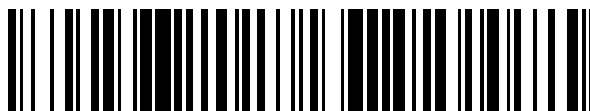


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 715**

51 Int. Cl.:

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/76 (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 11731403 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2596042**

54 Título: **Mezclas de poliisocianatos**

30 Prioridad:

20.07.2010 DE 102010031683

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

23.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 715 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

Mezclas de poliisocianatos

5 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 reactivos H-ácidos, como por ejemplo polioles, poliaminas y/o politioles, se forman de este modo productos de poliadición con, por ejemplo, estructuras de uretano, urea y/o tiouretano.

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

10 Para diversas aplicaciones, por ejemplo como un sustituto ligero para vidrio mineral para la fabricación de acristalamiento para construcción de automóviles o de aeronaves o como compuestos de colada para componentes ópticos, electrónicos u optoelectrónicos, hay que registrar actualmente en el mercado un interés creciente en composiciones de poliuretano transparentes, resistentes a la luz.

15 Para aplicaciones ópticas de alta calidad, como por ejemplo para lentes o cristales para gafas, existe generalmente el deseo de materiales plásticos que muestren alta refracción de la luz y al mismo tiempo una dispersión baja (número de Abbe alto).

20 La preparación de composiciones de poliuretano transparentes que tienen un índice de refracción alto se ha descrito ya muchas veces. En general, se usan como los componentes de poliisocianatos los así llamados diisocianatos aralifáticos, es decir diisocianatos cuyos grupos isocianato están unidos por medio de radicales alifáticos a un sistema aromático. Debido a sus estructuras aromáticas, los diisocianatos aralifáticos proporcionan poliuretanos que tienen un índice de refracción alto; al mismo tiempo, los grupos isocianato unidos alifáticamente garantizan la resistencia a luz y la tendencia a amarilleo baja requerida para aplicaciones de alta calidad.

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

30 Los diisocianatos aralifáticos, como m- y p-XDI o m-TMXDI, se mencionan también en un gran número de publicaciones adicionales, 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 los componentes de poliisocianato preferentes para la producción de materiales de lentes altamente refractivos. Ellos sirven como componentes reticuladores para polioles y/o politioles y, dependiendo del reactivo, 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.

35 El documento EP-A-2 365 415 divulga poliuretanos resistentes a la luz, que se usan como lentes ópticas. Para la fabricación de las lentes ópticas se usa o HDI o XDI.

40 Sin embargo, una característica común de todos los procedimientos mencionados hasta ahora para la preparación de composiciones de poliuretano altamente refractivas para aplicaciones ópticas es la desventaja considerable de que emplean cantidades grandes de diisocianatos aralifáticos monoméricos de peso molecular bajo, que están clasificados como materiales perjudiciales para la salud, sensibilizantes o incluso tóxicos y algunos de los cuales tienen una presión de vapor alta. Por razones de higiene en el lugar de trabajo, el procesamiento de esos diisocianatos monoméricos requiere un gasto alto en términos de seguridad. Además, existe la posibilidad de que, en particular cuando se usa un exceso de poliisocianatos, como se propone, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 235 743 o EP-A 0 506 315, el diisocianato monomérico no reaccionado permanezca en el moldeado elaborado, por ejemplo un cristal para gafas, durante un periodo prolongado y puede evaporarse lentamente del mismo.

45 La razón principal para usar los diisocianatos aralifáticos en forma monomérica es que los derivados bajos en monómeros conocidos de esos diisocianatos son compuestos de alta viscosidad o incluso compuestos sólidos a temperaturas de procesamiento convencionales y no son adecuados como tales para aplicaciones libres de disolvente tales como la preparación de compuestos de moldeo. Los poliisocianatos bajos en monómeros basados en diisocianatos aralifáticos se usan actualmente solamente en solución en disolventes orgánicos, por ejemplo para revestimientos de superficie, adhesivos o tintas de impresión.

55 Era ahora un objetivo de la presente invención proporcionar composiciones de poliuretano resistentes a la luz y a la intemperie, altamente transparentes novedosas, que tienen alta refracción de la luz y baja dispersión de la luz, que no muestran las desventajas de los sistemas conocidos. Las composiciones de poliuretano novedosas están basadas en materias primas toxicológicamente inocuas y es posible procesarlas por procedimientos convencionales, por ejemplo por moldeo simple a mano o con la ayuda de máquinas adecuadas, por ejemplo por el procedimiento de

RIM, para cuerpos moldeados transparentes altamente reticulados en particular para aplicaciones ópticas de alta calidad.

Ha sido posible lograr ese objetivo por la provisión de las mezclas de poliisocianatos descritas con mayor detalle a continuación y por los poliuretanos obtenidos a partir de ellas.

5 La invención descrita con mayor detalle a continuación se basa en la observación sorprendente de que las mezclas libres de disolvente de poliisocianatos de HDI de baja viscosidad y de poliisocianatos bajos en monómeros basados en diisocianatos aralifáticos presentan viscosidades suficientemente bajas, incluso con contenidos relativamente bajos de poliisocianatos de HDI, que pueden procesarse en condiciones convencionales sin dificultad a cuerpos de poliuretano que no amarillean, resistentes a la luz que se distinguen por refracción lumínica alta y, al mismo tiempo, por un número de Abbe alto.

10 Aunque los documentos EP-A 0 329 388 y EP-A 0 378 895, por ejemplo, que proporcionan procedimientos para la preparación de poliuretano y de lentes plásticas de poliuretano, así como que contienen listas exhaustivas de diisocianatos que son potencialmente adecuados como componentes de prolongación de la cadena, que incluyen, entre otros diisocianatos aralifáticos, como por ejemplo XDI, bis(isocianatoetil)benceno, bis(isocianatopropil)benceno, TMXDI, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno o éter bis(isocianatometil)difenílico, contienen también la indicación muy general de que prepolímeros, uretanos, carbodiimidas, ureas, biurets, dímeros y trímeros de los diisocianatos mencionados también representan poliisocianatos de partida adecuados para la fabricación de los materiales de lentes, la persona experta en la técnica podría encontrar referencia no concreta en esas publicaciones a la idoneidad particular de los componentes de poliisocianatos bajos en monómeros descritos con mayor detalle a continuación, que consisten en mezclas de poliisocianatos de HDI de viscosidad baja con poliisocianatos aralifáticos, para la preparación de composiciones plásticas que tienen un índice refractivo alto. De hecho, los ejemplos de todas esas publicaciones se llevaron a cabo usando solamente diisocianatos monoméricos, incluyendo m-XDI y m-TMXDI.

