contracción de volumen baja**

30 Prioridad:

20.07.2010 DE 102010031681

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

14.08.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**LAAS, HANS-JOSEF;
GRESZTA-FRANZ, DOROTA;
HALPAAP, REINHARD;
MAGER, DIETER y
MEIER-WESTHUES, HANS-ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 485 902 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos con contracción de volumen baja

5 Se conoce la preparación de plásticos resistentes a la luz y resistentes al clima por reacción de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con compuestos que contienen átomos de hidrógeno ácidos. Dependiendo del tipo de los asociados de reacción con H ácidos, tales como por ejemplo polioles, poliaminas y/o politioles, se producen, a este respecto, productos de poliadición con, por ejemplo, estructuras de uretano, urea y/o tiouretano.

El término general "poliuretanos" se usa también en lo siguiente como un sinónimo para la multiplicidad de diferentes polímeros que se pueden preparar a partir de poliisocianatos y de compuestos con H ácidos.

10 Para diversos usos, por ejemplo como un sustitutivo ligero de vidrio mineral para la producción de acristalamientos para construcción de automóviles aviones o como masas de relleno para componentes ópticos, electrónicos u optoelectrónicos, se está observando actualmente en el mercado un interés creciente en composiciones de poliuretano transparentes resistentes a la luz.

15 Para usos ópticos de alta calidad, tales como por ejemplo para lentes o lentes de gafas, existe en general el deseo de materiales plásticos que presenten una alta refracción de la luz y al mismo tiempo una dispersión baja (número de Abbe alto).

20 La preparación de materiales de poliuretano transparentes con un índice de refracción alto se ha descrito ya muchas veces. Generalmente, a este respecto, como componentes de poliisocianato se usan los llamados diisocianatos aralifáticos, es decir los diisocianatos en los que los grupos isocianato están presentes unidos a un sistema aromático por medio de restos alifáticos. Debido a sus estructuras aromáticas, los diisocianatos aralifáticos dan poliuretanos que tienen un índice de refracción aumentado y al mismo tiempo los grupos isocianato unidos alifáticamente garantizan la resistencia a luz y la baja tendencia a amarilleo que se requiere para usos de alta calidad.

25 Los documentos US-A 4680369 y US-A 4689387 describen, por ejemplo, poliuretanos y politiouretanos que son adecuados como materiales de lentes, en cuya preparación se combinan polioles que contienen azufre especiales o compuestos alifáticos con funcionalidad mercapto con diisocianatos aralifáticos monoméricos, tales como por ejemplo 1,3-bis(isocianatometil)benceno (m-xililendiisocianato, m-XDI), 1,4-bis(isocianatometil)benceno (p-xililendiisocianato, p-XDI), 1,3-bis(2-isocianatopropan-2-il)benceno (m-tetrametilxililendiisocianato, m-TMXDI) o 1,3-bis(isocianatometil)-2,4,5,6-tetraclorobenceno, para lograr índices de refracción particularmente altos.

30 Se mencionan también diisocianatos aralifáticos monoméricos, tales como m- y p-XDI o m-TMXDI en una multiplicidad de otras publicaciones, tales como, por ejemplo, los documentos EP-A 0 235 743, EP-A 0 268 896, EP-A 0 271 839, EP-A 0 408 459, EP-A 0 506 315, EP-A 0 586 091 y EP-A 0 803 743, como componente poliisocianato preferente para la fabricación de materiales de lentes de refracción alta. A este respecto, sirven como componentes reticuladores para polioles y/o politioles y, dependiendo del asociado de reacción, proporcionan plásticos transparentes con índices de refracción altos en el intervalo de 1,56 a 1,67 y números de Abbe comparativamente altos de hasta 45.

Una desventaja esencial de los procedimientos mencionados para la preparación de poliuretanos altamente refractantes de la luz para usos ópticos es, sin embargo, que durante su curado tiene lugar una en parte considerable contracción de volumen, lo que puede provocar problemas, en particular al fundir elementos estructurales, por ejemplo en la producción de lentes ópticas de geometría definida.

40 El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar materiales de poliuretano novedosos que reaccionan con una contracción de volumen claramente reducida para dar artículos conformados altamente transparentes, resistentes a la luz y al clima con una alta refracción de la luz y baja dispersión y fueran así adecuados en particular también para la producción de piezas de precisión ópticas.

Se ha podido alcanzar este objetivo proporcionando los poliuretanos descritos con más detalle más adelante.

45 La invención descrita con más detalle más adelante se basa en la observación sorprendente de que mezclas de poliisocianatos exentas de disolvente constituidas por diisocianatos aralifáticos proporcionalmente modificados, por ejemplo diisocianatos aralifáticos proporcionalmente trimerizados y biuretizados, se pueden procesar en condiciones habituales con asociados de reacción que son reactivos frente a grupos isocianato para dar cuerpos de poliuretano que no se amarillean, resistentes a la luz, que se curan con significativamente menos contracción de volumen que los poliuretanos conocidos hasta ahora basados exclusivamente en diisocianatos alifáticos monoméricos y además se distinguen también por una refracción aumentada aún más de la luz y al mismo tiempo por propiedades mecánicas mejoradas.

55 Es objeto de la presente invención el uso de componentes de poliisocianato exentos de disolvente A) que están constituidos por del 5 al 95 % de moléculas de poliisocianato construidas a partir de al menos dos moléculas de diisocianato aralifáticas y del 95 al 5 % en peso de diisocianatos aralifáticos monoméricos y que presentan un

contenido de grupos isocianato del 18 al 43 % en peso para la producción de cuerpos de poliuretano compactos o espumados resistentes a la luz.

Es también objeto de la invención un procedimiento para la preparación de materiales de poliuretano resistentes a luz por reacción sin disolventes de

- 5 A) mezclas de poliisocianato constituidas por del 5 al 95 % en peso de poliisocianatos construidos a partir de al menos dos moléculas de diisocianato aralifático y por del 95 al 5 % en peso de diisocianatos aralifáticos monoméricos y que presentan un contenido de grupos isocianato del 18 al 43 %,

con

- 10 B) asociados de reacción que son reactivos frente a grupos isocianato de una funcionalidad promedio de 2,0 a 6,0 y dado el caso usando conjuntamente

C) coadyuvantes y aditivos adicionales,

manteniendo una relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos que son reactivos frente a isocianatos de 0,5:1 a 2,0:1.

- 15 Finalmente, son también objeto de la invención los cuerpos de moldeo compactos o espumados transparentes producidos a partir de materiales de poliuretano resistentes a la luz que pueden obtenerse de este modo.

