

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 300**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08G 18/18** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 18/80** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2010 PCT/EP2010/000125**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.07.2010 WO10083957**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2010 E 10700947 (4)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2389403**

54 Título: **Masas de relleno de poliuretano**

30 Prioridad:

**22.01.2009 DE 102009005712**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.07.2018**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**GRESZTA-FRANZ, DOROTA;  
LAAS, HANS-JOSEF;  
KRAUSE, JENS;  
MAGER, DIETER y  
WAMPRECHT, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 676 300 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

Masas de relleno de poliuretano

La preparación de elastómeros de poliuretano o de poliuretano-urea resistentes a la luz usando poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos se conoce.

5 Para una serie de distintas aplicaciones, por ejemplo para la fabricación de piezas de construcción para aplicaciones de automóviles o de muebles, como masas de obturación por ejemplo para el encapsulado de lunas o como masas de relleno para piezas de construcción electrónicas u optoelectrónicas, existe actualmente en el mercado un creciente interés en masas de poliuretano y poliuretano-urea flexibles, estables frente a la luz y a la intemperie.

10 La preparación de elastómeros de poliuretano o bien poliuretano-urea resistentes a la luz elásticos se ha descrito ya múltiples veces. Por regla general se usan a este respecto como componentes poliisocianato los diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos disponibles a escala técnica, tal como por ejemplo 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI) y/o 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (H<sub>12</sub>-MDI) o derivados oligoméricos de estos diisocianatos.

15 El documento WO 1998/014492 describe por ejemplo un procedimiento de moldeo por inyección reactivo (*reaction injection moulding*, RIM) para la preparación de elastómeros de poliuretano eventualmente espumados, resistentes a la luz, flexibles o semiflexibles, en el que se hace reaccionar un trímero bruto de IPDI que contiene IPDI monomérico, que puede contener adicionalmente hasta el 10 % en peso de un prepolímero de IPDI y eventualmente hasta el 5 % en peso de otros diisocianatos monoméricos, con una combinación de polieterpolioles poliméricos, agentes alargadores de cadena de bajo peso molecular con funcionalidad hidroxil y un componente iniciador amínico en presencia de compuestos organometálicos como catalizadores.

20 Las piezas moldeadas de poliuretano elásticas, resistentes a la luz, eventualmente espumadas pueden prepararse de acuerdo con la enseñanza del documento EP-A 0 275 010 también con el uso de mezclas de trímeros de HDI con bajo contenido en monómeros o trímeros mixtos de HDI/IPDI con al menos el 10 % en peso de isoforondiisocianato monomérico como componente poliisocianato y componentes de reacción que reaccionan al menos de manera difuncional frente a grupos isocianato.

25 Los dos procedimientos tienen en común el inconveniente de que trabajan con grandes cantidades de diisocianatos monoméricos de bajo peso molecular, que están clasificados como sustancias de trabajo tóxicas y presentan en parte una presión de vapor considerable. El procesamiento de estos diisocianatos monoméricos requiere por motivos de higiene del trabajo un gasto en seguridad técnica muy alto. Además existe la posibilidad de que en particular con el uso de un exceso de poliisocianato, tal como se propone por ejemplo en el documento EP-A 0 275 010, queda diisocianato monomérico que no ha reaccionado durante un tiempo más largo en la pieza moldeada fabricada y puede separarse por evaporación de ésta lentamente.

30 No han faltado intentos de preparar masas de poliuretano elásticas resistentes a la luz a base de poliisocianatos con bajo contenido en monómeros, de peso molecular más alto, fisiológicamente inocuos, en particular aquéllos a base de los poliisocianatos alifáticos conocidos con estructura de biuret, de isocianurato o de uretdiona.

35 El documento WO 2007/107210 describe masas de poliuretano reticuladas blandoelásticas, que se usan por ejemplo como sustituto de silicona en la preparación de obturaciones. Estos poliuretanos están constituidos por mezclas de dioles y trioles poliméricos así como hasta el 50 % en peso de compuestos monofuncionales especiales como "ablandadores internos", que se curan preferentemente con poliisocianatos alifáticos al menos trifuncionales con bajo contenido en monómeros, por ejemplo trímeros de HDI. Los monoalcoholes usados como blandadores internos, tal como por ejemplo ésteres o amidas de ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos con N-hidroxialquilo o también polieteralcoholes monofuncionales, si bien confieren a la masa de poliuretano una elasticidad permanente e impiden una fragilización del material, dado que están incorporados químicamente de manera fija y no pueden migrar desde la pieza moldeada, sin embargo reducen al mismo tiempo en medida considerable la funcionalidad isocianato y con ello la densidad de red, lo que repercute entre otras cosas negativamente en la estabilidad frente a disolventes y productos químicos.

40 Lo mismo vale para los poliuretanos muy subreticulados descritos en el documento EP-A 0 026 123, tal como pueden obtenerse mediante reacción de polioles con múltiple funcionalidad con poliisocianatos con bajo contenido en monómeros, por ejemplo HDI-biurets, en una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 0,2 a 0,6. Las masas de poliuretano subreticuladas de esta manera son extremadamente blandas, en general pegajosas y no adecuadas para la fabricación de piezas moldeadas. Se usan como capa intermedia o adhesivo en la fabricación de placas de material compuesto de vidrio, de vidrio/plástico o de plástico de múltiples capas, por ejemplo para cristales de seguridad.

45 El objetivo de la presente invención era ahora poner a disposición nuevos elastómeros de poliuretano o bien de poliurea blandos y elásticos, estables frente a la luz y a la intemperie, que no presentaran los inconvenientes de las masas de poliuretano elásticas conocidas. Las nuevas masas elastoméricas debían basarse en materias primas toxicológicamente inocuas y debían poder procesarse según procedimientos habituales, por ejemplo mediante

colado sencillo manualmente o con ayuda de máquinas adecuadas, por ejemplo según el procedimiento RIM, para dar cuerpos moldeados altamente reticulados, al mismo tiempo sin embargo blandos y flexibles.

Este objetivo pudo solucionarse mediante la facilitación de los poliuretanos o bien poliuretanoúreas descritos en más detalle a continuación.

