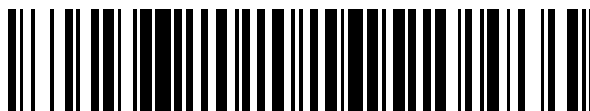


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 140**

51 Int. Cl.:

C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2011 E 11732474 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2596041**

54 Título: **Poliuretanos que tienen alta refracción de la luz**

30 Prioridad:

20.07.2010 DE 102010031684

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

04.11.2014

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 2 518 140 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 que tienen alta refracción de la luz

Se conoce la preparación de plásticos resistentes a la luz y resistentes a la intemperie por reacción de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con compuestos que contienen átomos de hidrógeno ácidos. Dependiendo de la naturaleza de los copartícipes de reacción con H ácidos, tales como, por ejemplo, polioles, poliaminas y/o politioles, se forman aquí productos de poliadición que tienen, por ejemplo, estructuras de uretano, urea y/o tiouretano.

El término general "poliuretanos" se usa también a continuación como un sinónimo para el gran número de diferentes polímeros que se pueden preparar a partir de poliisocianatos y de compuestos con H ácidos.

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

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

La preparación de materiales de poliuretano transparentes con un índice de refracción alto se ha descrito ya frecuentemente. Como regla general, los denominados diisocianatos aralifáticos, es decir los diisocianatos en los que están presentes los grupos isocianato unidos a un sistema aromático por medio de restos alifáticos, se emplean como el componente de poliisocianato en este contexto. Debido a sus estructuras aromáticas, los diisocianatos aralifáticos dan poliuretanos que tienen un índice de refracción incrementado y al mismo tiempo los grupos isocianato unidos alifáticamente garantizan la resistencia a la luz y la baja tendencia al amarilleo que se requieren para usos de alta calidad.

Los documentos US-A 4 680 369 y US-A 4 689 387 describen, por ejemplo, poliuretanos y politiouretanos que son adecuados como materiales de lentes, y en la preparación de los cuales se combinan polioles que comprenden azufre o compuestos alifáticos mercapto-funcionales especiales con diisocianatos aralifáticos, 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.

También se mencionan diisocianatos aralifáticos, tales como m- y p-XDI o m-TMXDI, como el componente de poliisocianato preferido para la preparación de materiales de lentes de refracción alta en un gran número de publicaciones adicionales, 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. En este contexto sirven como componentes reticuladores para polioles y/o politioles y, dependiendo del copartícipe de reacción, dan 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.

Todos los procedimientos mencionados hasta el momento para la preparación de materiales de poliuretano de alta refracción de la luz para usos ópticos tienen, sin embargo, la considerable desventaja común de que usan grandes cantidades de diisocianatos aralifáticos, que se clasifican como sustancias de trabajo sensibilizantes o incluso tóxicas que son un riesgo para la salud y, en algunos casos, tienen una presión de vapor alta. El procesado de estos diisocianatos monoméricos requiere un gasto elevado en materia de seguridad por motivos de higiene laboral. Además, existe la posibilidad de que, en especial, si se usa un exceso de poliisocianato, como se propone, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 235 743 o EP-A 0 506 315, el diisocianato monomérico que no ha reaccionado permanezca en la pieza conformada producida, por ejemplo un cristal para gafas, durante un tiempo relativamente largo y se pueda separar de este por evaporación lentamente.

El motivo principal para el uso de diisocianatos aralifáticos en forma monomérica es que los derivados de bajo contenido de monómeros conocidos de estos diisocianatos tienen una viscosidad extremadamente alta a temperatura ambiente, e incluso son usualmente compuestos sólidos, que hasta ahora se ha asumido que no son adecuados como tales para usos sin disolventes, tales como para la preparación de masas de relleno. Los poliisocianatos de bajo contenido de monómeros basados en diisocianatos aralifáticos, en consecuencia, también se usan en la actualidad exclusivamente disueltos en disolventes orgánicos, por ejemplo, para lacas, adhesivos o tintas de impresión.

El objetivo de la presente invención, por lo tanto, era el de proporcionar materiales de poliuretano altamente transparentes novedosos que fueran estables a la luz y a la intemperie y que tuvieran una alta refracción de la luz y una dispersión baja, y que no tuvieran las desventajas de los sistemas conocidos. Los materiales de poliuretano novedosos se deben basar en materias primas toxicológicamente aceptables y procesables por procedimientos

convencionales, por ejemplo por colado sencillo manual o con la ayuda de máquinas adecuadas, por ejemplo por el procedimiento RIM, para dar artículos moldeados transparentes altamente reticulados, en particular para usos ópticos de alta calidad.

Se ha podido lograr este objetivo proporcionando los poliuretanos descritos con más detalle a continuación.