25 Objeto de la presente invención son mezclas de poliisocianatos A) bajas en monómeros, libres de disolvente que tienen un contenido de grupos isocianato desde el 11 hasta el 23 % en peso y una funcionalidad isocianato promedio de al menos 2,3, mezclas que consisten en desde el 5 hasta el 95 % en peso de al menos un poliisocianato a-1) basado en diisocianato de hexametileno que tiene un contenido de NCO desde el 16 hasta el 24 % en peso y desde el 5 hasta el 95 % en peso de al menos un poliisocianato a-2) basado en diisocianatos aralifáticos que tienen un contenido de NCO desde el 10 hasta el 22 % en peso.

30 Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de composiciones de poliuretano resistentes a la luz por la reacción libre de disolvente de esas

A) mezclas de poliisocianatos bajas en monómeros

con

35 B) reactivos que son reactivos frente a grupos de isocianato y que tienen una funcionalidad promedio desde 2,0 hasta 6,0 y dado el caso con el uso concomitante de

C) sustancias auxiliares y aditivos adicionales,

manteniendo mientras una proporción equivalente de grupos isocianato a grupos isocianato-reactivos desde 0,5:1 hasta 2,0:1.

40 Finalmente es objeto de la invención también el uso de las composiciones de poliuretano resistentes a la luz, así obtenibles en la fabricación de cuerpos moldeados transparentes, compactos o espumados.

El componente de poliisocianatos A) de acuerdo con la invención son mezclas libres de disolvente desde el 5 hasta el 95 % en peso de al menos un poliisocianato a-1) basado en HDI y desde el 5 hasta el 95 % de al menos un poliisocianato a-2) basado en diisocianatos aralifáticos.

45 Los poliisocianatos a-1) son los derivados de HDI, conocidos por sí mismos, que contienen grupos uretdiona, isocianurato, iminoxadiazinadiona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazinatriona y tienen una viscosidad a 23 °C desde 70 hasta 12.000 mPas, un contenido de grupos isocianato desde el 16 hasta el 24 % en peso, un contenido de HDI monomérico de menos del 0,5 % en peso y una funcionalidad isocianato promedio de al menos 2,0.

Están descritos a modo de ejemplo en Laas y *col.*, J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200, documentos DE-A 1 670 666, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053, EP-A 0 330 966, EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299.

50 Los poliisocianatos del componente a-1) son preferentemente poliisocianatos basados en HDI del tipo mencionado anteriormente con una estructura de uretdiona, alofanato, isocianurato y/o iminoxadiazinatriona, que tienen una viscosidad a 23 °C desde 70 hasta 1600 mPas y un contenido de grupos isocianato desde el 18 hasta el 24 % en

peso.

5 Los poliisocianatos del componente a-1) son particularmente preferentes poliisocianatos basados en HDI del tipo mencionado anteriormente que contienen grupos uretdiona, grupos isocianurato y/o grupos iminooxadiazinadiona y tienen una viscosidad a 23 °C desde 80 hasta 1500 mPas y un contenido de grupos isocianato desde el 20 hasta el 24 % en peso.

10 Los poliisocianatos del componente a-2) son poliisocianatos basados en diisocianatos aralifáticos y que contienen grupos uretdiona, isocianurato, iminooxadiazinadiona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazinatriona, poliisocianatos que, a 23 °C, están en forma sólida o tienen una viscosidad de más de 150.000 mPas y cuyo contenido de grupos isocianato es desde el 10 hasta el 22 % en peso y de diisocianatos aralifáticos monoméricos es menos del 1,0 % en peso.

15 Diisocianatos de partida aralifáticos adecuados para la preparación de los componentes de poliisocianatos a-2) son cualesquiera diisocianatos deseados cuyos grupos isocianato estén unidos por medio de radicales alifáticos dado el caso ramificados a un compuesto aromático que está dado el caso sustituido adicionalmente, tales como, por ejemplo, 1,3-bis(isocianatometil)benzoceno (diisocianato de m-xilileno, m-XDI), 1,4-bis(isocianatometil)benzoceno (diisocianato de p-xilileno, p-XDI), 1,3-bis(2-isocianatopropan-2-il)benzoceno (diisocianato de m-tetrametilxilileno, m-TMXDI), 1,4-bis(2-isocianatopropan-2-il)benzoceno (diisocianato de p-tetrametilxilileno, p-TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)-4-metilbenzoceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4-etilbenzoceno, 1,3-bis(isocianatometil)-5-metilbenzoceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4,5-dimetilbenzoceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,5-dimetilbenzoceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetrametilbenzoceno, 1,3-bis(isocianatometil)-5-terc-butilbenzoceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4-clorobenzoceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4,5-diclorobenzoceno, 1,3-bis(isocianatometil)-2,4,5,6-tetraclorobenzoceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetraclorobenzoceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetrabromobenzoceno, 1,4-bis(2-isocianatoetil)benzoceno, 1,4-bis(isocianatometil)naftaleno así como mezclas arbitrarias de esos diisocianatos.

25 La preparación de los componentes de poliisocianatos a-2) a partir de los diisocianatos aralifáticos mencionados se puede llevar a cabo por procedimientos convencionales para la oligomerización de diisocianatos, como se describen, por ejemplo, in Laas y *cols.*, J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200, con separación subsiguiente de los diisocianatos monoméricos no reaccionados por destilación o extracción. Ejemplos concretos de poliisocianatos bajos en monómeros de diisocianatos aralifáticos se encuentran, por ejemplo, en los documentos JP-A 2005161691, JP-A 2005162271 y EP-A 0 081 713.

30 Los poliisocianatos a-2) preferentes son aquellos con una estructura de uretdiona, alofanato, isocianurato, iminooxadiazinadiona y/o biuret.

Los poliisocianatos a-2) particularmente preferentes son aquellos del tipo anteriormente descrito que están basados en m-XDI, p-XDI y/o m-TMXDI y tienen un contenido de grupos isocianato desde el 11 hasta el 21,5 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 0,8 %.

35 Los poliisocianatos más particularmente preferentes de componente a-2) son aquellos del tipo descrito anteriormente que están basados en m-XDI y tienen un contenido de grupos isocianato desde el 15 hasta el 21 % y un contenido de XDI monomérico de menos del 0,5 %.

40 Tanto el HDI usado para preparar el componente de poliisocianatos a-1), como también los diisocianatos de partida aralifáticos mencionados para los componentes de poliisocianatos a-2) se pueden preparar por cualesquiera procedimiento deseado, por ejemplo por fosgenación en la fase líquida o en la fase gaseosa y en una manera libre de fosgeno, por ejemplo por escisión de uretano.