5 La invención descrita en más detalle a continuación se basa en la observación sorprendente de que con el uso de componentes poliisocianato especiales con alta funcionalidad con bajo contenido en monómeros, en los que además de las estructuras de isocianurato se encuentran incorporados componentes poliol que presentan grupos éster a través de estructuras de alofanato, pueden prepararse masas de poliuretano y/o poliurea altamente elásticas estables frente a la luz y a la intemperie, que se caracterizan por una excelente estabilidad frente a carga química, mecánica y térmica.

10 Los HDI-poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y al mismo tiempo alofanato si bien se han descrito ya en los documentos EP-A 0 659 792 y CA-A 2 219 693 junto a otros como posibles componentes de partida para la fabricación de piezas moldeadas de poliuretano mediante un procedimiento de moldeo por inyección por reacción, sin embargo en el caso de éstos se trata de los poliisocianatos conocidos por los documentos EP-A 0 496 208, EP-A 15 0 524 500 y EP-A 0 524 501 de baja viscosidad y baja funcionalidad, que pueden prepararse a partir de monoalcoholes sencillos, tal como por ejemplo n-butanol, y HDI, que contienen grupos alofanato y grupos isocianurato y no de trímeros de alofanato a base de alcoholes de funcionalidad superior que contienen grupos éster, tal como se usan de acuerdo con la invención para la fabricación de masas de relleno. De las dos publicaciones mencionadas no puede deducirse ningún tipo de indicación de la idoneidad especial de poliisocianuratos HDI, en los que se encuentran incorporados polioles que presentan grupos éster a través de estructura de alofanato, para la fabricación de masas flexibles de poliuretano y/o poliurea.

20 Es objeto de la presente invención el uso de componentes poliisocianato A) con bajo contenido en monómeros, que pueden obtenerse mediante reacción de 1,6-diisocianatohexano con cantidades en déficit molar de un componente B) con funcionalidad hidroxil que presenta grupos éster en presencia de catalizadores C), que aceleran la alofanatización y al mismo tiempo la oligomerización de grupos isocianato, interrupción de la reacción con un grado de reacción deseado y separación del exceso de diisocianato que no ha reaccionado, para la facilitación de masas de poliuretano y/o de poliurea, que pueden usarse para la fabricación de cuerpos de poliuretano y/o poliurea compactos o espumados resistentes a la luz.

30 Es objeto de la invención también un procedimiento para la fabricación de cuerpos resistentes a la luz a partir de estas masas de poliuretano y/o poliurea mediante reacción libre de disolventes de

A) el componente poliisocianato descrito anteriormente, eventualmente junto con

D) otros poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con bajo contenido en monómeros con

E) componentes de reacción reactivos frente a grupos isocianato de una funcionalidad promedio de 2,0 a 6,0 y eventualmente con uso conjunto

35 F) de otros coadyuvantes y aditivos,

con cumplimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 0,5 : 1 a 2,0 : 1.

40 En el caso del componente poliisocianato A) usado para la fabricación de los nuevos cuerpos resistentes a la luz a partir de estas masas de poliuretano o de poliurea se trata productos de reacción discrecionales en sí conocidos con bajo contenido en monómeros que contienen estructuras alofanato e isocianurato de HDI con componentes B) con funcionalidad hidroxil que contienen grupos éster, tal como pueden obtenerse por ejemplo según el procedimiento descrito en el documento EP-A 0 336 205.

45 El documento EP-A-1721920 divulga un componente poliisocianato, que se prepara mediante reacción de HDI y IPDI con cantidades en déficit molar de un componente de poliésterpoliol en presencia de capriato de tetrametilamonio como catalizador de alofanato e isocianurato, interrupción de la reacción y separación del exceso de diisocianato que no ha reaccionado. Éste se usa para la fabricación de cuerpos de poliuretano.

50 Los polioles B) adecuados para la preparación del componente poliisocianato A) son en particular aquéllos que presentan un peso molecular promedio, que puede calcularse a partir de la funcionalidad y el índice de hidroxilo de 134 a 3000, preferentemente de 176 a 2000, y una funcionalidad OH promedio de 1,8 a 4,0, preferentemente de 2,0 a 3,0.

Según esto se trata por ejemplo de esterálcoholes sencillos, tal como por ejemplo éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, o de los esterálcoholes en sí conocidos o mezclas de esterálcoholes, tal como pueden prepararse

por ejemplo mediante reacción de alcoholes polihidroxiados con cantidades en déficit de ácidos carboxílicos polivalentes, correspondientes anhídridos carboxílicos, correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o lactonas.

5 Los alcoholes polihidroxiados adecuados para la preparación de estos esteralcoholes B) son en particular aquéllos del intervalo de peso molecular de 62 a 400, tal 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-trimetilolletano, 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-trihidroxiciclohexano o 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-isocianurato.

10 Los ácidos o derivados de ácidos usados para la fabricación de los esteralcoholes B) pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heteroaromática y eventualmente pueden estar sustituidos, por ejemplo con átomos de halógeno, y/o insaturados. Ejemplos de ácidos adecuados son por ejemplo ácidos carboxílicos polivalentes del intervalo de peso molecular de 118 a 300 o sus derivados, tal como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácidos grasos diméricos y triméricos, tereftalatos de dimetilo y tereftalatos de bis-glicol.

Para la preparación de los esteralcoholes B) pueden usarse también mezclas de los compuestos de partida mencionados a modo de ejemplo. Además es posible usar en el procedimiento de acuerdo con la invención mezclas de distintos esteralcoholes del tipo mencionado.

20 Preferentemente se usan para la fabricación del componente poliisocianato A) esterpolioles B), tal como pueden prepararse de manera en sí conocida a partir de lactonas y alcoholes polihidroxiados sencillos como moléculas iniciadoras con apertura de anillo.

25 Las lactonas adecuadas para la fabricación de estos esterpolioles son por ejemplo  $\beta$ -propiolactona,  $\gamma$ -butirolactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o mezclas discretionales de tales lactonas. Como moléculas iniciadoras sirven por ejemplo los alcoholes polihidroxiados mencionados a modo de ejemplo anteriormente del intervalo de peso molecular de 62 a 400 o mezclas discretionales de estos alcoholes.

La preparación de tales lactonapoliesterpolioles mediante polimerización con apertura de anillo se realiza en general en presencia de catalizadores tal como por ejemplo ácidos de Lewis o de Brønstedt, compuestos orgánicos de estaño o de titanio a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 50 a 200 °C.