- 5 La invención descrita a continuación con más detalle se basa en la sorprendente observación de que los poliisocianatos de bajo contenido de monómeros libres de disolventes basados en diisocianatos aralifáticos que tienen una viscosidad extremadamente alta o incluso sólidos a temperatura ambiente pueden reducir sus viscosidades calentando suavemente a temperaturas comparativamente moderadas de, por ejemplo, 50 °C, en tal medida que ya se pueden procesar sin problemas bajo condiciones convencionales para dar cuerpos de poliuretano que no amarillean resistentes a la luz que se distinguen por una alta refracción de la luz y al mismo tiempo un número de Abbe alto. Esto no se esperaba en absoluto, puesto que, por ejemplo, se sabe que los poliisocianatos de bajo contenido de monómeros basados en diisocianatos cicloalifáticos o aromáticos, que asimismo son sólidos en la forma libre de disolvente, tienen puntos de reblandecimiento o temperaturas de fusión en un intervalo claramente superior a 80 °C.
- 10 Aunque, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 329 388 y EP-A 0 378 895, la materia objeto de los cuales es la de procedimientos para la producción de lentes de plásticos de poliuretano o poliuretano, además de listas extensas de diisocianatos que son potencialmente adecuados como componentes de síntesis e incluyen, entre otros, diisocianatos aralifáticos, tales como, por ejemplo, XDI, bis(isocianatoetil)benceno, bis(isocianatopropil)benceno, TMXDI, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno o bis(isocianatometil)difenil éter, también existe la indicación global de que los prepolímeros, uretanos, carbodiimidas, ureas, biuretes, dímeros y trímeros de los diisocianatos mencionados son asimismo poliisocianatos de partida adecuados para la preparación de materiales para lentes, el experto en la técnica no ha podido deducir de estas publicaciones ninguna indicación concreta de la idoneidad particular de los poliisocianatos aralifáticos de bajo contenido de monómeros descritos con más detalle a continuación para la preparación de materiales de plásticos que tengan un índice de refracción alto. Más precisamente, los ejemplos de estas publicaciones también se han llevado a cabo exclusivamente usando diisocianatos monoméricos, incluidos m-XDI y m-TMXDI.
- 25

Objeto de la presente invención es el uso de componentes de poliisocianato A) libres de disolvente que están constituidos por al menos dos moléculas de diisocianato aralifático y tienen un contenido de grupos isocianato del 10 al 22 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 1,0 % en peso para la producción de cuerpos de poliuretano compactos o espumados resistentes a la luz.

30

Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de materiales de poliuretano resistentes a la luz por reacción sin disolvente de

A) un componente de poliisocianato que está constituido por al menos dos diisocianatos aralifáticos y tiene un contenido de grupos isocianato del 10 al 22 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 1,0 % en peso, con

35

B) copartícipes de reacción que son reactivos con grupos isocianato y tienen una funcionalidad promedio de 2,0 hasta 6,0 y eventualmente usando conjuntamente

C) otros coadyuvantes y aditivos,

manteniendo una proporción de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos que son reactivos con isocianatos de 0,5 : 1 hasta 2,0 : 1.

40

Finalmente también son objeto de la invención los artículos moldeados espumados o compactos transparentes producidos a partir de las materiales de poliuretano resistentes a la luz obtenibles de este modo.

En cuanto al componente de poliisocianato A) se trata de poliisocianatos que comprenden grupos uretdiona, isocianurato, iminooxadiazinadiona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazinatriona y se basan en diisocianatos aralifáticos que, a 23 °C, están en forma sólida o tienen una viscosidad de más de 150.000 mPa·s y cuyo contenido de grupos isocianato es del 10 hasta el 22 % en peso y de diisocianatos aralifáticos monoméricos es menos del 1,0 % en peso.

45

Diisocianatos de partida aralifáticos adecuados para la preparación de los componentes de poliisocianato A) son cualesquiera diisocianatos deseados cuyos grupos isocianato estén presentes unidos a un compuesto aromático eventualmente sustituido adicionalmente por medio de restos alifáticos eventualmente 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-

50

55

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 cualquier mezcla deseada de estos diisocianatos.

- 5 La preparación de los componentes de poliisocianato A) a partir de los diisocianatos aralifáticos mencionados se puede llevar a cabo por procedimientos convencionales para la oligomerización de diisocianatos, tal como se describen, por ejemplo, en *Laas et al., J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200*, y la posterior retirada de los diisocianatos monoméricos que no han reaccionado por destilación o extracción. Ejemplos concretos de poliisocianatos de diisocianatos aralifáticos de bajo contenido de monómeros se encuentran, por ejemplo, en los
- 10 documentos JP-A 2005161691, JP-A 2005162271 y EP-A 0 081 713.

Poliisocianatos A) preferidos son los que tienen una estructura de uretdiona, alofanato, isocianurato, iminooxadiazinadiona y/o biuret.

- 15 Poliisocianatos A) de forma particularmente preferente son los del tipo descrito anteriormente basados en m-XDI, p-XDI y/o m-TMXDI que tienen un contenido de grupos isocianato del 11 hasta el 21,5 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 0,8 %.

Poliisocianatos muy particularmente preferidos de componente A) son los del tipo descrito anteriormente basados en m-XDI y que tienen un contenido de grupos isocianato del 15 hasta el 21 % y un contenido de XDI monomérico de menos del 0,5 %.

- 20 Los diisocianatos de partida aralifáticos empleados para la preparación del componente de poliisocianato A) se pueden preparar por cualquier procedimiento deseado, por ejemplo por fosgenación en fase líquida o en fase gas o por una ruta libre de fosgeno, por ejemplo por escisión de uretano.

- 25 Los poliisocianatos de bajo contenido de monómeros A) son, por regla general, resinas sólidas claras, prácticamente incoloras, cuya viscosidad a 23 °C es más de 150.000 mPa·s y cuyo contenido de grupos isocianato es preferentemente del 11 hasta el 21 % en peso, de forma particularmente preferente del 15 hasta el 21 % en peso, y cuya funcionalidad de isocianato promedio es preferentemente de 2,2 hasta 5,0, de forma particularmente preferente de 3,0 a 4,5. Los poliisocianatos A) son de bajo contenido de monómeros residuales, puesto que tienen un contenido residual en diisocianatos monoméricos de menos del 1 % en peso, preferentemente de menos del 0,8 % en peso, de forma particularmente preferente de menos del 0,53 % en peso.