En el caso del componente A) usado en el procedimiento de acuerdo con la invención se trata de mezclas de poliisocianato exentas de disolventes que pueden obtenerse por modificación proporcional de diisocianatos aralifáticos que están constituidos por del 5 al 95 % en peso de poliisocianatos construidos a partir de al menos dos moléculas de diisocianato aralifático y por del 95 al 5 % en peso de diisocianatos aralifáticos monoméricos y que presentan un contenido de grupos isocianato del 18 al 43 %.

25 Son diisocianatos aralifáticos adecuados para la preparación de componentes de poliisocianato A) diisocianatos discretionales que pueden obtenerse por fosgenación o por procedimientos exentos de fosgeno, por ejemplo por escisión térmica de uretano, cuyos grupos isocianato están presentes unidos a un compuesto aromático dado el caso adicionalmente sustituido por medio de restos alifáticos dado el caso ramificados tales como por ejemplo 1,3-bis(isocianatometil)benceno (m-xililendiisocianato, m-XDI), 1,4-bis(isocianatometil)benceno (p-xililendiisocianato, p-XDI), 1,3-bis(2-isocianatopropan-2-il)benceno (m-tetrametilxililendiisocianato, m-TMXDI), 1,4-bis(2-isocianatopropan-2-il)benceno (p-tetrametilxililendiisocianato, p-TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)-4-metilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4-etilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-5-metilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4,5-dimetilbenceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,5-dimetilbenceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-5-terc-butilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4-clorobenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4,5-diclorobenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-2,4,5,6-tetraclorobenceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetrabromobenceno, 1,4-bis(2-isocianatoetil)benceno, 1,4-bis(isocianatometil)naftaleno y mezclas discretionales de estos diisocianatos.

35 La preparación de los componentes de poliisocianato A) a partir de los diisocianatos aralifáticos mencionados se lleva a cabo usando reacciones de modificación conocidas de por sí, por reacción de una parte de los grupos poliisocianato originalmente presentes en el diisocianato de partida con formación de moléculas de poliisocianato constituidas por al menos dos moléculas de diisocianato y no es objeto de la presente solicitud.

40 Reacciones de modificación de este tipo adecuadas son, por ejemplo, los procedimientos convencionales para la oligomerización catalítica de isocianatos con formación de estructura de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazinadiona y/o oxadiazinatriona o para la biuretización de diisocianatos, tal como se describe a modo de ejemplo por ejemplo por Laas y col., *J. Prakt. Chem.* 336, 1994, 185-200, en los documentos DE-A 1 670 666 y EP-A 0 798 299. Descripciones concretas de dichos poliisocianatos a base de diisocianatos aralifáticos se encuentran también por ejemplo en los documentos EP-A 0 081 713, EP-A 0 197 543, GB-A 1 034 152 y JP-A 05286978.

45 Reacciones de modificación adecuadas para la preparación de los componentes de poliisocianato A) son, sin embargo, también la uretanización y/o la alofanatación de diisocianatos aralifáticos por adición de cantidades molares en defecto de asociados de reacción con funcionalidad hidroxilo, en particular alcoholes mono- o polihidroxílicos de peso molecular bajo del intervalo de peso molecular de 32 a 300, tales como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, hidroximetilciclohexano, 3-metil-3-hidroximetiloxetano, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletilideno)-bisciclohexanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetilolefano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol o isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietilo), o mezclas discretionales de dichos alcoholes. Alcoholes preferentes para la preparación de componentes de poliisocianato modificados por uretano y/o por alofanato A) son los monoalcoholes y dioles mencionados con 2 a 8 átomos de carbono.

Descripciones concretas de poliisocianatos modificados con uretano y/o alofanato a base de diisocianatos aralifáticos se encuentran, por ejemplo, en los documentos EP-A 1 437 371, EP-A 1 443 067, JP-A 200516161691, JP-A 2005162271.

- 5 Dependiendo del tipo de los diisocianatos aralifáticos usados y de la reacción de modificación elegida, en la preparación de los componentes de poliisocianato A) usados de acuerdo con la invención, al contrario que, por ejemplo, en la preparación de poliisocianatos de barniz descrita habitualmente en la literatura de patentes citada anteriormente, se omite la separación del exceso de diisocianato monomérico sin reaccionar después de realizar la modificación. Se obtienen de esta manera mezclas de poliisocianato transparentes, prácticamente incoloras a base de diisocianatos aralifáticos que contienen grupos uretdiona, isocianurato, iminoxadiazindiona, uretano, alofanato, 10 biuret y/o oxadiazintriona que están constituidas por preferentemente del 20 al 80 % en peso, de modo especialmente preferente del 35 al 65 % en peso, de moléculas de poliisocianato construidas a partir de al menos dos moléculas de diisocianato aralifático y por preferentemente del 80 al 20 % en peso, de modo especialmente preferente del 65 al 35 % en peso, de diisocianatos aralifáticos monoméricos y que presentan preferentemente un contenido de grupos isocianato del 20 al 40 % en peso, de modo especialmente preferente del 23 al 36 % en peso.
- 15 Componentes de poliisocianato A) muy especialmente preferentes son los del tipo descrito anteriormente a base de m-XDI, p-XDI y/o m-TMXDI con un contenido de grupos isocianato del 24 al 35 % en peso, en particular los que contienen grupos uretdiona, isocianurato, iminoxadiazinadiona, alofanato y/o biuret.

- 20 Para la preparación de los materiales de poliuretano resistentes a la luz de acuerdo con la invención, los poliisocianatos A) descritos anteriormente se hacen reaccionar con asociados de reacción B) discretionales que son reactivos frente a grupos isocianato y tienen una funcionalidad promedio en el sentido de la reacción de adición de isocianato de 2,0 a 6,0, preferentemente de 2,5 a 4,0, de modo particularmente preferente de 2,5 a 3,5.

- 25 A este respecto, en particular, se trata de polieterpolioles, poliesterpolioles, polieterpoliesterpolioles, politioeterpolioles, polieterpolioles modificados con polímero, polieterpolioles de injerto, en particular los basados en estireno y/o acrilonitrilo, polieterpoliaminas, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo conocidos por la química de poliuretanos y que presentan habitualmente un peso molecular de 106 a 12.000, preferentemente de 250 a 8.000. Una visión general amplia de asociados de reacción adecuados B) se puede encontrar, por ejemplo, en N. Adam y col.: "Polyurethanes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7ª ed., capítulo 3.2-3.4, Wiley-VCH, Weinheim 2005.*

- 30 Polieterpolioles B) adecuados son, por ejemplo, los del tipo mencionado en el documento DE-A 2 622 951, columna 6, línea 65 - columna 7, línea 47, o en el documento EP-A 0 978 523 página 4, línea 45 a página 5, línea 14, siempre que correspondan a los datos indicados anteriormente con respecto a su funcionalidad y peso molecular. Polieterpolioles B) particularmente preferentes son productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno a glicerina, trimetilolpropano, etilendiamina y/o pentaeritritol.