30 Los componentes B) con funcionalidad hidroxil que presenta grupos éster especialmente preferentes son esterdiolos del intervalo de peso molecular mencionado anteriormente, en particular aquéllos a base de  $\epsilon$ -caprolactona.

35 Eventualmente pueden usarse conjuntamente en la preparación del componente poliisocianato A) en cantidad subordinada también compuestos de hidroxilo libres de grupos éster del intervalo de peso molecular de 32 a 400. Según esto se trata por ejemplo de monoalcoholes sencillos, tal como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, hidroximetilciclohexano, 3-metil-3-hidroximetiloxetano, alcohol bencílico, fenol, los cresoles isoméricos, octilfenoles, nonilfenoles y naftoles, alcohol furfurílico y alcohol tetrahidrofurfurílico, o los alcoholes polihidroxiados descritos anteriormente como componentes de partida adecuados para la preparación de los esteralcoholes B) o mezclas discretionales de estos alcoholes. Tales alcoholes libres de grupos éster, en caso de que existan, en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso, con respecto al peso del componente B) con funcionalidad hidroxil.

45 En la fabricación del componente poliisocianato A) usado en las masas de poliuretano o de poliurea usadas de acuerdo con la invención se hace reaccionar HDI con el componente B) con funcionalidad hidroxil que presenta grupos éster con cumplimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4:1 a 50:1, preferentemente de 6:1 a 40:1, de manera especialmente preferente de 8:1 a 30:1.

50 Como componente B) con funcionalidad hidroxil pueden usarse tal como se ha descrito anteriormente también mezclas discretionales de esteralcoholes B) adecuados. La reacción del HDI con el componente B) con funcionalidad hidroxil tiene lugar a este respecto en presencia de catalizadores C), que aceleran la alofanatización y al mismo tiempo la oligomerización de grupos isocianato.

55 Los catalizadores de la alofanatización C) adecuados son por ejemplo carboxilatos metálicos, quelatos metálicos o aminas terciarias del tipo descrito en el documento GB-A-0 994 890, que – tal como se documenta en el documento EP-A 0 000 194 mediante ejemplos de comparación – no conducen a alofanatos puros sino que forman en condiciones de reacción correspondientes además también proporciones considerables de estructuras diméricas y triméricas.

Los catalizadores de alofanatización C) de este tipo son en particular compuestos de cinc, tal como por ejemplo

5 estearato de cinc-(II), n-octanoato de cinc-(II), 2-etil-1-hexanoato de cinc-(II), naftenato de cinc-(II) o acetilacetato de cinc-(II), compuestos de estaño, tal como por ejemplo n-octanoato de estaño-(II), 2-etil-1-hexanoato de estaño-(II), laurato de estaño-(II), óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño, tri(etilacetoacetato) de aluminio, cloruro de hierro-(III), octoato de potasio, compuestos de manganeso, de cobalto o de níquel o mezclas discrecionales de estos catalizadores.

Los catalizadores preferentes de este grupo son compuestos de cinc del tipo mencionado. Se prefiere muy especialmente el uso de n-octanoato de cinc-(II), 2-etil-1-hexanoato de cinc-(II) y/o estearato de cinc-(II).

10 Los catalizadores C) adecuados, que además de la reacción de alofanatización aceleran la trimerización de grupos isocianato para dar estructuras isocianurato, son además también los catalizadores de trimerización habituales conocidos por la química de poliisocianato, tal como se han descrito por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, el documento EP-A 0 649 866 (página 4, línea 7 a página 5, línea 15) o el documento EP-A 0 896 009 (página 4, línea 17 a 58). Los catalizadores de trimerización adecuados como catalizadores C) son por ejemplo carboxilatos de amonio cuaternario, tal como por ejemplo 2-etilhexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio, 2-formiato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio, hidróxido de amonio cuaternario, tal como por ejemplo hidróxido de tetrametil-, tetraetil-, trimetilestearil- y dimetiletilciclohexil-amonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)-amonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxiopropil)-amonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxibutil)-amonio, hidróxido de N,N-dimetil-n-dodecil-N-(2-hidroxietil)-amonio, hidróxido de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-(2,2'-dihidroximetilbutil)-amonio, hidróxido de N-metil-2-hidroxietil-morfolinio, hidróxido de N-metil-N-(2-hidroxiopropil)-pirrolidinio, hidróxido de N-dodecil-tris-N-(2-hidroxietil)-amonio, hidróxido de tetra-(2-hidroxietil)-amonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencilamonio, o hidrogenopolifluoruros de amonio y fosfonio cuaternarios, tal como por ejemplo hidrogenodifluoruro de tetrabutilfosfonio.

25 Los catalizadores muy especialmente preferentes de este grupo son hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)-amonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxiopropil)-amonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxibutil)-amonio y en particular hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencil-amonio.

Igualmente como catalizadores C) son adecuados también aquéllos que, además de la reacción de alofanatización, aceleran principalmente la dimerización y al mismo tiempo en medida subordinada la trimerización de grupos isocianato con formación de estructuras uretdiona e isocianurato, tal como por ejemplo fosfinas terciarias, del tipo mencionado en el documento EP- A1 174 428 (página 3, línea 32 a página 4, línea 1).

30 Las fosfinas terciarias adecuadas como catalizadores C) son por ejemplo trietilfosfina, dibutiletifosfina, tri-n-propilfosfina, triisopropilfosfina, tri-terc-butilfosfina, tribencilfosfina, dicitlopentilbutilfosfina, triciclopentilfosfina, bencildimetilfosfina, dimetilfenilfosfina, tri-n-butilfosfina, triisobutilfosfina, triamilfosfina, triocetilfosfina o butilfosfaciclopentano.

35 Los catalizadores preferentes de este grupo son las trialquilfosfinas mencionadas. Se prefieren muy especialmente tributilfosfina, triocetilfosfina y/o dicitlopentilbutilfosfina.

Los catalizadores C) se usan en la preparación del componente poliisocianato A) dependiendo del tipo de catalizador seleccionado en cada caso en una cantidad del 0,001 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes de reacción HDI y componente polioliol B) y pueden añadirse tanto antes del inicio de la reacción como también en cualquier momento de la reacción.