- 30 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 copartícipes de reacción B) discrecionales libres de disolvente que sean reactivos con grupos isocianato y tengan una funcionalidad promedio en el sentido de la reacción de adición de isocianatos de 2,0 hasta 6,0, preferentemente de 2,5 hasta 4,0, de forma particularmente preferente de 2,5 hasta 3,5.

- 35 Estos son, en particular, los polioliéteres, polioliésteres, polioleterésteres, polioltioéteres, polioliésteres modificados por polímeros, polioliésteres de injerto convencionales, en particular, los basados en estireno y/o acrilonitrilo, poliéter-poliaminas, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo que se conocen por la química de los poliuretanos y que tienen habitualmente un peso molecular de 106 hasta 12.000, preferentemente de 250 a 8.000. Se puede encontrar un amplio resumen de copartícipes de reacción B) adecuados, por ejemplo, en N. Adam et al.: *"Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7ª ed., cap. 3,2 – 3,4, Wiley-VCH, Weinheim 2005*.
- 40

- 45 Polioliésteres 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, donde corresponden a lo establecido anteriormente con respecto a la funcionalidad y al peso molecular. Los polioliésteres B) particularmente preferidos son productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno en glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina y/o pentaeritritol.

Polioliésteres B) adecuados son, por ejemplo, los del tipo mencionado en el documento EP-A 0 978 523, página 5, líneas de 17 a 47 o en el documento EP-A 0 659 792 página 6, líneas de 8 a 19, en tanto corresponden a lo establecido anteriormente, preferentemente aquellos cuyo índice de hidroxilo es de 20 hasta 650 mg de KOH/g.

- 50 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 mezcla empleados, éstos son politiioetermixtopoliolios, polioltioéter-ésteres o polioltioéter-éster-amidas.

- 55 Los poliactal poliolios que son adecuados como componente B) son, por ejemplo, los productos de reacción conocidos de glicoles simples, tales como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenildimetilmetano (aducto de 2 moles 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.

Además, también son bien adecuados como componente B) aminopoliéteres o mezclas de aminopoliéteres, es decir, poliéteres que tienen grupos que son reactivos con grupos isocianato que están compuestos por grupos amino unidos aromática o alifáticamente, primarios y/o secundarios al menos hasta en un 50 % en equivalentes, preferentemente al menos hasta un 80 % en equivalentes, y el resto por grupos hidroxilo unidos alifáticamente primarios y/o secundarios, . Dichos 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. También son adecuados como componente de partida E) poliéter-uretanos o poliéter-ureas aminofuncionales como los que se pueden preparar, por ejemplo, por el procedimiento del documento DE-A 2 948 419 por hidrólisis de prepolímeros de poliéteres isocianato-funcionales, o asimismo, los poliésteres del intervalo de peso molecular mencionado anteriormente que contienen grupos amino.

Otros componentes B) adecuados que son reactivos con grupos isocianato también son, por ejemplo, los polioles 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 polioles alifáticos o aromáticos con apertura del anillo epóxido.

También se pueden emplear eventualmente como componente B) polibutadienos que contienen grupos hidroxilo.