45 La preparación de las mezclas de poliisocianatos A) de acuerdo con la invención se lleva a cabo mezclando simplemente los componentes individuales a-1) y a-2), dado el caso precalentados a temperaturas desde 30 hasta 240 °, en las proporciones relativas indicadas anteriormente, preferentemente manteniendo mientras una proporción en peso a-1):a-2) desde 90:10 hasta 10:90, particularmente preferente desde 80:20 hasta 20:80 y después agitando la mezcla hasta que esta es homogénea, manteniéndose la temperatura de la mezcla, dado el caso por calentamiento adicional, a una temperatura desde 30 hasta 140 °C, preferentemente desde 40 hasta 100 °C.

50 En una realización preferente, en la preparación de las mezclas de poliisocianatos A), la preparación de componente de poliisocianatos a-2), que es altamente viscoso o sólido a 23 °C, por ejemplo por uretanización, alofanatización, biuretización y/o por oligomerización catalítica de diisocianatos aralifáticos, está seguida inmediatamente, después de separación de los monómeros, por destilación en capa fina, por la adición de componente de poliisocianatos a-2), mientras está aún caliente, por ejemplo a temperaturas desde 100 hasta 240 °C, al componente de poliisocianatos a-1), que dado el caso está asimismo calentado y la mezcla se agita, dado el caso con calentamiento adicional, hasta que es homogénea.

55 En otra realización también preferente, en la preparación de las mezclas de poliisocianatos A), el componente de poliisocianatos a-1) se agita en la solución en bruto que está presente al final de la reacción para la preparación de

componente de poliisocianatos a-2), antes de la destilación en capa fina y los diisocianatos aralifáticos monoméricos en exceso se separan aparte solamente a partir de entonces.

Independientemente de la naturaleza de su preparación, las mezclas de poliisocianatos A) se obtienen generalmente en forma de resinas transparentes, virtualmente incoloras cuya viscosidad a 23 °C es preferentemente desde 4000 hasta 100.000 mPas, particularmente preferente desde 6.000 hasta 60.000 mPas, cuyo contenido de grupos isocianato es preferentemente desde el 12 hasta el 23 % en peso, particularmente preferente desde el 16 hasta el 22 % en peso y cuya funcionalidad de isocianato promedio es preferentemente desde 2,5 hasta 5,0, particularmente preferente desde 3,0 hasta 4,5. Las mezclas de poliisocianatos A) son bajas en monómeros residuales, debido a que tienen un contenido residual de diisocianatos monoméricos (suma de HDI monomérico y de diisocianatos aralifáticos monoméricos) de menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso, particularmente preferente menos del 0,3 % en peso.

Para la preparación de las composiciones de poliuretano resistentes a la luz, las mezclas de poliisocianatos A) descritos anteriormente de acuerdo con la invención se hacen reaccionar con cualquier reactivo B) libre de disolvente deseado, que son reactivos frente a grupos isocianato y que tienen una funcionalidad promedio, en el sentido de la reacción de adición de isocianato desde 2,0 hasta 6,0, preferentemente desde 2,5 hasta 4,0, particularmente preferente desde 2,5 hasta 3,5.

Estos son en particular los polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de poliéter-poliéster, polioles de polioéter, polioles de poliéter modificados por polímeros, polioles de poliéter de injertos, en particular aquellos basados en estireno y/o acrilonitrilo, poliéter-poliaminas, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo que se conocen a partir de la química de poliuretanos, que tienen convencionalmente un peso molecular desde 106 hasta 12.000, preferentemente desde 250 hasta 8000. Una amplia panorámica de reactivos B) adecuados se puede encontrar, por ejemplo, en N. Adam y cols.: "Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7ª ed., capítulo 3.2-3.4, Wiley-VCH, Weinheim 2005.

Los polioles de poliéter adecuados B) son, por ejemplo, aquellos 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 hasta la página 5, línea 14, dado que satisfacen los criterios mencionados anteriormente con respecto a funcionalidad y peso molecular. Los polioles de poliéter particularmente preferentes B) son productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno con glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina y/o pentaeritritol.

Los polioles de poliéter adecuados B) son, por ejemplo, aquellos 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, dado que satisfacen los criterios mencionados anteriormente, preferentemente aquellos cuyo número de hidroxilo es desde 20 hasta 650 mg de KOH/g.

Los politiopolioles adecuados B) 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 de la naturaleza de los componentes de la mezcla que se usan, los politiopolioles B) son éteres de polioles mezclados con polioles, polioéter éster polioles o polioéter éster polioles de amidas.

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

También son altamente adecuados como componente B) poliéteres de amino o mezclas de poliéteres de amino, es decir poliéteres que tienen grupos que son reactivos frente a grupos isocianato, que están compuestos de al menos el equivalente al 50 %, preferentemente al menos el equivalente al 80 %, de grupos amino primarios o secundarios, unidos aromáticamente o alifáticamente y para el resto, de grupos hidroxilo unidos alifáticamente, primarios y/o secundarios. Tales aminopoliéteres de este tipo son, por ejemplo, los compuestos mencionados en el documento EP-A 0 081 701, columna 4, línea 26 a columna 5, línea 40. Asimismo son adecuados como componente E) uretanos o ureas de poliéteres aminofuncionales, como se pueden preparar, por ejemplo, por el procedimiento del documento DE-A 2 948 419 por hidrólisis de prepolímeros de poliéter isocianato-funcionales, o poliéteres que contienen grupos amino del intervalo de peso molecular mencionado anteriormente.

Los componentes adicionalmente adecuados B) que son reactivos frente a grupos isocianato son, por ejemplo, los polioles específicos descritos en los documentos EP-A 0 689 556 y EP-A 0 937 110, que son obtenibles, por ejemplo, por reacción de ésteres de ácidos grasos epoxidizados con polioles alifáticos o aromáticos con apertura del anillo epóxido.