40 La preparación del componente poliisocianato A) se realiza preferentemente sin disolvente. Eventualmente pueden usarse conjuntamente sin embargo también disolventes adecuados, inertes frente a los grupos reactivos de los componentes de partida. Los disolventes adecuados son por ejemplo los disolventes de laca habituales en si conocidos, tal como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil- o -etiléter, 1-metoxipropil-2-acetato, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, trementina mineral, compuestos aromáticos más altamente sustituidos, tal como están en el comercio por ejemplo con las designaciones Solventnaphtha, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche ExxonMobil Chemical GmbH, Colonia, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), sin embargo también disolventes tales como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y -butiléter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discrecionales de tales disolventes.

55 En una forma de realización posible se dispone en la preparación del componente poliisocianato A) HDI, eventualmente bajo gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno, y eventualmente en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado a una temperatura entre 20 y 100 °C. A continuación se añade el compuesto de partida B) con funcionalidad hidroxilo en la cantidad indicada anteriormente y se ajusta la temperatura de reacción para la uretanización eventualmente mediante una medida adecuada (calentamiento o enfriamiento) hasta una temperatura de 30 a 120 °C, preferentemente de 50 a 100 °C. A continuación de la reacción de uretanización, es decir cuando se alcanza el contenido en NCO correspondiente de manera teórica a una conversión completa de grupos isocianato e hidroxilo, se inicia la alofanatización y oligomerización mediante adición de un catalizador C)

adecuado. Dependiendo del tipo y de la cantidad del catalizador usado, la reacción que comienza a continuación requiere temperaturas en el intervalo de 50 a 140 °C.

5 En otra posible forma de realización, para la preparación del componente poliisocianato A) se añade mediante mezclado el catalizador C) que va a usarse conjuntamente o bien al HDI y/o al componente B) reactivo frente a grupos isocianato ya antes del inicio de la propia reacción. En este caso reaccionan los grupos uretano que se forman de manera intermedia espontáneamente de manera adicional para dar la estructura de alofanato deseada. En este tipo de conducción de la reacción en una etapa se disponen los compuestos de partida que contienen eventualmente el catalizador C) HDI y el componente B) reactivo frente a grupos isocianato eventualmente bajo gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno por regla general a temperaturas óptimas para la alofanatización y oligomerización en el intervalo de 50 a 140 °C, preferentemente de 60 a 120 °C, y se llevan a reacción.

10 Sin embargo es también posible añadir el catalizador C) a la mezcla de reacción en un momento discrecional durante la reacción de la uretanización. En esta forma de realización, para la reacción de uretanización que transcurre antes de la adición de catalizador se ajusta por regla general una temperatura en el intervalo de 30 a 120 °C, preferentemente de 50 a 100 °C. Tras la adición de un catalizador C) adecuado se realiza la reacción de alofanatización y oligomerización finalmente a temperaturas de 50 a 140 °C, preferentemente de 60 a 120 °C.

15 En la preparación del componente poliisocianato A) puede seguirse el desarrollo de la reacción por ejemplo mediante determinación titrimétrica del contenido en NCO. Tras alcanzar el contenido en NCO pretendido, preferentemente cuando el grado de modificación (es decir la proporción porcentual de los grupos uretano y alofanato así como eventualmente grupos NCO, que han reaccionado con oligomerización, del HDI usado de la mezcla de reacción asciende a del 10 % al 40 %, preferentemente a del 20 % al 0 %, se interrumpe la reacción. Esto puede realizarse por ejemplo mediante enfriamiento de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. En general se detiene la reacción sin embargo mediante adición de venenos de catalizador adecuados, por ejemplo cloruros de ácido tal como cloruro de benzoílo o dicloruro de isoftaloílo.

20 Preferentemente se libera la mezcla de reacción a continuación mediante destilación de capa fina en alto vacío, por ejemplo con una presión inferior a 0,1 kPa, preferentemente inferior a 0,05 kPa, de manera especialmente preferente inferior a 0,02 kPa, en condiciones lo más suaves posible, por ejemplo a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C, de partes constituyentes volátiles (principalmente HDI monomérico en exceso, eventualmente disolventes usados conjuntamente y, en caso de prescindir del uso de un veneno de catalizador, eventualmente catalizador activo).

25 Los destilados producidos, que contienen además de HDI monomérico que no ha reaccionado, eventualmente disolventes usados conjuntamente en caso de prescindir del uso de un veneno de catalizador eventualmente catalizador activo, pueden usarse sin problemas para la nueva oligomerización.

30 En otra forma de realización posible se separan en la preparación del componente poliisocianato A) las partes constituyentes volátiles mencionadas mediante extracción con disolventes adecuados inertes frente a grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tal como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano del producto de oligomerización.

35 Independientemente del tipo de conducción de procedimiento y procesamiento se producen los componentes poliisocianato A) por regla general como resinas transparentes, prácticamente incoloras, que presentan una funcionalidad de NCO promedio de 3,0 a 5,0, preferentemente de 3,2 a 4,8, de manera especialmente preferente de 3,6 a 4,5, y un contenido en NCO del 4,0 % al 21,0 % en peso, preferentemente del 6,0 % al 18,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 8,0 % al 16,0 % en peso, y un contenido residual en HDI monomérico inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 0,3 % en peso.

40 El grado de alofanatización, es decir de la proporción porcentual determinable por ejemplo mediante espectroscopía de RMN de los grupos uretano que han reaccionado para dar grupos alofanato, que se forman de manera intermedia a partir de los grupos hidroxilo del componente B) asciende en los componentes poliisocianato A) usados de acuerdo con la invención a al menos el 40 %, preferentemente a al menos el 50 % y muy especialmente a al menos el 60 %. La relación molar de estructuras oligoméricas, es decir en particular de la suma de estructuras de uretdiona e isocianurato, con respecto a grupos alofanato asciende por regla general a de 10 : 90 a 60 : 40, preferentemente a de 15 : 85 a 55 : 45, de manera especialmente preferente a de 20 : 80 a 50 : 50.