Componentes B) que son reactivos con grupos isocianato y son adecuados para la preparación de materiales de poliuretano que tienen una refracción de la luz particularmente muy alta también son, en particular, compuestos de politio, por ejemplo, alcanotioles simples, tales como, por ejemplo, metanoditio, 1,2-etanoditio, 1,1-propanoditio, 1,2-propanoditio, 1,3-propanoditio, 2,2-propanoditio, 1,4-butanoditio, 2,3-butanoditio, 1,5-pentanoditio, 1,6-hexanoditio, 1,2,3-propanotritio, 1,1-ciclohexanoditio, 1,2-ciclohexanoditio, 2,2-dimetilpropano-1,3-ditio, 3,4-dimetoxibutano-1,2-ditio y 2-metilciclohexano-2,3-ditio, 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(mercaptometil)-1,10-dimercapto-3,8-ditiadecano, tetraquis(mercaptometil)metano, 1,1,3,3-tetraquis(mercaptometil)propano, 1,1,5,5-tetraquis(mercaptometil)-3-tiapentano, 1,1,6,6-tetraquis(mercaptometil)-3,4-ditiahexano, 2-mercaptometil-1,3-dimercaptopropano, 2,3-bis(mercaptometil)-1-mercaptopropano, 2,2-bis(mercaptometil)-1,3-dimercaptopropano, bis(mercaptometil) sulfuro, bis(mercaptometil)disulfuro, bis(mercaptometil)-sulfuro, bis(mercaptometil)disulfuro, bis(mercaptometil)sulfuro, bis(mercaptometil)disulfuro, bis(mercaptometil)metano, tris(mercaptometil)metano, bis(mercaptometil)metano, tris(mercaptometil)metano bis(mercaptometil)metano, 1,2-bis(mercaptometil)etano, 1,2-bis(mercaptometil)etano, 2-(mercaptometil)etano, 1,3-bis(mercaptometil)propano, 1,3-bis(mercaptometil)propano, 1,2,3-tris(mercaptometil)propano, 1,2,3-tris(mercaptometil)propano, 1,2,3-tris(mercaptometil)propano, tetraquis(mercaptometil)metano, tetraquis(mercaptometil)metano, tetraquis(mercaptometil)metano, 2,5-dimercapto-1,4-ditiano, 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano y oligómeros de los mismos obtenibles de acuerdo con el documento JP-A 07118263, 1,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano, 1,5-bis(2-mercaptometil)-1,4-ditiano, 2-mercaptometil-6-mercapto-1,4-ditiacicloheptano, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-tritiano, 2,4,6-trimercaptometil-1,3,5-tritiano y 2-(3-bis(mercaptometil)-2-tiapropil)-1,3-ditio, tales como, por ejemplo, bis(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, (2-mercaptoacetato) de dietilenglicol, (3-mercaptopropionato) de dietilenglicol, (3-mercaptopropionato) de 2,3-dimercapto-1-propanol, bis(2-mercaptoacetato) de 3-mercapto-1,2-propanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 3-mercapto-1,2-propanodiol, tris(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptoacetato) de trimetiloletano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetiloletano, tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(2-mercaptoacetato) de glicerol, tris(3-mercaptopropionato) de glicerol, bis(2-mercaptoacetato) de 1,4-ciclohexanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-ciclohexanodiol, bis(2-mercaptoacetato) de hidroximetil sulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroximetil sulfuro, (2-mercaptoacetato) de hidroxietil sulfuro, (3-mercaptopropionato) de hidroxietil sulfuro, (2-mercaptoacetato) de hidroximetil disulfuro, (3-mercaptopropionato) de hidroximetil disulfuro, tioglicolato de (éster 2-mercaptoetilico) y tiodipropionato de bis(éster 2-mercaptoetilico) así como compuestos tio aromáticos, tales como, por ejemplo, 1,2-dimercaptobenceno, 1,3-dimercaptobenceno, 1,4-dimercaptobenceno, 1,2-bis(mercaptometil)benceno, 1,4-bis(mercaptometil)benceno, 1,2-bis(mercaptometil)benceno, 1,4-bis(mercaptometil)benceno, 1,2,3-trimercaptobenceno, 1,2,4-trimercaptobenceno, 1,3,5-trimercaptobenceno, 1,2,3-tris(mercaptometil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptometil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptometil)benceno, 1,2,3-tris(mercaptometil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptometil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptometil)benceno, 2,5-toluenditio, 3,4-toluenditio, 1,4-naftalenditio, 1,5-naftalenditio, 2,6-naftalenditio, 2,7-naftalenditio, 1,2,3,4-tetramercaptobenceno, 1,2,3,5-tetramercaptobenceno, 1,2,4,5-tetramercaptobenceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometil)benceno, 2,2'-dimercaptobifenilo y 4,4'-dimercaptobifenilo.

Compuestos politio B) preferidos son politioéter- y politioésteres del tipo mencionado. Los compuestos politio B) particularmente preferidos son 4-mercaptometil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 2,5-bismercaptometil-1,4-ditiano, 1,1,3,3-tetraquis(mercaptometil)propano, 5,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, tris(3-mercaptopropionato) de 4,8-dimercaptometil-1,11-

dimercapto-3,6,9-tritriaundecano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercptoacetato) de trimetiloletano, tetraquis(2-mercptoacetato) de pentaeritritol y tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

Además, también son adecuados como componentes B) que son reactivos con grupos isocianato compuestos hidroxi que comprenden azufre. Pueden mencionarse aquí, a modo de ejemplo, mecapto-alcoholes simples, tales como, por ejemplo, 2-mercptoetanol, 3-mercaptopropanol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercaptopropanol y ditioeritritol, alcoholes que comprenden estructuras de tioéteres, tales como, por ejemplo, di(2-hidroxietil)sulfuro, 1,2-bis(2-hidroxietilmercpto)etano, bis(2-hidroxietil)disulfuro y 1,4-ditiano-2,5-diol, o dioles que comprenden azufre que tienen una estructura de poliéster-uretano, politioéster-uretano, poliéster-tiouretano o politioéster-tiouretano, del tipo mencionado en el documento EP-A 1 640 394.

- 10 También se pueden emplear como compuestos B) que son reactivos con isocianatos en la preparación de los materiales de poliuretano resistentes a la luz de acuerdo con la invención componentes hidroxi y/o aminofuncionales de bajo peso molecular, es decir los que tienen un intervalo de peso molecular de 60 hasta 500, preferentemente de 62 hasta 400.

- 15 Estos son, por ejemplo, alcoholes mono- o polifuncionales simples que tienen de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 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-hidroxietil)-hidroquinona, 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxíciclohexano o isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietilo).

- 20 Ejemplos de compuestos aminofuncionales de bajo peso molecular adecuados son, por ejemplo, aminas alifáticas y cicloalifáticas y aminoalcoholes que tienen 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, isoforonadiamina, dietilentriamina, etanolamina, aminoetiletanolamina, diaminociclohexano, hexametilentiamina, metiliminobispropilamina, iminobispropilamina, bis(aminopropil)piperazina, aminoetilpiperazina, 1,2-diaminociclohexano, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,8-p-diaminomentano, 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-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-diaminodíciclohexilmetano, 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.