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

Para la preparación de composiciones de poliuretano que tengan una refracción de la luz particularmente alta hay en particular también compuestos de politio adecuados como componentes B) que son reactivos frente a isocianatos, por ejemplo alcanotioles simples, 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, 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(mercaptopoetiltio)-1,10-dimercapto-3,8-ditiadecano, tetraquis(mercaptometil)metano, 1,1,3,3-tetraquis(mercaptopoetiltio)propano, 1,1,5,5-tetraquis(mercaptopoetiltio)-3-tiapentano, 1,1,6,6-tetraquis(mercaptopoetiltio)-3,4-ditiahexano, 2-mercaptopoetiltio-1,3-dimercaptopropano, 2,3-bis(mercaptopoetiltio)-1-mercaptopropano, 2,2-bis(mercaptometil)-1,3-dimercaptopropano, bis(mercaptometil) sulfuro, bis(mercaptometil)-disulfuro, bis(mercaptopoetil)-sulfuro, bis(mercaptopoetil)disulfuro, bis(mercaptopropil)sulfuro, bis(mercaptopropil)disulfuro, bis(mercaptopoetiltio)metano, tris(mercaptopoetiltio)metano, bis(mercaptopoetiltio)metano, bis(mercaptopoetiltio)metano, 1,2-bis(mercaptopoetiltio)etano, 1,2-bis(mercaptopoetiltio)etano, 2-(mercaptopoetiltio)etano, 1,3-bis(mercaptopoetiltio)propano, 1,3-bis(mercaptopropiltio)propano, 1,2,3-tris(mercaptopoetiltio)propano, 1,2,3-tris(mercaptopoetiltio)propano, 1,2,3-tris(mercaptopropiltio)propano, 1,2,3-tris(mercaptopropiltio)propano, tetraquis(mercaptopoetiltio)metano, tetraquis(mercaptopoetiltio)metil)metano, tetraquis(mercaptopropiltio)metano, 2,5-dimercapto-1,4-ditiano, 2,5-bis(mercaptopoetil)-1,4-ditiano y sus oligómeros obtenibles de acuerdo con el documento JP-A 07118263, 1,5-bis(mercaptopropil)-1,4-ditiano, 1,5-bis(2-mercaptopoetiltio)metil)-1,4-ditiano, 2-mercaptopoetil-6-mercaptopoetil-1,4-ditiacicloheptano, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-tritiano, 2,4,6-trimercaptoetil-1,3,5-tritiano y 2-(3-bis(mercaptopoetil)-2-tiapropil)-1,3-ditiolano, tioles de poliéster, como por ejemplo bis(2-mercaptopoacetato) de etilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, (2-mercaptopoacetato) de dietilenglicol, (3-mercaptopropionato) de dietilenglicol, (3-mercaptopropionato) de 2,3-dimercapto-1-propanol, bis(2-mercaptopoacetato) de 3-mercapto-1,2-propanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 3-mercapto-1,2-propanodiol, tris(2-mercaptopoacetato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptopoacetato) de trimetiloletano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetiloletano, tetraquis(2-mercaptopoacetato) de pentaeritritol, tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(2-mercaptopoacetato) de glicerol, tris(3-mercaptopropionato) de glicerol, bis(2-mercaptopoacetato) de 1,4-ciclohexanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-ciclohexanodiol, bis(2-mercaptopoacetato) de hidroximetil sulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroximetil sulfuro, (2-mercaptopoacetato) de hidroxietil sulfuro, (3-mercaptopropionato) de hidroxietil sulfuro, (2-mercaptopoacetato) de hidroximetil disulfuro, (3-mercaptopropionato) de hidroximetil disulfuro, tioglicolato de (éster 2-mercaptopoetílico) y tiodipropionato de bis(éster 2-mercaptopoetílico) así como compuestos tio aromáticos, 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(mercaptopoetil)benceno, 1,4-bis(mercaptopoetil)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(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(mercaptometil)benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometil)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometil)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.

Los compuestos politio preferentes B) son politioetertrioles y politioestertioles del tipo mencionado. Compuestos politio particularmente preferentes B) son 4-mercaptometil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 2,5-bismercaptometil-1,4-ditiano, 1,1,3,3-tetraquis(mercaptopoetiltio)propano, 5,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,8-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptopoacetato) de trimetiloletano, tetraquis(2-mercaptopoacetato) de pentaeritritol y tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

Además, los compuestos hidroxil que contienen azufre son además también adecuados como componentes B) que son reactivos frente a grupos isocianato. Pueden mencionarse aquí como ejemplos mercapto-alcoholes simples, como por ejemplo 2-mercaptopoetanol, 3-mercaptopropanol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercaptopropanol y ditioeritritol, alcoholes que contienen estructuras de tioéteres, 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 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.

En la preparación de las composiciones de poliuretano resistentes a la luz de acuerdo con la invención se pueden usar también como compuestos isocianato-reactivos B) componentes hidroxil- y/o aminofuncionales de peso molecular bajo, es decir aquellos que tienen un peso molecular en el intervalo desde 60 hasta 500, preferentemente desde 62 hasta 400.

Estos son, por ejemplo, alcoholes mono- o polifuncionales simples que tienen desde 2 hasta 14, preferentemente desde 4 hasta 10 átomos de carbono, 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-hidroxiethyl)-hidroquinona, 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano o isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxiethyl).

- 5 Ejemplos de compuestos aminofuncionales de peso molecular bajo adecuados son, por ejemplo, aminas alifáticas y cicloalifáticas y amino alcoholes que tienen grupos amino unidos como grupos primarios y/o secundarios, 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, 10 hexametilentriamina, 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-diaminodimetilciclohexilmetano, 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, que tienen pesos moleculares por debajo de 500, que constituyen compuestos B) isocianato-reactivos 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''-triaminotriphenilmetano, 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'-diel-5,5'-diisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1-metil-2,6-diamino-3-isopropilbenceno, 25 mezclas líquidas de polifenilpolimetileno-poliaminas, tal como son obtenibles de manera conocida por condensación de anilina con formaldehído, así como mezclas arbitrarias de tales poliaminas. En este contexto, se puede hacer mención particular, por ejemplo, a mezclas de 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno con 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno en una proporción en peso desde 50:50 hasta 85:15, preferentemente desde 65:35 hasta 80:20.

- 30 El uso de poliéteres aminofuncionales de peso molecular bajo que tienen pesos moleculares por debajo de 500 es asimismo posible. Estos son, por ejemplo, aquellos que tienen grupos amino unidos aromáticamente o alifáticamente, primarios y/o secundarios, cuyos grupos amino están dado el caso unidos por medio de grupos uretano o éster a las cadenas de poliéteres y que son obtenibles por procedimientos conocidos que ya se han descrito anteriormente para la preparación de los poliéteres de amino de peso molecular superior.

- 35 Las diaminas alifáticas estéricamente obstaculizadas que tienen dos grupos amino unidos como grupos secundarios se pueden emplear también dado el caso como componentes B) que son reactivos frente a grupos isocianato, 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 de acrilonitrilo con isoforonadiamina, que es obtenible de acuerdo con la enseñanza del documento EP-A 1 767 559, o los productos de 40 hidrogenación, descritos, por ejemplo, en el documento DE-A 19 701 835, de bases de Schiff obtenibles a partir de diaminas y cetonas alifáticas y/o cicloalifáticas, como por ejemplo diisopropilcetona.