45 Para la preparación de las masas de poliuretano y/o de poliurea resistentes a la luz de acuerdo con la invención, se usan conjuntamente además de los componentes poliisocianato A) descritos anteriormente eventualmente otros poliisocianatos D) alifáticos y/o cicloalifáticos con bajo contenido en monómeros distintos de A). Según esto se trata de los poliisocianatos conocidos, que pueden obtenerse mediante modificación de diisocianatos sencillos, con estructura de uretdiona, isocianurato, iminoxadiazindiona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazintriona, tal como se han descrito a modo de ejemplo, por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, DE-A 1 670 666, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053, EP-A 0 330 966, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299. Los diisocianatos de partida adecuados para la preparación de los componentes poliisocianato D) son por ejemplo aquéllos del intervalo de peso molecular

- de 140 a 400 con grupos isocianato unidos de manera alifática y/o cicloalifática, tal como por ejemplo 1,4-butanodiisocianato, HDI, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y 1,3-diisocianato-2(4)-metilciclohexano, o sus mezclas.
- 5 En el caso de que existan se usan estos componentes poliisocianato D) en una cantidad de hasta el 60 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 40 % en peso, con respecto al peso total de los componentes poliisocianato A) y D).
- 10 Para el uso de acuerdo con la invención de las masas de poliuretano y/o poliurea se hacen reaccionar los componentes poliisocianato A) descritos a continuación eventualmente en mezcla con los poliisocianatos D) alifáticos y/o cicloalifáticos con bajo contenido en monómeros con componentes de reacción E) discretos libres de disolventes reactivos frente a grupos isocianato, que presentan una funcionalidad promedio en el sentido de la reacción de adición de isocianato de 2,0 a 6,0, preferentemente de 2,5 a 4,0, de manera especialmente preferente de 2,5 a 3,5.
- 15 Según esto se trata en particular de los polieterpolioles, poliesterpolioles, polieterpoliesterpolioles, polioeterpolioles, polieterpolioles modificados con polímero, polieterpolioles de injerto, en particular aquéllos a base de estireno y/o acrilonitrilo, polieterpoliaminas, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, habituales conocidos por la química de poliuretano, que presentan habitualmente un peso molecular de 106 a 12000, preferentemente de 250 a 8000. Un resumen amplio de componentes de reacción
- 20 E) adecuados se encuentra por ejemplo en N. Adam *et al.*: "Polyurethanes", Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7ª ed., cap. 3.2 - 3.4, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- Los polieterpolioles E) adecuados son por ejemplo aquéllos del tipo mencionado en el documento DE-A 2 622 951, columna 6, línea 65 – columna 7, línea 47, o el documento EP-A 0 978 523 página 4, línea 45 a página 5, línea 14, siempre que éstos corresponden a las indicaciones realizadas anteriormente con respecto a la funcionalidad y peso
- 25 molecular, prefiriéndose aquellos polieterpolioles cuyos grupos hidroxilo están constituidos al menos en el 50 %, preferentemente al menos en el 80 %, por grupos hidroxilo primarios. Los polieterpolioles E) especialmente preferentes son los productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno a glicerina, trimetilolpropano, etilendiamina y/o pentaeritritol.
- Los poliesterpolioles E) adecuados son por ejemplo aquéllos del tipo mencionado en el documento EP-A 0 978 523
- 30 página 5, líneas 17 a 47 o el documento EP-B 0 659 792 página 6, líneas 9 a 19, siempre que éstos correspondan a las indicaciones realizadas anteriormente, preferentemente aquéllos cuyo índice de hidroxilo ascienda a de 20 a 650 mg de KOH/g.
- Los polioeterpolioles E) adecuados son por ejemplo los productos de condensación conocidos de tiodiglicol consigo mismo u otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos y/o aminoalcoholes.
- 35 Dependiendo del tipo de los componentes mixtos usados se trata en caso de éstos de polio(eter mixto)polioles, polioeteresterpolioles o polioeteresteramidopolioles.
- Los poliactalpolioles adecuados como componente E) son por ejemplo los productos de reacción conocidos de glicoles sencillos, tal como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenil-dimetilmetano (aducto de 2 mol de óxido de etileno en bisfenol A) o hexanodiol, con formaldehído o también poliacetales preparados mediante
- 40 policondensación de acetales cíclicos, tal como por ejemplo trioxano.
- Además son adecuados como componente E) también aminopoliéteres o mezclas de aminopoliéteres, es decir poliéteres con grupos reactivos frente a grupos isocianato, que se componen al menos en el 50 % en equivalente, preferentemente al menos en el 80 % en equivalente, de grupos amino primarios y/o secundarios, que se unen de
- 45 manera aromática o alifática y el resto de grupos hidroxilo primarios y/o secundarios, unidos de manera alifática. Los aminopoliéteres de este tipo adecuados son por ejemplo los compuestos mencionados en el documento EP-B-00 81 701, columna 4, línea 26 a columna 5, línea 40. Igualmente como componente de partida E) son adecuados los polieteruretanos o -ureas con funcionalidad amino, tal como pueden prepararse por ejemplo según el procedimiento del documento DE-A 2 948 419 mediante hidrólisis de prepolímeros de poliéter con funcionalidad isocianato o también poliésteres que presentan grupos amino del intervalo de peso molecular mencionado anteriormente.
- 50 Otros componentes E) adecuados reactivos frente a grupos isocianato son por ejemplo también los polioles especiales descritos en los documentos EP-A 0 689 556 y EP-A 0 937 110, que pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles alifáticos o aromáticos con apertura de anillo de epóxido.
- También los polibutadienos que contienen grupos hidroxilo pueden usarse eventualmente como componente E).
- 55 Para la fabricación de cuerpos a partir de masas de poliuretano y/o poliurea, que presentan una refracción especialmente alta, son adecuados como componentes E) reactivos frente a grupos isocianato en particular polimercaptanos, o sea compuestos de politio, por ejemplo alcanotioles sencillos, tal como por ejemplo metanodiol,