- 35 Poliesterpolioles B) adecuados son, por ejemplo, los del tipo mencionado en el documento EP-A 0 978 523 página 5, líneas 17 a 47 o en el documento EP-A 0 659 792 página 6, líneas 8 a 19, siempre que correspondan a los datos indicados anteriormente, preferentemente aquellos cuyo índice de hidroxilo es de 20 a 650 mg de KOH/g.

- 40 Politiopoliolios B) adecuados son, por ejemplo, los productos de condensación conocidos de tiodiglicol consigo mismo o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos y/o aminoalcoholes. Dependiendo del tipo de los componentes de la mezcla usados estos son politioeterpolioles, politioeteresterpolioles o politioeteresteramidapoliolios.

Son poliactalpolioliolios adecuados como componente B), por ejemplo, los productos de reacción conocidos de glicoles simples, tales como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenil-dimetilmetano (aducto de 2 mol de óxido de etileno en bisfenol A) o hexanodiol, con formaldehído, o también poliacetales preparados por policondensación de acetales cíclicos, tales como por ejemplo trioxano.

- 45 Son además también bien adecuados como componente B) aminopoliéteres o mezclas de aminopoliéteres, es decir poliéteres que tienen grupos que son reactivos frente a grupos isocianato y están compuestos de grupos amino unidos aromática o alifáticamente, primarios o secundarios en al menos un 50 % en equivalentes, preferentemente al menos un 80 % en equivalentes y de grupos hidroxilo unidos alifáticamente primarios y/o secundarios como el resto. Tales aminopoliéteres adecuados son, por ejemplo, los compuestos mencionados en el documento EP-A 0 081 701, columna 4, línea 26 a columna 5, línea 40. Son igualmente adecuados como componente de partida B) polieteruretanos o polieterureas con funcionalidad amino tales como los que se pueden preparar, por ejemplo, por el procedimiento del documento DE-A 2 948 419 por hidrólisis de prepolímeros de poliéteres con funcionalidad isocianato, o también poliésteres que contienen grupos amino del intervalo de peso molecular anteriormente mencionado.

- 55 Otros componentes B) que son reactivos frente a grupos isocianato adecuados son, por ejemplo, también los polioliolios especiales descritos en los documentos EP-A 0 689 556 y EP-A 0 937 110, obtenibles por ejemplo por reacción de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioliolios alifáticos o aromáticos con apertura del anillo epoxi.

También pueden usarse dado el caso como componente B). polibutadienos que contienen grupos hidroxilo.

Componentes B) que son reactivos frente a grupos isocianato y que son adecuados para la preparación de materiales de poliuretano con una refracción de la luz muy especialmente alta son, en particular, también compuestos de politio, por ejemplo alcanotioles simples, tales como por ejemplo metanoditiol, 1,2-etanoditiol, 1,1-propanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 2,2-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,2,3-propanotritiol, 1,1-ciclohexanoditiol, 1,2-ciclohexanoditiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-ditiol, 3,4-dimetoxibutano-1,2-ditiol y 2-metilciclohexano-2,3-ditiol, politioles que contienen grupos tioéteres, tales como por ejemplo 2,4-dimercaptometil-1,5-dimercapto-3-tiapentano, 4-mercaptometil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 4,8-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 5,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,5-bis(mercaptopoetil)-1,10-dimercapto-3,8-ditiadecano, tetraquis(mercaptometil)metano, 1,1,3,3-tetraquis(mercaptopoetil)propano, 1,1,5,5-tetraquis(mercaptopoetil)-3-tiapentano, 1,1,6,6-tetraquis(mercaptopoetil)-3,4-ditiahexano, 2-mercaptopoetil-1,3-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 2,3-bis(mercaptopoetil)-1-mercaptopropano, 2,2-bis(mercaptopoetil)-1,3-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, bis(mercaptopoetil) sulfuro, bis(mercaptopoetil)-disulfuro, bis(mercaptopoetil)-sulfuro, bis(mercaptopoetil)disulfuro, bis(mercaptopropil)sulfuro, bis(mercaptopropil)disulfuro, bis(mercaptopoetil)metano, tris(mercaptopoetil)metano, bis(mercaptopoetil)metano, tris(mercaptopoetil)metano, bis(mercaptopropil)metano, 1,2-bis(mercaptopoetil)etano, 1,2-bis(mercaptopoetil)etano, 2-(mercaptopoetil)etano, 1,3-bis(mercaptopoetil)propano, 1,3-bis(mercaptopoetil)propano, 1,2,3-tris(mercaptopoetil)propano, 1,2,3-tris(mercaptopoetil)propano, 1,2,3-tris(mercaptopoetil)propano, tetraquis(mercaptopoetil)metano, tetraquis(mercaptopoetil)metano, tetraquis(mercaptopropil)metano, 2,5-dimercapto-1,4-ditiano, 2,5-bis(mercaptopoetil)-1,4-ditiano y oligómeros de los mismos obtenibles de acuerdo con el documento JP-A 07118263, 1,5-bis(mercaptopropil)-1,4-ditiano, 1,5-bis(2-mercaptopoetil)metil)-1,4-ditiano, 2-mercaptopoetil-6-mercaptopoetil-1,4-ditiacicloheptano, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-tritiano, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-tritiano y 2-(3-bis(mercaptopoetil)-2-tiapropil)-1,3-ditiolano, poliesteritioles, tales como por ejemplo bis(2-mercaptopoetil) de etilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, (2-mercaptopoetil) de dietilenglicol, (3-mercaptopropionato) de dietilenglicol, (3-mercaptopropionato) de 2,3-dimercapto-1-propanol, bis(2-mercaptopoetil) de 3-mercaptopoetil-1,2-propanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 3-mercaptopoetil-1,2-propanodiol, tris(2-mercaptopoetil) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptopoetil) de trimetiloletano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetiloletano, tetraquis(2-mercaptopoetil) de pentaeritritol, tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(2-mercaptopoetil) de glicerol, tris(3-mercaptopropionato) de glicerol, bis(2-mercaptopoetil) de 1,4-ciclohexanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-ciclohexanodiol, bis(2-mercaptopoetil) de hidroximetil-sulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroximetil-sulfuro, (2-mercaptopoetil) de hidroxietil-sulfuro, (3-mercaptopropionato) de hidroxietil-sulfuro, (2-mercaptopoetil) de hidroximetil-disulfuro, (3-mercaptopropionato) de hidroximetil-disulfuro, tioglicolato de 2-mercaptopoetil y tiodipropionato de bis(2-mercaptopoetil), así como compuestos tio aromáticos, tales como por ejemplo 1,2-dimercaptobenceno, 1,3-dimercaptobenceno, 1,4-dimercaptobenceno, 1,2-bis(mercaptopoetil)benceno, 1,4-bis(mercaptopoetil)benceno, 1,2-bis(mercaptopoetil)benceno, 1,4-bis(mercaptopoetil)benceno, 1,2,3-trimercaptobenceno, 1,2,4-trimercaptobenceno, 1,3,5-trimercaptobenceno, 1,2,3-tris(mercaptopoetil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptopoetil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptopoetil)benceno, 1,2,3-tris(mercaptopoetil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptopoetil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptopoetil)benceno, 2,5-toluenditiol, 3,4-toluenditiol, 1,4-naftalenditiol, 1,5-naftalenditiol, 2,6-naftalenditiol, 2,7-naftalenditiol, 1,2,3,4-tetramercaptobenceno, 1,2,3,5-tetramercaptobenceno, 1,2,4,5-tetramercaptobenceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptopoetil)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptopoetil)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptopoetil)benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptopoetil)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptopoetil)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptopoetil)benceno, 2,2'-dimercaptobifenilo y 4,4'-dimercaptobifenilo.