- Los reactivos B) preferentes para las mezclas de poliisocianatos A) de acuerdo con la invención son los polioles de poliéteres, los polioles de poliéster y/o los poliéteres de amino poliméricos mencionados anteriormente, los 45 compuestos politio mencionados, los alcoholes polihídricos alifáticos y cicloalifáticos de peso molecular bajo, así como las aminas polivalentes de peso bajo mencionadas, en particular diaminas alifáticas obstaculizadas estéricamente que tienen dos grupos amino unidos como grupos secundarios.

- También son adecuadas como reactivos para las mezclas de poliisocianatos A) de acuerdo con la invención mezclas arbitrarias de los componentes B) reactivas a grupos isocianato que se han mencionado a modo de ejemplo 50 anteriormente. Mientras el uso de solamente componentes B) hidroxifuncionales proporciona composiciones de poliuretano puras, el uso de solamente compuestos B) tio proporciona politiouretanos puros y el uso de solamente poliaminas B) proporciona composiciones de poliurea puras, es posible usando aminoalcoholes, mercapto alcoholes o mezclas adecuadas de compuestos hidroxil-, mercapto- y aminofuncionales como componente B) preparar compuestos de poliadición en los que la proporción equivalente de grupos uretano frente a grupos tiouretano y/o grupos urea se puede ajustar como se desea.

- 55 Los componentes de poliisocianatos A) de acuerdo con la invención, que consisten en poliisocianatos basados en HDI y en poliisocianatos basados en diisocianatos aralifáticos, son generalmente el único componente de poliisocianato usado en la preparación de composiciones de poliuretano resistentes a la luz. En principio, sin embargo, también es posible usar los componentes de poliisocianatos A) en mezcla con cualesquiera poliisocianatos bajos en monómeros libres de disolventes adicionales deseados, por ejemplo las disoluciones, 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 descritos en los documentos EP-A 0 047 452 y EP-A 0 478 990 y obtenibles por dimerización y/o trimerización de mezclas de HDI y diisocianato de isoforona, o poliisocianatos de HDI poliéster-modificados del tipo conocido a partir del documento EP-A 0 336 205.

5 Independientemente de la naturaleza de los materiales de partida elegidos, la reacción de las mezclas de poliisocianatos A) de acuerdo con la invención con los componentes B) que son reactivos frente a grupos isocianato se lleva a cabo manteniendo mientras una proporción equivalente de grupos isocianato a grupos isocianato-reactivos desde 0,5:1 hasta 2,0:1, preferentemente a partir de 0,7:1 a 1,3:1, particularmente preferentemente a partir de 0,8:1 a 1,2:1.

10 Además de los componentes de partida mencionados A) y B), se pueden usar, dado el caso, concomitantemente sustancias auxiliares y aditivos adicionales C), como por ejemplo catalizadores, agentes espumantes, agentes activos de superficie, estabilizadores de UV, estabilizadores de espuma, antioxidantes, agentes de desmoldeo, cargas y pigmentos.

Con el fin de acelerar la reacción es posible usar, por ejemplo, catalizadores convencionales conocidos a partir de química de poliuretanos. Ejemplos que pueden mencionarse aquí incluyen aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, éter N,N,N',N'-tetrametildiaminodietílico, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- y N-etil-morfolina, 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, como por ejemplo compuestos de hierro, plomo, bismuto, cinc y/o estaño inorgánicos y/o orgánicos en estados 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 dibutilestaño (IV) (DBTL), dicloruro de dibutilestaño (IV) u octoato de plomo; amidinas, como por ejemplo 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina; hidróxidos de tetraalquilamonio, como por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio; hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos dotados de cadena larga que tienen desde 10 hasta 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales.

Los catalizadores C) que se usan preferentemente son aminas terciarias, bismuto y compuestos de estaño del tipo mencionado.

Los catalizadores mencionados a modo de ejemplo se pueden usar en la preparación de las composiciones de poliuretano, poliuretano y/o poliurea resistentes a la luz de acuerdo con la invención por sí mismos o en la forma de mezclas arbitrarias unos con otros y se emplean dado el caso en cantidades desde el 0,01 hasta el 5,0 % en peso, preferentemente desde el 0,1 hasta el 2 % en peso, calculadas como la cantidad total de catalizadores usados, basado en la cantidad total de compuestos de partida usados.

Por medio de los procedimientos de acuerdo con la invención, se producen preferentemente moldeados compactos, transparentes que tienen un índice refractivo alto. Sin embargo, por la adición de agentes espumantes adecuados es también posible, si se desea, obtener cuerpos moldeados espumados. Agentes espumantes que son adecuados por lo tanto son, por ejemplo, sustancias orgánicas fácilmente volátiles, como por ejemplo acetona, acetato de etilo, alcanos halo-sustituídos, como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorotrifluorometano o diclorodifluorometano, butano, hexano, heptano o éter dietílico y/o gases inertes disueltos, como por ejemplo, nitrógeno, aire o dióxido de carbono.

Agentes espumantes químicos adecuados C), es decir agentes espumantes 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 hidrógenocarbonato de amonio, y/o carbamato de guanidina. Una acción espumante se puede lograr también por adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de la temperatura ambiente con la liberación de gases, por ejemplo de nitrógeno, por ejemplo compuestos azo como azodicarbonamida o nitrilo de ácido azoisobutírico. Ejemplos adicionales de agentes espumantes así como detalles del uso de los agentes espumantes se describen en *Kunststoff-Handbuch*, volumen VII, editado por Vieweg and Höchtl, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, por ejemplo en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

Una acción espumante se puede lograr también por adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de la temperatura ambiente con la liberación de gases, por ejemplo de nitrógeno, por ejemplo compuestos azo como azodicarbonamida o nitrilo de ácido azoisobutírico. Ejemplos adicionales de agentes espumantes así como detalles del uso de los agentes espumantes se describen en Kunststoff-Handbuch, volumen 5 VII, editado por Vieweg and Höchtl, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, por ejemplo en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

También es posible de acuerdo con la invención usar aditivos activos de superficie C) como emulsionantes y estabilizadores de espumas. Los emulsionantes adecuados son, por ejemplo, las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, las sales de ácidos grasos con aminas, como por ejemplo oleato de dietilamina o estearato de dietanolamina. Las sales de metales alcalinos o las sales de amonio de ácidos sulfónicos, como por ejemplo de ácidos dodecibencensulfónicos, ácidos grasos, como por ejemplo ácido ricinoleico, o ácidos grasos poliméricos, o nonilfenol etoxilado se pueden usar también concomitantemente como aditivos activos de superficie.

Los estabilizadores de espuma adecuados son en particular los conocidos, preferentemente siloxanos de poliéteres 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-polioxilquileno obtenibles de acuerdo con el documento DE-A 2 558 523 y ramificados por medio de grupos alofanato son también estabilizadores de espumas adecuados.