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-dimetoxibutan-1,2-ditiol y 2-metilciclohexano-2,3-ditiol, politioles que contienen grupos tioéter, tal como por ejemplo 2,4-dimercaptometil-1,5-dimercapto-3-tiapentano, 4-mercaptopmetil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 4,8-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritriaundecano, 4,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritriaundecano, 5,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritriaundecano, 4,5-bis(mercaptopetil)metano, 1,10-dimercapto-3,8-ditiadecano, tetrakis(mercaptopetil)metano, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptopetil)propano, 1,1,5,5-tetrakis(mercaptopetil)propano, 1,1,6,6-tetrakis(mercaptopetil)propano, 1,1,6,6-tetrakis(mercaptopetil)propano, 2-mercaptopetil-1,3-dimercaptopropano, 2,3-bis(mercaptopetil)-1-mercaptopropano, 2,2-bis(mercaptopetil)-1,3-dimercaptopropano, bis(mercaptopetil)sulfuro, bis(mercaptopetil)disulfuro, bis(mercaptopetil)sulfuro, bis(mercaptopetil)disulfuro, bis(mercaptopropil)sulfuro, bis(mercaptopropil)disulfuro, bis(mercaptopetil)metano, tris(mercaptopetil)metano, bis(mercaptopetil)metano, tris(mercaptopetil)metano, bis(mercaptopropil)metano, 1,2-bis(mercaptopetil)etano, 1,2-bis(mercaptopetil)etano, 2-mercaptopetil)etano, 1,3-bis(mercaptopetil)propano, 1,3-bis(mercaptopropil)propano, 1,2,3-tris(mercaptopetil)propano, 1,2,3-tris(mercaptopetil)propano, 1,2,3-tris(mercaptopropil)propano, tetrakis(mercaptopetil)metano, tetrakis(mercaptopetil)metano, tetrakis(mercaptopropil)metano, 2,5-dimercapto-1,4-ditiano, 2,5-bis(mercaptopetil)-1,4-ditiano y sus oligómeros que pueden obtenerse de acuerdo con el documento JP-A 07 118 263, 1,5-bis(mercaptopropil)-1,4-ditiano, 1,5-bis(2-mercaptopetil)metil)-1,4-ditiano, 2-mercaptopetil-6-mercaptop-1,4-ditiacicloheptano, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-tritiano, 2,4,6-trimercaptometil-1,3,5-tritiano y 2-(3-bis(mercaptopetil)-2-tiapropil)-1,3-ditiolano, poliesterioles, tal como por ejemplo bis(2-mercaptopetil) de etilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, (2-mercaptopetil) de dietilenglicol, (3-mercaptopropionato) de dietilenglicol, (3-mercaptopropionato) de 2,3-dimercapto-1-propanol, bis(2-mercaptopetil) de 3-mercaptop-1,2-propanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 3-mercaptop-1,2-propanodiol, tris(2-mercaptopetil) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptopetil) de trimetiloletano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetiloletano, tetrakis(2-mercaptopetil) de pentaeritritol, tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(2-mercaptopetil) de glicerol, tris(3-mercaptopropionato) de glicerol, bis(2-mercaptopetil) de 1,4-ciclohexanodiol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-ciclohexanodiol, bis(2-mercaptopetil) de hidroximetilsulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroximetilsulfuro, (2-mercaptopetil) de hidroxietilsulfuro, (3-mercaptopropionato) de hidroxietilsulfuro, (2-mercaptopetil) de hidroximetildisulfuro, (3-mercaptopropionato) de hidroximetildisulfuro, (2-mercaptopetil)tioglicolato y bis(2-mercaptopetil)tiodipropionato así como compuestos de tio aromáticos, tal como por ejemplo 1,2-dimercaptobenceno, 1,3-dimercaptobenceno, 1,4-dimercaptobenceno, 1,2-bis(mercaptopetil)benceno, 1,4-bis(mercaptopetil)benceno, 1,2-bis(mercaptopetil)benceno, 1,4-bis(mercaptopetil)benceno, 1,2,3-trimercaptobenceno, 1,2,4-trimercaptobenceno, 1,3,5-trimercaptobenceno, 1,2,3-tris(mercaptopetil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptopetil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptopetil)benceno, 1,2,3-tris(mercaptopetil)benceno, 1,3,5-tris(mercaptopetil)benceno, 1,2,4-tris(mercaptopetil)benceno, 2,5-toluenoditiol, 3,4-toluenoditiol, 1,4-naftalenoditiol, 1,5-naftalenoditiol, 2,6-naftalenoditiol, 2,7-naftalenoditiol, 1,2,3,4-tetramercaptobenceno, 1,2,3,5-tetramercaptobenceno, 1,2,4,5-tetramercaptobenceno, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptopetil)benceno, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptopetil)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptopetil)benceno, 1,2,3,4-tetrakis(mercaptopetil)benceno, 1,2,3,5-tetrakis(mercaptopetil)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(mercaptopetil)-benceno, 2,2'-dimercaptobifenilo y 4,4'-dimercaptobifenilo.

Los compuestos de politio E) preferentes son politioetertioles y poliesterioles del tipo mencionado. Los compuestos de politio E) especialmente preferentes son 4-mercaptopetil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 2,5-bismercaptopetil-1,4-ditiano, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptopetil)propano, 5,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritriaundecano, 4,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritriaundecano, 4,8-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritriaundecano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptopetil) de trimetiloletano, tetrakis(2-mercaptopetil) de pentaeritritol y tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

Además son adecuados como componentes E) reactivos frente a grupos isocianato también compuestos de hidroxilo que contienen azufre. A modo de ejemplo se mencionan en el presente documento mercaptoalcoholes sencillos, tal como por ejemplo 2-mercaptopetil, 3-mercaptopropanol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercaptopropanol y ditioeritritol, alcoholes que contienen estructuras de tioéter, tal como por ejemplo di(2-hidroxietil)sulfuro, 1,2-bis(2-hidroxietil)mercaptopetil)etano, bis(2-hidroxietil)disulfuro y 1,4-ditiano-2,5-diol, o dioles que contienen azufre con estructura de poliesteruretano, de politioesteruretano, de poliesteriouretano o de politioesteriouretano del tipo mencionado en el documento EP-A 1 640 394.

En la fabricación de los cuerpos resistentes a la luz de acuerdo con la invención a partir de estas masas de poliuretano y/o poliurea pueden usarse como compuestos E) reactivos frente a isocianatos también componentes de bajo peso molecular, con funcionalidad hidroxilo y/o amino, es decir aquéllos de un intervalo de peso molecular de 62 a 500, preferentemente de 62 a 400.

Según esto se trata por ejemplo de los alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados sencillos con 2 a 14, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono, tal como se han descrito ya anteriormente como compuestos de partida adecuados para la preparación de los poliesteralcoholes B).