Son compuestos politio B) preferentes politioetertioles y politioestertioles del tipo mencionado. Compuestos politio particularmente preferentes B) son 4-mercaptopoetil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 2,5-bismercaptopoetil-1,4-ditiano, 1,1,3,3-tetraquis(mercaptopoetil)propano, 5,7-dimercapto-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,7-dimercapto-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,8-dimercapto-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptopoetil) de trimetiloletano, tetraquis(2-mercaptopoetil) de pentaeritritol y tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

Son además, también, adecuados como componentes B) que son reactivos frente a grupos isocianato compuestos hidroxilados que contienen azufre. Pueden mencionarse aquí a modo de ejemplo mercaptoalcoholes simples, tales como por ejemplo 2-mercaptopoetanol, 3-mercaptopopropanol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercapto-2-propanol y ditioeritritol, alcoholes que contienen estructuras de tioéteres, tales como por ejemplo di(2-hidroxietil)sulfuro, 1,2-bis(2-hidroxietil)mercaptopoetil)etano, bis(2-hidroxietil)disulfuro y 1,4-ditiano-2,5-diol, o dioles que contienen azufre con una estructura de poliesteruretano, politioesteruretano, poliesteritiuretano o politioesteritiuretano, del tipo mencionado en el documento EP-A 1 640 394.

Se pueden usar también en la preparación de los materiales de poliuretano resistentes a la luz de acuerdo con la invención como compuestos B) que son reactivos frente a isocianatos componentes con funcionalidad hidroxilo y/o amino de peso molecular bajo, es decir aquellos que tienen un intervalo de peso molecular desde 60 hasta 500, preferentemente desde 62 hasta 400,.

Estos son, por ejemplo, alcoholes mono- o polihidroxílicos sencillos que tienen 2 a 14, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos,

pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos, 1,10-decanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletilideno)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol, bis-(2-hidroxietyl)-hidroquinona, 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano o isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietyl).

- 5 Ejemplos de compuestos con funcionalidad amino de peso molecular bajo adecuados son, por ejemplo, aminas alifáticas y cicloalifáticas y aminoalcoholes con grupos amino unidos como grupos primarios y/o secundarios, tales como por ejemplo ciclohexilamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, dietanolamina, monoetanolamina, propilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, isoforonadiazina, dietilentriamina, etanolamina, aminoetilanolamina, diamina-
10 ciclohexano, hexametilendiamina, metiliminobispropilamina, iminobispropilamina, bis(aminopropil)piperazina, aminoetilpiperazina, 1,2-diaminociclohexano, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,8-p-diaminometano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano, bis(4-amino-2,3,5-trimetilciclohexil)metano, 1,1-bis(4-aminociclohexil)propano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 1,1-bis(4-aminociclohexil)etano, 1,1-bis(4-aminociclohexil)butano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)butano, 1,1-bis(4-amino-3-
15 metilciclohexil)etano, 2,2-bis(4-amino-3-metilciclohexil)propano, 1,1-bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)etano, 2,2-bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)propano, 2,2-bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)butano, 2,4-diaminodiciclohexilmetano, 4-aminociclohexil-4-amino-3-metilciclohexilmetano, 4-amino-3,5-dimetilciclohexil-4-amino-3-metilciclohexilmetano y 2-(4-aminociclohexil)-2-(4-amino-3-metilciclohexil)metano.

- 20 Ejemplos de poliaminas aromáticas, en particular diaminas, con pesos moleculares por debajo de 500 que son compuestos B que son reactivos frente a isocianatos adecuados son por ejemplo 1,2- y 1,4-diaminobenceno, 2,4- y 2,6-diaminotolueno, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,5-diaminonaftaleno, 4,4',4"-triaminotrifenilmetano, 4,4'-bis-(metilamino)-difenilmetano o 1-metil-2-metilamino-4-aminobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno, 1,3,5-trimetil-2,4-diaminobenceno, 1,3,5-trietil-2,4-diaminobenceno, 3,5,3',5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,5,3',5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,5-dietil-3',5'-diisopropil-4,4'-
25 diaminodifenilmetano, 3,3'-dietil-5,5'-diisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1-metil-2,6-diamino-3-isopropilbenceno, mezclas líquidas de polifenilpolimetileno poliaminas, tal como pueden obtenerse de una manera conocida por condensación de anilina con formaldehído y cualesquiera mezclas deseadas de tales poliaminas. En este contexto, por ejemplo, pueden mencionarse, en particular, las mezclas de 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno con 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno en una proporción de peso de 50: 50 a 85: 15, preferentemente desde 65: 35 a 80: 20.

- 30 El uso de poliéteres con funcionalidad amino de peso molecular bajo con pesos moleculares por debajo de 500 es asimismo posible. Estos son, por ejemplo, aquellos con grupos amino unidos aromáticamente o alifáticamente, primarios o secundarios, cuyos grupos amino están dado el caso unidos a las cadenas de poliéter por medio de grupos uretano o éster y que son accesibles por procedimientos conocidos ya descritos anteriormente para la preparación de los aminopoliéteres de peso molecular más alto.

- 35 Dado el caso se pueden usar también como componentes B) reactivos frente a grupos isocianato diaminas alifáticas estéricamente impedidas con dos grupos amino unidos como grupos secundarios, tales como por ejemplo los productos de reacción conocidos por el documento EP-A 0 403 921 de diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas con ésteres de ácido maleico o ésteres de ácido fumárico, el bis-aducto, obtenible de acuerdo con la enseñanza del documento EP-A 1 767 559, de acrilonitrilo a isoforondiamina, o los productos de hidrogenación, descritos por
40 ejemplo en el documento DE-A 19 701 835, de bases de Schiff accesibles a partir de diaminas y cetonas alifáticas y/o aromáticas, tales como por ejemplo diisopropilcetona.