Los emulsionantes y estabilizadores mencionados anteriormente que se usan, dado el caso, concomitantemente en los procedimientos de acuerdo con la invención pueden emplearse tanto por sí mismos como en combinaciones arbitrarias unos con otros.

Los cuerpos obtenidos a partir de las composiciones de poliuretano que se pueden preparar o usar de acuerdo con la invención se distinguen ya como tales, es decir sin la adición de estabilizadores apropiados, por resistencia a la luz muy buena. Sin embargo, los estabilizadores frente a UV (estabilizadores frente a la luz) o los antioxidantes del tipo conocido pueden usarse concomitantemente en su preparación como sustancias auxiliares y aditivos adicionales C).

Los estabilizadores C) frente a UV adecuados son, por ejemplo, derivados de piperidina, 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, 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, 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-(3,5-di-terc-butil-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, como por ejemplo 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxi-oxalanilida, ésteres de ácido salicílico, 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, 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, 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 estabilizantes frente a la luz se pueden usar tanto por sí mismos como en combinaciones arbitrarias unos con otros.

Son antioxidantes C) adecuados, por ejemplo, los fenoles estéricamente obstaculizados, 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-hidroxi-5-metilfenil)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 tanto por sí mismos como en combinaciones arbitrarias unos con otros.

Sustancias auxiliares y aditivos adicionales C) que están dado el caso para usarse concomitantemente son, por ejemplo, reguladores celulares del tipo conocido por sí mismo, como por ejemplo parafinas o ácidos grasos, los agentes ignífugos conocidos, como por ejemplo fosfato de tris-cloroetil, fosfato de amonio o polifosfato de amonio, cargas, como por ejemplo sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de carbón, creta preparada o también fibras de vidrio que tienen un efecto reforzante. Finalmente, se pueden usar también, dado el caso, concomitantemente en el procedimiento de acuerdo con la invención los agentes de desmoldeo internos, colorantes, pigmentos, estabilizadores hidrolíticos y sustancias que tienen una acción fungistática o bacteriostática que se conoce por sí misma.

Las sustancias auxiliares y aditivos C) mencionados que están dado el caso para usarse concomitantemente se pueden añadir bien al componente de poliisocianatos A) de acuerdo con la invención y/o bien al componente B) que es reactivo frente a los grupos isocianato.

Los componentes de poliisocianatos A) bajos en monómeros de acuerdo con la invención que consisten en mezclas de poliisocianatos de HDI de baja viscosidad y en poliisocianatos aralifáticos sólidos o de alta viscosidad son materiales de partida valiosos para la producción de plásticos de poliuretano por el procedimiento de poliadición de isocianato.

5 Debido a su viscosidad comparativamente baja, se pueden procesar sin un disolvente pero, si se requiere, pueden diluirse también a una solución transparente con disolventes inertes convencionales conocidos a partir de química de poliuretanos y usados en esa forma, por ejemplo, para aplicaciones de revestimiento de superficies y aplicaciones adhesivas.

10 Para la fabricación de cuerpos resistentes a la luz a partir de composiciones de poliuretano, el componente de poliisocianato A) de acuerdo con la invención se mezcla con el componente B) que es reactivo frente a grupos isocianato, dado el caso con el uso concomitante de las sustancias y aditivos auxiliares C) anteriormente mencionados, en forma libre de disolvente en la proporción equivalente de grupos isocianato a grupos isocianato-reactivos indicados anteriormente, con la ayuda de dispositivos de mezclado adecuados, en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo por moldeo simple a mano, pero preferentemente con la ayuda de máquinas adecuadas, como por ejemplo las máquinas de presión baja o de presión alta convencionales en la tecnología de poliuretanos, o por el procedimiento de RIM, a una temperatura de hasta 180 °C, preferentemente desde 20 hasta 140 °C, particularmente preferente desde 40 hasta 100 °C y dado el caso a una presión elevada de hasta 30 MPa (300 bar), preferentemente hasta 10 MPa (100 bar), particularmente preferente hasta 4 MPa (40 bar).

20 Con el fin de reducir las viscosidades, los componentes de partida A) y B) pueden precalentarse dado el caso a una temperatura de hasta 120 °C, preferentemente hasta 100 °C, particularmente preferente hasta 90 °C y dado el caso pueden degasificarse por aplicación de un vacío.

25 En general, los cuerpos elaborados de esta manera a partir de las composiciones de poliuretano que se producen o se pueden usar, de acuerdo con la invención se pueden retirar del molde después de un tiempo corto, por ejemplo después de un tiempo desde 2 hasta 60 minutos. Esto puede seguirse dado el caso por post-curado a una temperatura desde 50 hasta 100 °C, preferentemente desde 60 hasta 90 °C.

De esa manera se obtienen cuerpos de poliuretano resistentes a la luz y a la intemperie, compactos o espumados que se distinguen por resistencia alta a disolventes y productos químicos así como por propiedades mecánicas de resistencia, en particular resistencia a distorsión por calor excelente incluso a temperaturas relativamente altas de, por ejemplo, 90 °C.

30 Las mezclas de poliisocianato A) de acuerdo con la invención se usaron preferentemente en la fabricación de cuerpos moldeados transparentes compactos. Tales cuerpos de poliuretano transparentes son adecuados para un gran número de aplicaciones diferentes, por ejemplo para la fabricación de o como hojas sustitutas de vidrio, como por ejemplo techos corredizos, parabrisas, ventanas traseras o ventanas laterales en construcción de vehículos o aeronaves y como cristal de seguridad.

35 Las composiciones de poliuretano de acuerdo con la invención son adicionalmente resistentemente adecuadas para el moldeo transparente de componentes ópticos, electrónicos u optoelectrónicos, como por ejemplo módulos solares, diodos que emiten luz o lentes o colimadores, como se usan, por ejemplo, como lentes suplementarias en lámparas LED o faros de vehículos a motor.

40 El campo preferente de uso para las composiciones de poliuretano obtenibles a partir de las mezclas de poliisocianato A) de acuerdo con la invención es, sin embargo, la fabricación de cristales para gafas de plástico ligeras que tienen un índice de refracción alto y un número de Abbe alto. Los cristales para gafas producidos de acuerdo con la invención se distinguen por propiedades mecánicas de resistencia, en particular dureza y resistencia al impacto, así como buena resistencia a arañazos y además, son fáciles para trabajar con ellos y se pueden colorear según se desee.

45 **Ejemplos**

A menos de que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

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

Los números de OH se determinaron por volumetría de acuerdo con la Parte 2 de la norma DIN 53240; los números ácidos se determinaron de acuerdo con la norma DIN 3682.