- 35 Ejemplos de poliaminas aromáticas, en particular diaminas, que tienen pesos moleculares inferiores a 500 que son compuestos B) adecuados que son reactivos con isocianatos 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'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dietil-5,5'-diisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1-metil-2,6-diamino-3-isopropilbenceno, mezclas líquidas de polifenilpolimetilpoliaminas, tal como son obtenibles de manera conocida por condensación de anilina con formaldehído y cualquier mezcla deseada de dichas poliaminas. A este respecto, por ejemplo, se pueden mencionar, en particular, mezclas de 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno con 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno en una proporción en peso de 50 : 50 hasta 85 : 15, preferentemente de 65 : 35 hasta 80 : 20.

- 45 Asimismo, es posible el uso de poliéteres aminofuncionales de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares inferiores a 500. Estos son, por ejemplo, los que tienen grupos amino unidos aromática o alifáticamente, primarios y/o secundarios, cuyos grupos amino están unidos eventualmente a las cadenas de poliéteres 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.

- 50 También se pueden emplear eventualmente diaminas alifáticas impedidas estéricamente que tienen dos grupos amino unidos como grupos secundarios como componentes B) que son reactivos con grupos isocianato, tales como, por ejemplo, los productos de reacción, conocidos a partir del 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 en isoforonadiamina, o los productos de hidrogenación, descritos, por ejemplo, en el documento DE-A 19 701 835, de bases de Schiff accesibles a partir de diaminas y cetonas alifáticas y/o cicloalifáticas, tales como, por ejemplo, diisopropilcetona.

Copartícipes de reacción B) preferidos para las mezclas de poliisocianato A) son los polioliéteres, polioliésteres y/o aminopoliéteres poliméricos mencionados anteriormente, los compuestos de politio mencionados, los alcoholes

polifuncionales alifáticos y cicloalifáticos de bajo peso molecular, así como las aminas polifuncionales de bajo peso molecular mencionadas, en particular, diaminas alifáticas impedidas estéricamente que tienen dos grupos amino unidos como grupos secundarios.

Como copartícipes de reacción para las mezclas de poliisocianato A) son adecuadas cualesquier mezcla deseada de los componentes B) que son reactivos con grupos isocianato y que se mencionan anteriormente a modo de ejemplo también. Mientras que se obtienen materiales de poliuretano puros usando exclusivamente componentes hidroxifuncionales B), los poliuretanos puros se obtienen con el uso exclusivo de compuestos tio B) y los materiales de poliurea se obtienen con el uso exclusivo de poliaminas B), usando aminoalcoholes, mercaptoalcoholes o mezclas adecuadas de compuestos hidrox-, mercapto- y aminofuncionales como componente B), se pueden preparar compuestos de poliadición en los que la proporción en equivalentes de uretano con respecto a tiouretano y/o grupos urea se puede ajustar como se desee.

Los componentes de poliisocianato A) se emplean por regla general como el único componente de poliisocianato en la preparación de materiales de poliuretano resistentes a la luz. Sin embargo, también es posible, en principio, emplear los componentes de poliisocianato A) en una mezcla con cualquier otro poliisocianato de bajo contenido de monómeros libre de disolvente deseado, por ejemplo los poliisocianatos de lacas conocidos basados en hexametilendiisocianato (HDI) que tienen una estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintrona, tal como se describen, a modo de ejemplo, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200 y en el documento EP-A 0 798 299, las soluciones, conocidas por 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 libres de disolvente, descritos en los documentos EP-A 0 047 452 y EP-B 0 478 990, obtenibles a partir de mezclas de HDI y de isofofondiisocianato (IPDI) por dimerización y/o trimerización, o poliisocianatos de HDI modificados con poliéster del tipo conocido por documento EP-A 0 336 205.

Independientemente del tipo 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) que son reactivos con grupos isocianato se lleva a cabo manteniendo una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos que son reactivos con isocianatos de 0,5 : 1 hasta 2,0 : 1, preferentemente de 0,7 : 1 hasta 1,3 : 1, preferentemente de 0,8 : 1 hasta 1,2 : 1.

Además de los componentes de partida A) y B) mencionados, eventualmente se pueden usar conjuntamente otros coadyuvantes y aditivos C) en este contexto, tales como, por ejemplo, catalizadores, agentes de expansión, tensioactivos, estabilizadores frente a UV, estabilizadores de espuma, antioxidantes, agentes de desmoldeo, cargas y pigmentos.

Se pueden emplear catalizadores convencionales conocidos de la química del poliuretano, por ejemplo, para acelerar la reacción. Se pueden mencionar aquí, a modo de ejemplo, aminas terciarias, tales como, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, diciclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietil éter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- y N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, 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 de bis-(N,N-dimetilaminoetil); 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 bis(dimetilaminoetil)éter; sales metálicas, tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos y/o inorgánicos de hierro, plomo, bismuto, cinc y/o estaño en estados de oxidación habituales del metal, por ejemplo cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), de bismuto (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 dibutilestaño (IV) (DBTL), dicloruro de dibutilestaño (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 de 10 a 20 átomos de C y eventualmente grupos OH de cadena lateral.

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

Los catalizadores mencionados a modo de ejemplo se pueden emplear individualmente o en forma de cualquier mezcla deseada entre sí en la preparación de las materiales de poliuretano, poliuretano y/o poliurea resistentes a la luz de acuerdo con la invención y se emplean eventualmente en este contexto en cantidades del 0,01 hasta el 5,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 2 % en peso, calculadas como la cantidad total de catalizadores empleados, en base a la cantidad total de compuestos de partida usados.