- Asociados de reacción preferentes B) para las mezclas de poliisocianato A) son los polieterpoliololes, poliesterpoliololes y/o aminopoliéteres poliméricos mencionados anteriormente, los compuestos de poliolefinas mencionados, los alcoholes polihidroxílicos alifáticos y cicloalifáticos de peso molecular bajo, en particular diaminas alifáticas impedidas
45 estéricamente con dos grupos amino unidos como grupos secundarios.

- Son también adecuadas como asociados de reacción para las mezclas de poliisocianato A) mezclas discretionales de los componentes B) reactivos frente a grupos isocianato que se han mencionado anteriormente a modo de ejemplo. Mientras las composiciones de poliuretano puras se obtienen usando exclusivamente componentes con funcionalidad hidroxilo B), los poliuretanos puros se obtienen con el uso exclusivo de compuestos tio B) y las
50 composiciones de poliurea se obtienen con el uso exclusivo de poliaminas B), usando aminoalcoholes, mercaptoalcoholes o mezclas adecuadas de compuestos con funcionalidad hidroxilo, con funcionalidad mercapto y con funcionalidad amino como componente B) se pueden preparar compuestos de poliadiación en los que la relación de equivalentes de grupos uretano frente a grupos tiouretano y/o frente a grupos urea se puede ajustar discretionalmente.

- 55 Los componentes de poliisocianato A) se usan generalmente como el único componente de poliisocianato en la preparación de materiales de poliuretano resistentes a la luz. Sin embargo, también es posible básicamente usar los componentes de poliisocianato A) en mezcla con di- y/o poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos adicionales discretionales, tales como por ejemplo hexametilen-diisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,3-diisocianato-2(4)-metilciclohexano, 4,4'- y/o 4,2'-diisocianatodidiciclohexilmetano, los poliisocianatos de barniz conocidos con una estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret,
60

iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona en base a estos diisocianatos, tal como se describe a modo de ejemplo, por ejemplo, en los documentos J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200 y EP-A 0 798 299, las soluciones, conocidas a partir de los documentos EP-A 0 693 512 y EP-A 1 484 350, de poliisocianatos cicloalifáticos en poliisocianatos de HDI de baja viscosidad, los poliisocianatos exentos de disolventes, descritos en los documentos EP-A 0 047 452 y EP-B 0 478 990, obtenibles a partir de mezclas de HDI y de isoforondiisocianato (IPDI) por dimerización y/o trimerización, o también HDI-poliisocianatos modificados con poliéster del tipo conocido a partir del documento EP-A 0 336 205.

Independientemente de la naturaleza de las sustancias de partida elegidas, en el procedimiento de acuerdo con la invención la reacción de las mezclas de poliisocianato A) con los componentes B) reactivos frente a grupos isocianato se llevan a cabo manteniendo una relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos que son reactivos frente a isocianatos de 0,5:1 a 2,0:1, preferentemente de 0,7:1 a 1,3:1, preferentemente de 0,8:1 a 1,2:1.

Además de los componentes de partida A) y B) mencionados, se pueden usar conjuntamente, a este respecto, dado el caso, coadyuvantes y aditivos C) adicionales, tales como por ejemplo catalizadores, agentes de expansión, agentes tensoactivos, estabilizadores de UV, estabilizadores de espuma, antioxidantes, agentes de desmoldeo, cargas y pigmentos.

Para acelerar la reacción se pueden usar, por ejemplo, catalizadores convencionales conocidos de la química del poliuretano. Se pueden mencionar a este respecto, a modo de ejemplo, aminas terciarias, tales como por ejemplo trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, éter N,N,N',N'-tetrametildiaminodietílico, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- y N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, N-metilpiperidina, N-dimetilaminoetilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminopiperazina, 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU), 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, N,N-dimetilimidazol- β -feniletilamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, adipato bis-(N,N-dimetilaminoetilico); compuestos de alcanolamina, tales como por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina y/o éter bis(dimetilaminoetilico); sales metálicas, tales como por ejemplo compuestos de hierro, plomo, bismuto, cinc y/o estaño inorgánicos y/o orgánicos en niveles de oxidación convencionales del metal, por ejemplo cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), 2-etilhexanoato de bismuto (III), octoato de bismuto (III), neodecanoato de bismuto (III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), palmitato de estaño (II), dilaurato de dibutylestaño (IV) (DBTL), dicloruro de dibutylestaño (IV) u octoato de plomo; amidinas, tales como por ejemplo 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina; hidróxidos de tetraalquilamonio, tales como por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio; hidróxidos de metales alcalinos, tales como por ejemplo hidróxido de sodio y alcoholatos de metales alcalinos, tales como por ejemplo metilato de sodio e isopropilato de potasio y sales de metales alcalinos de ácidos grasos de cadena larga que tienen 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH de cadena lateral.

Los catalizadores C) preferentes para usar son aminas terciarias y compuestos de bismuto y estaño del tipo mencionado.

Los catalizadores mencionados a modo de ejemplo se pueden usar individualmente o en forma de mezclas discretionales unos con otros en la preparación de los materiales de poliuretano, poliuretano y/o poliurea resistentes a la luz de acuerdo con la invención y se usan dado el caso a este respecto en cantidades del 0,01 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 2 % en peso, calculadas según la cantidad total de catalizadores usados, en base a la cantidad total de los compuestos de partida usados.

Piezas moldeadas compactas transparentes con un índice de refracción alto se producen preferentemente por el procedimiento de acuerdo con la invención. Se pueden obtener también si se desea, sin embargo, cuerpos de moldeo espumados por adición de agentes de expansión adecuados. Agentes de expansión que son adecuados para esto son, por ejemplo, sustancias orgánicas muy volátiles, tales como por ejemplo acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituidos, tales como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorotrifluorometano o diclorodifluorometano, butano, hexano, heptano o dietiléter y/o gases inertes disueltos, tales como por ejemplo nitrógeno, aire o dióxido de carbono.