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

Todas las medidas de viscosidad se llevaron a cabo 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 Tg se determinó por medio de DSC (calorimetría de escaneo diferencial) usando un Templador DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, DE) a una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

Las durezas Shore se midieron de acuerdo con el documento DIN 53505 por medio de un aparato de prueba de dureza Shore Zwick 3100 (Zwick, DE).

- 5 La medida de los índices refractivos y los números de Abbe se llevaron a cabo en un refractómetro de Abbe de modelo B de Zeiss.

Compuestos de partida

Poliisocianato a1-I)

- 10 Se preparó poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato, siguiendo el ejemplo 11 del documento EP-A 330 966, con la diferencia de que se usó como el disolvente de catalizador 2-etilhexanol en vez de 2-etil-1,3-hexanodiol.

	Contenido en NCO:	22,9 %
	Funcionalidad de NCO:	3,2
	HDI monomérico:	0,1 %
15	Viscosidad (a 23 °C):	1200 mPas

Poliisocianato a1-II)

- 20 Se preparó poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato e iminooxadiazinadiona, de acuerdo con el ejemplo 4 del documento EP-A 0 962 455 por trimerización de HDI usando una solución al 50 % de difluoruro de hidrógeno tetrabutilfosfonio en isopropanol/metanol (2:1) como catalizador, deteniéndose la reacción a un contenido de NCO de la mezcla en bruto del 43 % por adición de fosfato de dibutilo y separándose después aparte el HDI no reaccionado por destilación en capa fina a una temperatura de 130 °C y a una presión de 20 pascales (0,2 mbar).

	Contenido en NCO:	23,4 %
	Funcionalidad de NCO:	3,2
	HDI monomérico:	0,2 %
25	Viscosidad (a 23 °C):	700 mPas

Poliisocianato a1-III)

- 30 Se preparó poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato e uretdiona, por oligomerización catalizada por tributilfosfina de acuerdo con el ejemplo 1a) del documento EP-A 0 377 177, con la diferencia de que no se usó 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol concomitantemente. La reacción se terminó a un contenido de NCO del 42 % y el HDI no reaccionado se retiró por destilación en capa fina a una temperatura de 130 °C y a una presión de 20 pascales (0,2 mbar).

	Contenido en NCO:	22,7 %
	Funcionalidad de NCO:	2,2
	HDI monomérico:	0,3 %
35	Viscosidad (a 23 °C):	90 mPas

Poliisocianato a2-I)

- 40 De acuerdo con el procedimiento descrito en el documento EP-A 0 157 088, ejemplo 6, se hicieron reaccionar 2256 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 pivalico y de 200 g de fosfato de trietilo dando un poliisocianato de biuret. El m-XDI en exceso se retiró después por destilación en capa fina a una temperatura de 150 °C y a una presión de 10 pascales (0,1 mbar). Se obtuvo una resina débilmente coloreada de amarillo, de alta viscosidad.

	Contenido en NCO:	21,1 %
	Funcionalidad de NCO:	3,3

m-XDI monomérico:	0,3 %
Viscosidad (a 23 °C):	182.000 mPas

Poliisocianato a2-II)

5 Se añadieron 1,4 g (7 mmol) de tributilfosfina, como catalizador, a 940 g (5,0 mol) de m-XDI a temperatura ambiente, en nitrógeno y con agitación y la mezcla se calentó después a 60 °C. Después de aproximadamente 1 hora, el contenido de NCO de la mezcla había caído al 26,4 % y la reacción se terminó por adición de 1,3 g (7 mmol) de éster metílico del ácido toluensulfónico y por calentamiento durante una hora a 80 °C. Después de separación del m-XDI en exceso no reaccionado por destilación en capa fina a una temperatura de 150 °C y a una presión de 10 pascales (0,1 mbar), se obtuvo un poliisocianato conteniendo grupos isocianurato y uretdiona en forma de una resina casi incolora, similar a vidrio.

Contenido en NCO:	17,4 %
Funcionalidad de NCO:	2,4
m-XDI monomérico:	0,2 %

Poliisocianato a2-III)

15 Se añadieron 179 g (1,3 mol) de trimetilolpropano en el curso de 30 minutos a 50 °C, en nitrógeno y con agitación, a 1880 g (10 mol) de m-XDI y después la mezcla se calentó a 60 °C hasta que, después de aproximadamente 4 horas, el contenido en NCO de la mezcla de reacción hubo caído al 32,6 %. El m-XDI en exceso se retiró después por destilación en capa fina a una temperatura de 160 °C y una presión de 10 pascales (0,3 mbar). Se obtuvo una resina sólida, similar al vidrio que tiene los siguientes datos característicos:

20	Contenido en NCO:	15,1 %
	Funcionalidad de NCO:	3,2
	m-XDI monomérico:	0,3 %

Poliisocianato a2-IV)

25 Se preparó el poliisocianato de m-XDI que contiene grupos isocianurato e iminoxadiadinona, de acuerdo con 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, deteniéndose la reacción a un contenido de NCO de la mezcla en bruto del 36 % por adición de fosfato de dibutilo. Después de la separación del m-XDI no reaccionado por destilación en capa fina a una temperatura de 150 °C y a una presión de 10 pascales (0,1 mbar), se obtuvo una resina sólida, similar a vidrio que tiene los datos característicos siguientes:

30	Contenido en NCO:	20,4 %
	Funcionalidad de NCO:	3,2
	m-XDI monomérico:	0,1 %
	Viscosidad (a 60 °C):	8500 mPas

Reactivo hidroxifuncional B1)

35 Poliol de poliéster libre de disolvente, preparado como se describe en el documento WO 2010/083958 en los compuestos de partida como reactivo hidroxifuncional B1).

	Viscosidad (a 23 °C):	19.900 mPas
	Número de OH:	628 mg de KOH/g
	Número ácido:	2,2 mg de KOH/g
40	Funcionalidad OH:	2,6
	Peso molecular promedio:	243 g/mol (calculado a partir del número de OH)

Reactivo mercaptofuncional B2)

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

Peso equivalente: 122,2 g/valencia de SH

Ejemplos 1 a 7

5 Los poliisocianatos sólidos o de viscosidad alta de tipo a2) basados en diisocianatos aralifáticos se situaron en un recipiente de reacción a temperatura ambiente conjuntamente con el poliisocianato de HDI de baja viscosidad de tipo a1) en una atmósfera de N₂. Con el fin de disolver la resina de viscosidad alta o sólida y de homogeneizar la mezcla, ella se calentó a 100-140 °C y se agitó hasta que se obtuvo una solución casi transparente. La mezcla se enfrió después a 50 °C y se filtro a lo largo de un filtro de 200 µm.