Por el procedimiento de acuerdo con la invención se producen piezas de moldeo compactas preferentemente transparentes que tienen un índice de refracción alto. Sin embargo, por adición de agentes de expansión adecuados también se pueden obtener, si se desea, artículos de moldeo espumados. Los agentes de expansión que son adecuados para esto son, por ejemplo, sustancias orgánicas fácilmente volátiles, tales como, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos sustituidos con halógeno, tales como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorotrifluorometano o diclorodifluorometano, butano, hexano, heptano o dietil éter y/o gases inertes disueltos, tales como, por ejemplo, nitrógeno, aire o dióxido de carbono.

Agentes de expansión químicos posibles C), es decir, agentes de expansión que forman productos gaseosos debido a una reacción, por ejemplo, con grupos isocianato, son, 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 biocarbonato de amonio y/o carbamato de guanidina. También se puede lograr una acción de expansión por la adición de compuestos que se descomponen a temperaturas superiores a la temperatura ambiente con disociación de gases, por ejemplo, nitrógeno, por ejemplo, compuestos azoicos, tales como azodicarboxamida o nitrilo del ácido azoisobutírico. Otros ejemplos de agentes de expansión y detalles del uso de los agentes de expansión se describen en *Kunststoff-Handbuch*, volumen VII, publicado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, de 453 a 455 y de 507 a 510.

También se puede lograr una acción de expansión por la adición de compuestos que se descomponen a temperaturas superiores a la temperatura ambiente con disociación de gases, por ejemplo, nitrógeno, por ejemplo, compuestos azo, tales como azodicarboxamida o nitrilo del ácido azoisobutírico. Otros ejemplos de agentes de expansión y detalles del uso de los agentes de expansión se describen en *Kunststoff-Handbuch*, volumen VII, publicado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, de 453 a 455 y de 507 a 510. De acuerdo con la invención, también se pueden usar conjuntamente aditivos tensioactivos C) como emulsionantes y estabilizadores de espuma. Los emulsionantes adecuados son, 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, por ejemplo, oleato de dietilamina o estearato de dietanolamina. Las sales de metales alcalinos o las sales de amonio, tales como, por ejemplo, de ácidos dodecilbencensulfónicos, ácidos grasos, tales como ácido ricinoleico, o ácidos grasos poliméricos, o nonilfenol etoxilado también se pueden usar conjuntamente como aditivos tensioactivos.

Estabilizadores de espuma adecuados son, en particular, los poliéter siloxanos preferentemente solubles en agua conocidos, 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/polioxialquileño ramificados por medio de grupos alofanato, obtenibles de acuerdo con el documento DE-A 2 558 523, también son estabilizadores de espuma adecuados.

Los emulsionantes y estabilizadores mencionados anteriormente que eventualmente se van usar conjuntamente en el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear tanto individualmente como en cualquier combinación deseada entre sí.

Los artículos obtenidos a partir 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. No obstante, eventualmente se pueden usar conjuntamente agentes de protección frente a UV (fotoestabilizadores) o antioxidantes del tipo conocido como coadyuvantes y aditivos C) adicionales en su producción.

Estabilizadores frente a UV C) adecuados son, por ejemplo, derivados de piperidina, tales como, por ejemplo, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, sebacato de bis-(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 2-(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 éster 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 isoocílico del ácido α -ciano- β -fenilcinámico, o derivados de éster malónico, tales como, por ejemplo, éster dimetílico del ácido 4-metoxi-bencilidenmalónico, éster dietílico del ácido 4-metoxi-bencilidenmalónico y éster dimetílico del ácido 4-butoxi-bencilidenmalónico. Estos fotoestabilizadores se pueden emplear tanto individualmente como en cualquier combinación deseada entre sí.

Antioxidantes C) adecuados son, por ejemplo, los fenoles impedidos estéricamente 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-hidroxil-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, 2,2'-tio-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietilo, que se emplean tanto individualmente como en cualquier combinación deseada entre sí.

Otros coadyuvantes y aditivos C) que eventualmente se van a usar conjuntamente son, por ejemplo, reguladores celulares del tipo conocido por sí mismo, tales como, por ejemplo, parafinas o alcoholes grasos, los agentes ignífugos conocidos, tales como, por ejemplo, fosfato de tris-cloroetilo, fosfato o polifosfato de amonio, cargas, tales como, por ejemplo, sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de carbón, creta lavada o también fibras de vidrio de refuerzo. Finalmente, eventualmente también se pueden usar conjuntamente en el procedimiento de acuerdo con la invención agentes de desmoldeo internos, colorantes, pigmentos, estabilizadores de hidrólisis y sustancias que actúan de forma fungistática y bacteriostática conocidos por sí mismos.