Como agentes de expansión químicos C), es decir agentes de expansión que forman productos gaseosos debido a una reacción, por ejemplo con grupos isocianato, se consideran, por ejemplo, agua, compuestos que contienen agua de hidratación, ácidos carboxílicos, alcoholes terciarios, por ejemplo terc-butanol, carbamatos, por ejemplo los carbamatos descritos en el documento EP-A 1 000 955, en particular en la página 2, líneas 5 a 31 y en la página 3, líneas 21 a 42, carbonatos, por ejemplo carbonato de amonio y/o bicarbonato de amonio y/o carbamato de guanidina. Una acción de expansión se puede lograr también por adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de la temperatura ambiente con disociación de gases, por ejemplo nitrógeno, por ejemplo compuestos azoicos, tales como azodicarboxamida o nitrilo de ácido azoisobutírico. Ejemplos adicionales de agentes de expansión y detalles del uso de los agentes de expansión se describen en Kunststoff-Handbuch, volumen VII, publicado por Vieweg und Höchtl, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, por ejemplo en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

De acuerdo con la invención, pueden también usarse conjuntamente aditivos tensioactivos C) como emulsionantes y estabilizadores de espuma. Son emulsionantes posibles, por ejemplo, las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o de ácidos grasos y las sales de ácidos grasos con aminas, tales como oleato de dietilamina o estearato de dietanolamina. Las sales de metales alcalinos o las sales de amonio, tales como por ejemplo de ácidos dodecylbencenosulfónicos, ácidos grasos, tales como ácido ricinoleico, o ácidos grasos poliméricos, o nonilfenol etoxilado se pueden usar conjuntamente también como aditivos tensioactivos.

Son estabilizadores de espuma adecuados, en particular, los polietersiloxanos conocidos, preferentemente solubles en agua, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 2 834 748, DE-A 1 012 602 y DE-A 1 719 238. Los copolímeros de polisiloxano/polioxilalqueno ramificados por medio de grupos alofanato, obtenibles de acuerdo con el documento DE-A 2 558 523, son también estabilizadores de espuma adecuados.

Los emulsionantes y estabilizadores mencionados anteriormente para usarse conjuntamente dado el caso en los procedimientos de acuerdo con la invención tanto individualmente como en cualesquiera combinaciones deseadas unos con otros.

Los cuerpos obtenidos de los materiales de poliuretano que se pueden preparar y usar de acuerdo con la invención se distinguen ya como tales, es decir sin la adición de estabilizadores correspondientes, por una estabilidad muy buena frente a la luz. Sin embargo, en su producción pueden usarse conjuntamente dado el caso agentes de protección de UV (fotoestabilizadores) o antioxidantes del tipo conocido como coadyuvantes y aditivos C) adicionales.

Son estabilizadores frente a UV C) adecuados, por ejemplo, derivados de piperidina, tales como por ejemplo 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, bis-sebacato de (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de metil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), suberato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) o dodecanodioato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), derivados de benzofenona, tales como por ejemplo 2,4-dihidroxi-, 2-hidroxi-4-metoxi-, 2-hidroxi-4-octoxi-, 2-hidroxi-4-dodeciloxi- o 2,2'-dihidroxi-4-dodeciloxi-benzofenona, derivados de benzotriazol, tales como por ejemplo 2-(5-metil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5-terc-butil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5-terc-octil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5-dodecil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3,5-di-terc-amil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol y productos de esterificación de 2-(ácido 3-terc-butil-5-propiónico-2-hidroxifenil)benzotriazol con polietilenglicol 300, oxalanilidas, tales como por ejemplo 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxioxalanilida, ésteres de ácido salicílico, tales como por ejemplo éster fenílico del ácido salicílico, éster 4-terc-butilfenílico del ácido salicílico y éster 4-terc-octilfenílico del ácido salicílico, derivados del ácido cinámico, tales como por ejemplo éster metílico del ácido α -ciano- β -metil-4-metoxicinámico, éster butílico del ácido α -ciano- β -metil-4-metoxicinámico, éster etílico del ácido α -ciano- β -fenilcinámico y éster isooctílico del ácido α -ciano- β -fenilcinámico, o derivados de éster malónico, tales como por ejemplo éster dimetílico del ácido 4-metoxibencilidenmalónico, éster dietílico del ácido 4-metoxi-bencilidenmalónico y éster dimetílico del ácido 4-butoxibencilidenmalónico. Estos fotoestabilizadores se pueden usar tanto individualmente como combinaciones discretionales unos con otros. Son antioxidantes C) adecuados, por ejemplo, los fenoles estéricamente impedidos conocidos, tales como por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (ionol), tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo, bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de trietilenglicol, 2,2'-tio-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] 2,2'-tiodietílico, que se usan individualmente y en combinaciones discretionales unos con otros.

Coadyuvantes y aditivos C) adicionales que pueden usarse dado el caso conjuntamente son, por ejemplo, reguladores celulares del tipo conocido de por sí, tales como por ejemplo parafinas o ácidos grasos, los agentes ignífugos conocidos, tales como por ejemplo fosfato de tris-cloroetilo, fosfato de amonio o polifosfato de amonio, cargas, tales como por ejemplo sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de carbón, creta o también fibras de vidrio de refuerzo. Finalmente, pueden usarse también dado el caso en el procedimiento de acuerdo con la invención agentes de desmoldeo internos, colorantes, pigmentos, estabilizadores de hidrólisis y sustancias que actúan fungistáticamente y bacteriostáticamente conocidos de por sí.

Los coadyuvantes y aditivos C) mencionados que pueden usarse conjuntamente dado el caso se pueden mezclar con el componente poliisocianato A) y/o con el componente B) reactivo frente a grupos isocianato.

Para la producción de los cuerpos resistentes a la luz de acuerdo con la invención a partir de materiales de poliuretano, se mezclan los poliisocianatos bajos en monómeros A), con la ayuda de unidades de mezcla adecuadas, con el componente B) que es reactivo a grupos isocianato, co-usando dado el caso los coadyuvantes y los aditivos C) mencionados anteriormente, en forma exenta de disolvente en la relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianatos mencionada anteriormente y la mezcla se cura mediante procedimientos discretionales en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo por vertido manual simple, pero preferentemente usando máquinas adecuadas, tales como por ejemplo las máquinas de baja presión o de alta presión habituales en tecnología de poliuretano, o por el procedimiento de RIM, en un intervalo de temperaturas de 40 a 180 °C, preferentemente de 50 a 140 °C, con especial preferencia de 60 a 120 °C y dado el caso a una presión elevada de hasta 30.000 kPa (300 bar), preferentemente hasta 10.000 kPa (100 bar), con especial preferencia hasta 4.000 kPa (40 bar).

En este procedimiento, los poliisocianatos A) y dado el caso también los componentes de partida B) se precalientan a una temperatura de al menos 40 °C, preferentemente al menos 50 °C, con especial preferencia al menos 60 °C para reducir las viscosidades y dado el caso se desgasifican por aplicación de vacío.

- 5 Por regla general, los cuerpos producidos de esta manera a partir de los materiales de poliuretano que se preparan y se pueden usar de acuerdo con la invención se pueden retirar del molde después de un tiempo corto, por ejemplo después de un tiempo de 2 a 60 minutos. Si es apropiado, puede seguir un post-curado a una temperatura de 50 a 100 °C, preferentemente a 60 hasta 90 °C.