La tabla 1 a continuación muestra composiciones (partes en peso) y datos característicos de poliisocianatos A1 a A6 de acuerdo con la invención preparada de dicha manera.

10

Tabla 1:

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Poliisocianato	A1)	A2)	A3)	A4)	A5)	A6)	A7)
Poliisocianato a1-I)	55	25	-	-	-	70	-
Poliisocianato a1-II)	-	-	-	-	-	-	50
Poliisocianato a1-III)	-	-	10	25	10	-	-
Poliisocianato a2-I)	45	75	90	-	-	-	-
Poliisocianato a2-II)	-	-	-	75	-	-	-
Poliisocianato a2-III)	-	-	-	-	90	-	-
Poliisocianato a2-IV)	-	-	-	-	-	30	50
Contenido en NCO [%]	22,1	21,6	21,3	18,7	20,6	20,4	19,4
Funcionalidad de NCO	3,2	3,3	2,6	2,5	3,0	3,2	3,2
Viscosidad (a 23 °) [mPas]	13.800	33.800	90.000	86.000	sólido	14.500	61.200
Viscosidad (a 50 °) [mPas]	1360	3600	3000	3700	6200	1400	3400
Índice de refracción n_D^{20}	1,5452	1,5693	1,5849	1,5694	1,5882	1,5211	1,5349

Ejemplos 8 a 15 (preparación de compuestos de colada de poliuretanos)

15 Para la preparación de compuestos de colada, se homogeneizaron las mezclas de poliisocianatos A) y componentes polioles B) de acuerdo con la invención, precalentadas a 50 °C, en las combinaciones y proporciones relativas (partes en peso) indicadas en la tabla 2, correspondiendo en cada caso a una proporción equivalente de grupos isocianato-reactivos de 1:1, durante un minuto a 3.500 rpm por medio de un SpeedMixer DAC 150 FVZ (Hauschild, DE) y después se vertieron a mano en moldes de polipropileno no calentados, abiertos. Después de curado durante 24 horas a 70 °C en una cabina de secado, los especímenes de prueba (diámetro 50 mm, altura 5 mm) se retiraron de los moldes.

20 Después de un tiempo de post-curado de 24 horas adicionales a temperatura ambiente, se pusieron a prueba las propiedades mecánicas y ópticas de los especímenes de prueba. Los resultados de prueba se encuentran asimismo en la tabla 2 .

Tabla 2:

Ejemplo	8	9	10	11	12	13	14	15
Poliisocianato A1)	-	-	60,9	-	-	-	-	-
Poliisocianato A2)	-	-	-	61,4	-	-	-	-
Poliisocianato A3)	-	-	-	-	61,7	-	-	-
Poliisocianato A4)	-	-	-	-	-	64,8	-	-
Poliisocianato A5)	69,6	-	-	-	-	-	62,5	-
Poliisocianato A6)	-	69,8	-	-	-	-	-	-
Poliisocianato A7)	-	-	-	-	-	-	-	63,5
Reactivo B1)	30,4	30,2	-	-	-	-	-	-
Reactivo B2)	-	-	39,1	38,6	38,3	35,2	37,5	36,5
Aspecto	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro
Tg [°C]	117	76	81	92	102	86	117	79
Dureza Shore D	90	81	81	90	78	87	81	83
Índice de refracción n_D^{20}	1,5713	1,5328	1,5722	1,5885	1,5949	1,5887	1,5888	1,5637
Coefficiente de Abbe	37,3	43,3	52,0	51,2	51,9	51,2	38,1	40,3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezclas de poliisocianatos A) bajos en monómeros, libres de disolvente que tienen un contenido de grupos isocianato desde el 11 hasta el 23 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de al menos 2,3 y un contenido residual de diisocianatos monoméricos de menos del 1 % en peso, que consisten en desde el 5 hasta el 95 % en peso de al menos un poliisocianato a-1) a base de diisocianato de hexametileno que tiene un contenido de NCO desde el 16 hasta el 24 % en peso y desde el 5 hasta el 95 % en peso de al menos un poliisocianato a-2) a base de diisocianatos aralifáticos que tienen un contenido de NCO desde el 10 hasta el 22 % en peso.
- 10 2. Mezclas de poliisocianatos A) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los poliisocianatos del componente a-1) son aquellos con una estructura de uretdiona, de alofanato, de isocianurato y/o de iminooxadiazinadiona, que tienen una viscosidad a 23 °C desde 70 hasta 1.600 mPas y un contenido de grupos isocianato desde el 18 hasta el 24 % en peso.
- 15 3. Mezclas de poliisocianatos A) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los poliisocianatos del componente a-2) son aquellos con una estructura de uretdiona, de alofanato, de isocianurato, de iminooxadiazinadiona y/o de biuret.
- 20 4. Mezclas de poliisocianatos A) de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizadas porque** los poliisocianatos del componente a-2) son aquellos a base de m-XDI, p-XDI y/o m-TMXDI que tienen un contenido de grupos isocianato desde el 11 hasta el 21,5 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 0,8 %.
- 25 5. Mezclas de poliisocianatos A) de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizadas porque** los poliisocianatos del componente a-2) son aquellos a base de m-XDI que tienen un contenido de grupos isocianato desde el 15 hasta el 21 % en peso y un contenido de m-XDI monomérico de menos del 0,5 %.
- 30 6. Procedimiento para la preparación de composiciones de poliuretano resistentes a la luz mediante reacción libre de disolventes de
 - A) mezclas de poliisocianato bajas en monómeros de acuerdo con la reivindicación 1 con
 - B) reactivos que son reactivos frente a grupos isocianato y tienen una funcionalidad promedio desde 2,0 hasta 6,0, dado el caso con el uso concomitante de
 - C) sustancias auxiliares y aditivos adicionales,
 manteniendo una proporción de equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos frente isocianato desde 0,5:1 hasta 2,0:1.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** como sustancias auxiliares y aditivos, se usan catalizadores, estabilizadores frente a UV, antioxidantes y/o agentes de desmoldeo.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** la reacción de los reactivos se lleva a cabo a una temperatura de hasta 180 °C y a una presión de hasta 30 MPa (300 bar).
9. Uso de las masas de poliuretano resistentes a la luz obtenibles de acuerdo con la reivindicación 6 en la fabricación de cuerpos moldeados compactos o espumados, transparentes.
10. Uso de las masas de poliuretano resistentes a la luz, transparentes y obtenibles de acuerdo con la reivindicación 6 como un sustituto del vidrio.
11. Uso de las masas de poliuretano resistentes a la luz, transparentes y obtenibles de acuerdo con la reivindicación 6 como lentes ópticas o cristales para gafas.