Ejemplos de compuestos de bajo peso molecular con funcionalidad amino adecuados son por ejemplo aminas alifáticas y cicloalifáticas y aminoalcoholes con grupos amino unidos de manera primaria y/o secundaria, tal como

por ejemplo ciclohexilamina, 2-metil-1,5-pentandiamina, dietanolamina, monoetanolamina, propilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, isoforondiamina, dietilenetriamina, etanolamina, aminoetiletanolamina, diaminociclohexano, hexametilendiamina, 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-diaminodiclohexilmetano, 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.

Ejemplos de poliaminas aromáticas, en particular diaminas, con pesos moleculares por debajo de 500, que representan compuestos E) reactivos frente a isocianatos adecuados, son por ejemplo 1,2- y 1,4-diaminobenceno, 2,4- y 2,6-diaminotolueno, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,5-diaminonaftaleno, 4,4',4''-triaminotrifenilmetano, 4,4'-bis-(metilamino)-difenilmetano o 1-metil-2-metilamino-4-aminobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno, 1,3,5-trimetil-2,4-diaminobenceno, 1,3,5-trietil-2,4-diaminobenceno, 3,5,3',5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,5,3',5'-tetrakisopropil-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 polifenilpolimetileno-poliaminas, tal como pueden obtenerse de manera conocida mediante condensación de anilina con formaldehído, así como mezclas discrecionales de tales poliaminas. En este contexto se mencionan especialmente por ejemplo mezclas de 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno con 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno en una relación en peso de 50 : 50 a 85 : 15, preferentemente de 65 : 35 a 80 : 20.

El uso de poliéteres con funcionalidad amino de bajo peso molecular con pesos moleculares por debajo de 500 es igualmente posible. Según esto se trata por ejemplo de aquéllos con grupos amino primarios y/o secundarios, unidos de manera aromática o alifática, cuyos grupos amino están unidos eventualmente a través de grupos uretano o éster a las cadenas de poliéter y que son accesibles según procedimientos conocidos, descritos ya anteriormente para la preparación de los aminopoliéteres de peso molecular superior.

Eventualmente pueden usarse también diaminas alifáticas estéricamente impedidas con dos grupos amino unidos de manera secundaria como componentes E) reactivos frente a grupos isocianato, tal como por ejemplo los productos de reacción conocidos por el documento EP-A 0 403 921 de diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas con ésteres de ácido maleico o ácido fumárico, el bisaducto de acrilonitrilo en isoforondiamina que puede obtenerse de acuerdo con la enseñanza del documento EP-A 1 767 559 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 alifáticas y/o cicloalifáticas y cetonas, tal como por ejemplo diisopropilcetona.

Los componentes de reacción E) preferentes para los componentes de partida A) con funcionalidad isocianato son los polieterpoliíoles, poliesterpoliíoles y/o aminopoliéteres poliméricos mencionados anteriormente, los alcoholes polihidroxilados alifáticos y cicloalifáticos de bajo peso molecular mencionados así como las aminas polivalentes de bajo peso molecular mencionadas, en particular diaminas alifáticas estéricamente impedidas con dos grupos amino unidos de manera secundaria.

Como componente de reacción para los componentes de partida A) con funcionalidad isocianato son adecuadas también mezclas discrecionales de los componentes E) reactivos frente a grupos isocianato mencionados a modo de ejemplo anteriormente. Mientras que usando exclusivamente componentes E) con funcionalidad hidroxil se obtienen masas de poliuretano puras y usando exclusivamente poliaminas E) se obtienen masas de poliurea puras, pueden prepararse con el uso de aminoalcoholes o mezclas adecuadas de compuestos de hidroxil con funcionalidad amino como componente E) poliuretanoureas, en las que puede ajustarse de manera discrecional la relación en equivalentes de grupos uretano con respecto a grupos urea.

Dependiendo del tipo de las sustancias de partida seleccionadas se realiza la reacción de los componentes poliisocianato A) con los componentes E) reactivos frente a grupos isocianato con cumplimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 0,5 : 1 a 2,0 : 1, preferentemente de 0,7 : 1 a 1,3 : 1, de manera especialmente preferente de 0,8 : 1 a 1,2 : 1.

Además de los componentes de partida A) y E) mencionados pueden usarse conjuntamente a este respecto eventualmente otros coadyuvantes y aditivos F), tal como por ejemplo catalizadores, agentes expansores, agentes de superficie activa, estabilizadores UV, estabilizadores de espuma, antioxidantes, agentes de desmoldeo, cargas y pigmentos.

Para la aceleración de la reacción pueden usarse por ejemplo catalizadores habituales conocidos por la química de poliuretano. A modo de ejemplo se mencionan en este caso aminas terciarias, tal como por ejemplo trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, diciticlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o bien N-

5 etilmorfolina, N-cocomorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, N-metilpiperidina, N-dimetilaminoetilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminopiperazina, 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno-7, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, N,N-dimetilimidazol- $\beta$ -feniletilamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, adipato de bis-(N,N-dimetilaminoetil); compuestos de alcanolamina, tal como por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, 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, tal como por ejemplo compuestos inorgánicos y/u orgánicos de hierro, de plomo, de bismuto, de cinc, y/o de estaño en estados de oxidación habituales del metal, por ejemplo cloruro de hierro(II), cloruro de hierro(III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), palmitato de estaño(II), dilaurato de dibutylestaño(IV) (DBTL), mercapturo de dibutildilaurilestaño o octoato de plomo; amidinas, tal como por ejemplo 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina; hidróxidos de tetraalquilamonio, tal como por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio; hidróxidos alcalinos, tal como por ejemplo hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos, tal como por ejemplo metilato de sodio y isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y eventualmente grupos OH laterales.

Los catalizadores F) que van a usarse preferentemente son aminas terciarias y compuestos de estaño del tipo mencionado.

20 Los catalizadores mencionados a modo de ejemplo pueden usarse en la preparación de la masas de poliuretano y/o poliurea resistentes a la luz de acuerdo con la invención de manera individual o en forma de mezclas discrecionales entre sí y se usan a este respecto eventualmente en cantidades del 0,01 % al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso, calculado como cantidad total de catalizadores usados con respecto a la cantidad total de los compuestos de partida usados.