Las sustancias auxiliares y los aditivos C) mencionados que eventualmente se van a usar conjuntamente, se pueden mezclar tanto con el componente poliisocianato A) y/o con el componente B) que es reactivo con 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 de bajo contenido de monómeros A), con la ayuda de unidades de mezcla adecuadas, con el componente B) que es reactivo con grupos isocianato, eventualmente usando conjuntamente las sustancias auxiliares y los aditivos C) mencionados anteriormente, en una forma libre de disolvente en la proporción equivalente mencionada anteriormente de grupos isocianato con respecto a grupos que son reactivos con isocianatos y se cura la mezcla por cualquier procedimiento deseado en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo, por vertido manual simple, pero preferentemente con la ayuda de máquinas adecuadas, tales como, por ejemplo, las máquinas de baja presión o de alta presión convencionales en tecnología de poliuretanos, o por el procedimiento de RIM, en un intervalo de temperaturas de 40 hasta 180 °C, preferentemente de 50 hasta 140 °C, de forma particularmente preferente de 60 hasta 120 °C y eventualmente bajo un incremento de presión de hasta 30 MPa (300 bar), preferentemente hasta 10 MPa (100 bar), de forma particularmente preferente hasta 4 MPa (40 bar).

En este procedimiento, los poliisocianatos A) y eventualmente también los componentes de partida B) se precalientan hasta una temperatura de al menos 40 °C, preferentemente al menos 50 °C, de forma particularmente preferente al menos 60 °C para reducir las viscosidades y eventualmente se desgasifican por aplicación de vacío.

Por regla general, los artículos producidos de esta manera a partir de los materiales de poliuretano preparados o que 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 hasta 60 min. Eventualmente, puede seguir un post-curado a una temperatura de 50 hasta 100 °C, preferentemente a 60 hasta 90 °C.

De esta manera se obtienen artículos de poliuretano resistentes a la luz y a la intemperie, compactos o espumados, que se distinguen por una resistencia alta a disolventes y productos químicos y propiedades mecánicas excepcionales, en particular, una termoestabilidad de forma excelente también a temperaturas más altas de, por ejemplo, 90 °C.

Preferentemente, los poliisocianatos aralifáticos de bajo contenido de monómeros A) se usan para la producción de artículos moldeados transparentes compactos. Estos artículos de poliuretano transparentes son adecuados para un gran número de usos diferentes, por ejemplo, para la producción de o como hojas sustitutivas de vidrio, tales como, por ejemplo, techos solares, lunas frontales, traseras o laterales en construcción de vehículos o aviones y como cristal de seguridad.

Además, los materiales de poliuretano de acuerdo con la invención también son especialmente adecuados para el relleno transparente de componentes ópticos, electrónicos u optoelectrónicos, tales como, por ejemplo, de módulos solares, diodos emisores de luz o de lentes o colimadores, tal como se emplean, por ejemplo, como óptica antepuesta en lámparas LED o faros de automóviles.

Sin embargo, un campo de uso particularmente preferido para los materiales de poliuretano de acuerdo con la invención obtenibles a partir de los poliisocianatos aralifáticos de bajo contenido de monómeros A) es la producción de cristales para gafas ligeros de plástico que tienen un índice de refracción alto y un número de Abbe alto. Las lentes para gafas producidas de acuerdo con la invención se distinguen por propiedades mecánicas excepcionales, en particular, dureza y resistencia al impacto, así como buena resistencia al rayado y además son fáciles de trabajar y se pueden colorear como se desee.

Ejemplos

A menos que se señale de otro modo, todos los datos en 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 el procedimiento de la parte 2 de la norma DIN 53240 y los índices de ácido de acuerdo con la norma DIN 3682.

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

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

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

- 10 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 (Zwick, DE).

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

Compuestos de partida

Poliisocianato A1)

- 15 Por el procedimiento descrito en el documento EP-A 0 157 088, ejemplo 6, se hicieron reaccionar 2.256 g (12 mol) de 1,3-bis(isocianatometil)benceno (m-XDI) con 18 g (1 mol) de agua en presencia de 46,5 g (0,25 mol) de anhídrido pívico y 200 g de fosfato de trietilo para dar un poliisocianato de biuret. Después se retiró el m-XDI en exceso por destilación en capa fina a una temperatura de 150 °C bajo una presión de 10 Pa (0,1 mbar). Se obtuvo una resina de color amarillo pálido altamente viscosa.

	Contenido de NCO:	21,1 %
20	Funcionalidad de NCO:	3,3
	m-XDI monomérico:	0,3 %
	Viscosidad (23 °C):	182.000 mPa·s
	Viscosidad (60 °C):	1.500 mPa·s

Poliisocianato A2)

- 25 Se añadieron 1,4 g (7 mmol) de tributilfosfina como catalizador a 940 g (5,0 mol) de m-XDI a temperatura ambiente, bajo nitrógeno y mientras se agitaba, y después se calentó la mezcla hasta 60 °C. Después de aproximadamente 1 hora, el contenido de NCO de la mezcla había caído hasta el 26,4 % y se interrumpió la reacción por adición de 1,3 g (7 mmol) de toluenosulfonato de metilo y calentando a 80 °C durante una hora. Después de la retirada del m-XDI en exceso sin reaccionar por destilación en capa fina a una temperatura de 150 °C bajo una presión de 10 Pa (0,1 mbar), se obtuvo un poliisocianato que comprendía grupos isocianurato y grupos uretdiona en forma de una resina casi incolora, vítrea.