- 10 De esta manera se obtienen cuerpos de poliuretano compactos o espumados resistentes a la luz y al clima que tienen una resistencia alta a disolventes y productos químicos y propiedades mecánicas de resistencia, en particular una excelente termoestabilidad de forma también a temperaturas más altas de, por ejemplo, 90 °C. Comparados con los poliuretanos conocidos hasta la fecha que se prepararon usando exclusivamente diisocianatos aralifáticos monoméricos, las composiciones de poliuretano de acuerdo con la invención se curan con significativamente menos contracción de volumen.

- 15 Preferentemente, los poliisocianatos aralifáticos bajos en monómeros A) se usan para la producción de cuerpos de moldeo transparentes que muestran una refracción de la luz más alta comparados con los poliuretanos del estado de la técnica que se basan exclusivamente en diisocianatos aralifáticos monoméricos. Estos cuerpos de poliuretano transparentes son adecuados para un gran número de usos diferentes, por ejemplo para la producción de o como planchas sustitutivas de vidrio, tales como por ejemplo, techos corredizos, pantallas frontales, traseras o laterales en construcción de vehículos o aeronaves y como cristal de seguridad.

- 20 Los materiales de poliuretano de acuerdo con la invención son además también sobresalientemente adecuados para el relleno transparente de componentes ópticos, electrónicos u optoelectrónicos, tales como por ejemplo de módulos solares, diodos que emiten luz o de lentes o colimadores, tal como se usan, por ejemplo, como óptica suplementaria en lámparas LED o faros de automóviles.

- 25 Un campo de uso especialmente preferente para los materiales de poliuretano de acuerdo con la invención obtenibles a partir de los poliisocianatos aralifáticos bajos en monómeros A) es, sin embargo, la producción de lentes de gafas ligeras de plástico que tienen un índice de refracción alto y un número de Abbe alto. Las lentes de gafas producidas de acuerdo con la invención se distinguen por propiedades mecánicas de resistencia, en particular dureza y resistencia al impacto así como buena resistencia al rayado y además son fáciles para trabajar y pueden colorearse según se desee.

30 **Ejemplos**

A menos que se señale otra cosa, todos los datos de porcentaje se refieren al peso.

Los contenidos de NCO se determinaron volumétricamente de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 11909.

Los índices de OH se determinaron volumétricamente de acuerdo con la parte 2 de la norma DIN 53240 y los índices de acidez de acuerdo con la norma DIN 3682.

- 35 Los contenidos de monómeros se midieron por cromatografía de gases con un patrón interno de acuerdo con la norma DIN EN ISO 10283.

Todas las medidas de viscosidad se hicieron con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (DE) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219.

- 40 La temperatura de transición vítrea T_g se determinó por medio de DSC (calorimetría de barrido diferencial) usando un aparato Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, DE) a una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

Las durezas Shore se midieron de acuerdo con la norma DIN 53505 con la ayuda de un aparato de prueba de dureza Shore Zwick 3100 (empresa Zwick, DE).

Los índices de refracción y los números de Abbe se midieron en refractómetro de Abbe, modelo B de Zeiss.

45 **Compuestos de partida**

Poliisocianato A1)

- 50 Se dosificaron de forma continua 60,0 g (3,3 mol) de agua a de una mezcla de 2.820 g (15 mol) de 1,3-bis(isocianatometil)benceno (m-XDI) y 1,15 g (0,55 mol) de fosfato de dibutilo a una temperatura de 80 °C durante un periodo de 5 horas, en atmósfera de nitrógeno y con agitación. Poco tiempo después del comienzo de la adición de agua, comenzó un desprendimiento constante de CO₂, que terminó después de un tiempo tras la agitación de 3 horas a 90 °C. Había presencia de una solución incolora de un poliisocianato de biuret m-XDI (40,8 % en peso) en diisocianato monomérico en exceso (59,2 % en peso).

Contenido en NCO: 30,0 %

Viscosidad (23 °C): 340 mPas

Índice de refracción n_D^{20} : 1,5737

Densidad (a 23 °C): 1,236 g/cm⁻³

5 Poliisocianato A2)

Se añadieron 70 g (0,77 mol) de 1,3-butanodiol en porciones a 940 g (5,0 mol) de m-XDI a 70 °C en un periodo de una hora, en atmósfera de nitrógeno y con agitación y cuando la adición hubo finalizado la mezcla se agitó durante una hora adicional. La mezcla de reacción se calentó después a 95 °C y la reacción de alofanatación se inició mediante la adición de 0,3 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de un tiempo de reacción de 10 horas a 95 °C, el contenido de NCO había caído al 28,5 % y el catalizador se desactivó mediante la adición de 0,25 g de ácido orto-fosfórico (al 85 %) y agitando a 90 °C durante dos horas. Había presencia de una solución incolora de un poliisocianato de alofanato m-XDI (al 40,2 % en peso) en diisocianato monomérico en exceso (al 59,8 % en peso).

Contenido en NCO: 27,9 %

Viscosidad (a 23 °C): 520 mPas

15 Índice de refracción n_D^{20} : 1,5625

Densidad (a 23 °C): 1,220 g/cm⁻³

Poliisocianato A3)

Se añadieron 9,4 g (0,09 mol) de alcohol bencílico a 940 g (5,0 mol) de m-XDI a 70 °C, en atmósfera de nitrógeno y con agitación y la mezcla se calentó después a 110 °C. Se añadieron 2,2 g de una solución al 50 % de 2-etil-hexanoato de cinc (II) en 2-etil-1-hexanol en continuo como catalizador de trimerización durante un periodo de 4 horas. La mezcla de reacción se agitó a 110 °C durante dos horas adicionales y después se enfrió a 90 °C y la reacción de trimerización se detuvo por adición de 0,4 g de ácido orto-fosfórico (al 85 %) y después de agitar durante dos horas. Había presencia de una solución incolora de un poliisocianato de m-XDI que contenía grupos isocianurato (al 41,4 % en peso) en diisocianato monomérico en exceso (al 58,6 % en peso).

25 Contenido en NCO: 30,0 %

Viscosidad (a 23 °C): 670 mPas

Índice de refracción n_D^{20} : 1,5765

Densidad (a 23 °C): 1,242 g/cm⁻³

Poliisocianato A4)

30 Se dispusieron 940 g (5,0 mol) de m-XDI en un aparato con agitación a 60 °C en atmósfera de nitrógeno seco. Se añadieron en porciones 2,5 g de una solución al 50 % de hidrogenodifluoruro de tetrabutilfosfonio en isopropanol/metanol (2:1) como catalizador en un periodo de 20 minutos de tal forma que la temperatura interna no superó 70 °C. Después de alcanzar un contenido de NCO del 35,0 %, la reacción se detuvo por adición de 0,75 g de fosfato de dibutilo y se agitó después a 70 °C durante una hora. Había presencia de una solución incolora de un poliisocianato de m-XDI que contenía grupos isocianurato y grupos iminoxadiazindiona (al 46,6 % en peso) en diisocianato monomérico en exceso (al 53,4 % en peso).