	Contenido de NCO:	17,4 %
	Funcionalidad de NCO:	2,4
	m-XDI monomérico:	0,2 %
35	Viscosidad (60 °C):	6.800 mPa·s

Poliisocianato A3)

- 40 Se preparó el poliisocianato de m-XDI que comprende grupos isocianurato y grupos iminooxadiazindiona por el procedimiento descrito en el ejemplo 4 del documento EP-A 0 962 455 por trimerización de m-XDI usando una solución al 50 % de difluoruro de hidrógeno tetrabutilfosfonio en isopropanol/metanol (2:1) como catalizador, deteniendo la reacción a un contenido de NCO de la mezcla en bruto del 36 % por adición de fosfato de dibutilo. Después de la retirada del m-XDI sin reaccionar por destilación en capa fina a una temperatura de 150 °C bajo una presión de 10 Pa (0,1 mbar), se obtuvo una resina sólida vítrea con los siguientes datos característicos:

	Contenido de NCO:	20,4 %
	Funcionalidad de NCO:	3,2
45	m-XDI monomérico:	0,1 %

Viscosidad (60 °C): 8.500 mPa·s

Copartícipe de reacción hidroxifuncional B1)

Se preparó el poliéster libre de disolvente como se describe en el documento WO 2010/083958 bajo compuestos de partida como el copartícipe de reacción hidroxifuncional B1).

5 Viscosidad (23 °C): 19.900 mPa·s
 Índice de OH: 628 mg de KOH/g
 Índice de ácido: 2,2 mg de KOH/g
 Funcionalidad OH: 2,6
 Peso molecular promedio: 243 g/mol
 10 (calculado a partir del índice de OH)

Copartícipe de reacción mercaptofuncional B2)

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

Peso equivalente: 122,2 g/equivalente de SH

Ejemplos 1 a 8 (Preparación de masas de relleno de poliuretanos)

Para la preparación de masas de relleno, se precalentaron los poliisocianatos de bajo contenido de monómeros A) y los componentes de polioli B) hasta 60 °C en las combinaciones y proporciones de cantidades (partes en peso) establecidas en la tabla 1, correspondiendo en cada caso a una proporción de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos que son reactivos con grupos isocianato de 1 : 1, se homogeneizó la mezcla con la ayuda de un SpeedMixer DAC 150 FV (Hauschild, DE) a 3.500 rpm durante 1 min y después se coló manualmente en moldes de polipropileno no calentados, abiertos. Después de curar a 70 °C en una cabina de secado durante 24 horas, se retiraron del molde las probetas (diámetro 50 mm, altura 5 mm).

Después de un tiempo de post-curado de 24 horas adicionales a temperatura ambiente, se sometieron a prueba las probetas para determinar sus propiedades mecánicas y ópticas. Los resultados de prueba se encuentran asimismo en la siguiente tabla.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Poliisocianato A1)	69,0	-	-	62,0	-	-
Poliisocianato A2)	-	73,0	-	-	66,4	-
Poliisocianato A3)	-	-	69,8	-	-	62,8
Copartícipe de reacción B1)	31,0	27,0	30,2	-	-	-
Copartícipe de reacción B2)	-	-	-	38,0	33,6	37,2
Aspecto	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Tg [°C]	116	102	133	123	117	123
Dureza Shore D	84	89	91	90	88	89
Índice de refracción nD20	1,5769	1,5801	1,5782	1,6080	1,6113	1,5995
Número de Abbe	39	38	40	37	38	36

REIVINDICACIONES

1. Uso de componentes de poliisocianato A) libres de disolvente que están constituidos por al menos dos diisocianatos aralifáticos y tienen un contenido de grupos isocianato del 10 al 22 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 1,0 % en peso para la producción 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) tienen estructuras de uretdiona, alofanato, isocianurato, iminooxadiazindiona y/o biuret.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 y 2, **caracterizado porque** los componentes de poliisocianato A) son poliisocianatos basados en 1,3-bis(isocianatometil)benceno, 1,4-bis(isocianatometil)benceno y/o 1,3-bis(2-isocianatopropan-2-il)benceno que tienen un contenido de grupos isocianato del 11 al 21,5 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 0,8 %.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** los componentes de poliisocianato A) son poliisocianatos basados en 1,3-bis(isocianatometil)benceno que tienen un contenido de grupos isocianato del 15 al 21 % en peso y un contenido de diisocianato monomérico de menos del 0,5 %.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, **caracterizado porque** en la preparación de los componentes de poliisocianato A), el diisocianato aralifático monomérico que no ha reaccionado se retira del producto de reacción por extracción o destilación en capa fina.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de cuerpos de poliuretano transparentes compactos.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** los cuerpos de poliuretano son piezas sustitutivas de vidrio.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** los cuerpos de poliuretano son componentes ópticos, optoelectrónicos o electrónicos.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** los componentes son lentes ópticas o cristales para gafas.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** los componentes son diodos emisores de luz.
11. Procedimiento para la producción de cuerpos de poliuretano resistentes a la luz por reacción sin disolvente de
 - A) un componente de poliisocianato que está constituido por al menos dos diisocianatos aralifáticos y tiene un contenido de grupos isocianato del 10 al 22 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 1,0 % en peso, con
 - B) copartícipes de reacción que son reactivos con grupos isocianato y tienen una funcionalidad promedio de 2,0 hasta 6,0 y eventualmente usando conjuntamente
 - C) otros coadyuvantes y aditivos,manteniendo una proporción de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos que son reactivos con isocianatos de 0,5 : 1 hasta 2,0 : 1.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** como componente C) se emplean catalizadores, estabilizadores frente a UV, antioxidantes y/o agentes de desmoldeo.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** la reacción de los copartícipes de reacción se lleva a cabo a una temperatura de 40 °C hasta 180 °C bajo una presión de hasta 30 MPa (300 bar).