Contenido en NCO: 34,4 %

Viscosidad (a 23 °C): 50 mPas

Índice de refracción n_D^{20} : 1,5651

40 Densidad (a 23 °C): 1,236 g/cm⁻³

Asociado de reacción con funcionalidad hidroxilo B1)

Poliesterpoliol exento de disolvente, preparado como se describe en el documento WO 2010/083958 en los compuestos de partida como el asociado de reacción con funcionalidad hidroxilo B1).

Viscosidad (a 23 °C): 19.900 mPas

45 Número de OH: 628 mg de KOH/g

Número ácido: 2,2 mg de KOH/g

Funcionalidad OH: 2,6

Peso molecular promedio: 243 g/mol (calculado a partir del índice de OH)

Asociado de reacción con funcionalidad mercapto B2)

- 5 Tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (= THIOCURE[®] PETMP, empresa Bruno Bock, DE)

Peso equivalente: 122,2 g/equivalente de SH

Comparados con los poliuretanos conocidos hasta la fecha que se han preparado usando exclusivamente diisocianatos aralifáticos monoméricos, los materiales de poliuretano de acuerdo con la invención se curan

Ejemplos 1 a 10 (Preparación de masas de relleno de poliuretano)

- 10 Para la preparación de masas de relleno, las mezclas de poliisocianato A) y los componentes de polioliol B) se precalentaron a 50 °C en las combinaciones y proporciones de cantidades (partes en peso) establecidas en la Tabla 1, correspondiendo en cada caso a una relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos frente a grupos isocianato de 1: 1 y la mezcla se homogeneizó usando un SpeedMixer DAC 150 FVZ (Hauschild, DE) durante 1 minuto a 3.500 rpm y después se vertió manualmente en moldes de polipropileno abiertos no calentados.
- 15 Para la comparación, las masas de relleno correspondientes se prepararon en una manera análoga usando m-XDI monomérica como el componente poliisocianato. Después de curar a 70 °C en un armario de secado durante 24 horas, las probetas (diámetro 50 mm, altura 5 mm) se extrajeron del molde.

- 20 Después de un tiempo de post-curado de 24 horas adicionales a temperatura ambiente, las probetas se evaluaron para determinar sus propiedades mecánicas y ópticas. Los resultados de los ensayos se encuentran, asimismo, en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1:

Ejemplo	1 (comparación)	2	3	4	5	6 (comparación)	7	8	9	10
m-XDI	27,9	-	-	-	-	43,5	-	-	-	-
Mezcla de poliisocianatos A1)	-	36,1	-	-	-	-	52,9	-	-	-
Mezcla de poliisocianatos A2)	-	-	38,3	-	-	-	-	55,3	-	-
Mezcla de poliisocianatos A3)	-	-	-	36,6	-	-	-	-	53,4	-
Mezcla de poliisocianatos A4)	-	-	-	-	33,4	-	-	-	-	50,0
Asociado de reacción B1)	72,1	63,9	61,7	63,4	66,6	-	-	-	-	-
Asociado de reacción B2)	-	-	-	-	-	56,5	47,1	44,7	46,7	50,0
Aspecto	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente
Tg [°C]	76	97	92	100	91	85	103	102	109	101
Dureza Shore D	81	85	86	86	89	78	87	85	83	89
Densidad [g/cm ³]	1,255	1,245	1,238	1,251	1,247	1,370	1,339	1,315	1,344	1,340
Contracción de volumen [en %]	9,2	6,8	6,5	7,0	7,3	9,9	6,5	5,4	6,6	6,5
Índice de refracción n_D^{20}	1,5551	1,5669	1,5613	1,5600	1,5626	1,5927	1,5969	1,5899	1,5964	1,5967
Número de Abbe	41	36	37	44	41	34	37	37	36	37

La comparación muestra que las masas de relleno preparadas de acuerdo con la invención (Ejemplos 2 a 5 y 7 a 10) se curan con significativamente menos contracción de volumen que las masas preparadas usando exclusivamente m-XDI monomérico como el componente de poliisocianato (Ejemplos de comparación 1 y 6) y de este modo, al mismo tiempo, conducen a índices de refracción más altos y a durezas y temperaturas de transición vítrea más altas.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de componentes de poliisocianato exentos de disolvente A) que están constituidos por del 5 al 95 % en peso de moléculas de poliisocianato construidas a partir de al menos dos moléculas de diisocianato aralifáticas y del 95 al 5 % en peso de diisocianatos aralifáticos monoméricos y presentan un contenido de grupos isocianato del 18 al 43 % en peso, para la fabricación de cuerpos de poliuretano compactos o espumados resistentes a la luz.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes de poliisocianato A) presentan estructuras de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazindiona, alofanato y/o biuret.
- 10 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 y la reivindicación 2, caracterizado porque los componentes de poliisocianato A) son poliisocianatos a base de 1,3-bis(isocianatometil)benceno, 1,4-bis(isocianatometil)benceno y/o 1,3-bis(2-isocianatopropan-2-il)-benceno con un contenido de grupos isocianato del 24 al 35 % en peso.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de cuerpos de poliuretano transparentes compactos.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque los cuerpos de poliuretano son piezas sustitutivas de vidrio.
- 15 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque los cuerpos de poliuretano son componentes ópticos, optoelectrónicos o electrónicos.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque los componentes son lentes ópticas o lentes de gafas.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque los componentes son diodos emisores de luz.
9. Procedimiento para la preparación de materiales de poliuretano resistentes a la luz por reacción sin disolventes de
 - 20 A) mezclas de poliisocianato que están constituidas por del 5 al 95 % de moléculas de poliisocianato construidas a partir de al menos dos moléculas de diisocianato aralifáticas y del 95 al 5 % en peso de diisocianatos aralifáticos monoméricos y presentan un contenido de grupos isocianato del 18 al 43 % en peso,
 - con
 - 25 B) asociados de reacción reactivos frente a grupos isocianato con una funcionalidad promedio de 2,0 a 6,0 y dado el caso usando conjuntamente
 - C) coadyuvantes y aditivos adicionales,
 manteniendo una relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianatos de 0,5:1 a 2,0:1.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque como componente C se usan catalizadores, estabilizadores frente a UV, antioxidantes y/o agentes de desmoldeo.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la reacción de los asociados de reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 40 a 180 °C y a una presión de hasta 30.000 kPa.