25 Según el procedimiento de acuerdo con la invención se fabrican preferentemente piezas moldeadas compactas. Mediante adición de agentes expansores adecuados pueden obtenerse sin embargo también cuerpos moldeados espumados. Los agentes expansores adecuados para ello son por ejemplo sustancias orgánicas volátiles y/o gases inertes disueltos, tal como por ejemplo nitrógeno, aire o dióxido de carbono.

30 Como agentes expansores químicos F), es decir agentes expansores que debido a una reacción, por ejemplo con grupos isocianato, forman productos gaseosos, se tienen en consideración por ejemplo agua, compuestos que contienen agua de hidratación, ácidos carboxílicos, alcoholes terciarios, por ejemplo t-butanol, carbamatos, por ejemplo los carbamatos descritos en el documento EP-A 1 000 955, en particular en las páginas 2, líneas 5 a 31 así como página 3, líneas 21 a 42, carbonatos, por ejemplo carbonato de amonio y/o hidrogenocarbonato de amonio y/o carbamato de guanidina. Una acción de expansión puede conseguirse también mediante adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de temperatura ambiente con disociación de gases, por ejemplo de nitrógeno, por ejemplo compuestos azoicos tal como azodicarbonamida o azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agentes expansores así como particularidades sobre el uso de agentes expansores se han descrito en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, por ejemplo en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

40 De acuerdo con la invención pueden usarse conjuntamente también aditivos de superficie activa F) como emulsionantes y estabilizadores de espuma. Los emulsionantes adecuados son por ejemplo las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o nacidos grasos, sales de ácidos grasos con aminas, tal como por ejemplo dietilamina de ácido oleico o dietanolamina de ácido esteárico. También sales alcalinas o de amonio de ácidos sulfónicos, tal como por ejemplo de ácidos dodecilbencenosulfónicos, ácidos grasos, tal como por ejemplo ácido ricinoleico, o estabilizadores de espuma adecuados poliméricos son en particular los polietersiloxanos conocidos, preferentemente solubles en agua, tal como se han descrito por ejemplo en los documentos US-A 2 834 748, DE-A 1 012 602 y DE-A 1 719 238. También los copolímeros de polisiloxano-polioxilquileno que pueden obtenerse de acuerdo con el documento DE-A 2 558 523, reticulados a través de grupos alofanato representan estabilizadores de espuma adecuados.

50 Los emulsionantes y estabilizadores eventualmente usados conjuntamente en el procedimiento de acuerdo con la invención, mencionados anteriormente pueden usarse tanto de manera individual como también en combinaciones discrecionales entre sí.

55 Los cuerpos obtenidos a partir de las masas de poliuretano y/o poliurea que van a usarse de acuerdo con la invención se caracterizan ya como tales, es decir sin adición de correspondientes estabilizadores a las masas subyacentes, por una muy buena estabilidad frente a la luz. Sin embargo pueden usarse conjuntamente en su fabricación eventualmente agentes protectores de UV (fotoestabilizadores) o antioxidantes del tipo conocido como otros coadyuvantes y aditivos F).

Los estabilizadores de UV F) adecuados son por ejemplo derivados de piperidina, tal 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-1-4-piperidinilo), suberato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) o

5 dodecandioato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), derivados de benzofenona, tal 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, tal como por ejemplo 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-amilfenil)-benzotriazol, oxalanilidas, tal como por ejemplo 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxioxalanilida, ésteres de ácido salicílico, tal como por ejemplo salicilato de fenilo, salicilato de 4-terc-butilfenilo y salicilato de 4-terc-octilfenilo, derivados de ésteres de ácido cinámico, tal como por ejemplo  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-4-metoxicinamato de metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-4-metoxicinamato de butilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -fenilcinamato de etilo y  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -fenilcinamato de isooctilo, o derivados de ésteres malónicos, tal como por ejemplo 4-metoxi-bencilidenmalonato de dimetilo, 4-metoxibencilidenmalonato de dietilo y 4-butoxi-bencilidenmalonato de dimetilo. Estos estabilizadores frente a la luz pueden usarse tanto de manera individual como también en combinaciones discrecionales entre sí.

10 Los antioxidantes F) adecuados son por ejemplo los fenoles estéricamente impedidos conocidos, tal como por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (ionol), tetrakis(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] de 2,2'-tiodietilo, que se usan tanto de manera individual como también en combinaciones discrecionales entre sí.

15 Otros coadyuvantes y aditivos F) que van a usarse eventualmente de manera conjunta son por ejemplo agentes reguladores de célula del tipo en sí conocido, tal como por ejemplo parafinas o alcoholes grasos, los agentes ignifugos conocidos, tal como por ejemplo fosfato de tris-cloroetilol, fosfato o polifosfato de amonio, cargas, tal como por ejemplo sulfato de bario, tierra de diatomeas, hollín, creta lavada o también fibras de vidrio de acción reforzante. Finalmente pueden usarse conjuntamente en el procedimiento de acuerdo con la invención eventualmente también los agentes de desmoldeo interno, colorantes, pigmentos, agentes protectores frente a la hidrólisis, sustancias de acción fungistática y bacteriostática en sí conocidos.

20 Los coadyuvantes y aditivos F) mencionados, eventualmente usados de manera conjunta pueden añadirse mediante mezclado tanto al componente poliisocianato A) y/o al componente E) reactivo frente a grupos isocianato.

25 Para la preparación de las masas de poliuretano y/o poliurea resistentes a la luz de acuerdo con la invención se mezclan el componente poliisocianato A) con el componente E) reactivo frente a grupos isocianato, eventualmente con uso conjunto de los coadyuvantes y aditivos F) mencionados anteriormente, en forma libre de disolventes en la relación de NCO/OH indicada anteriormente con ayuda de unidades de mezclado adecuadas y se curan según procedimientos discrecionales, en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo mediante colada simple manualmente, preferentemente sin embargo con ayuda de máquinas adecuadas, tal como por ejemplo las máquinas de baja presión o alta presión habituales en la tecnología de poliuretano o según el procedimiento RIM, a una temperatura de hasta 160 °C, preferentemente de 20 a 140 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 100 °C, y eventualmente con una presión elevada de hasta 30.000 kPa, preferentemente hasta 10.000 kPa, de manera especialmente preferente hasta 4.000 kPa.

30 A este respecto pueden calentarse previamente los componentes de partida A) y B) para la reducción de las viscosidades eventualmente hasta una temperatura de hasta 120 °C, preferentemente hasta 100 °C, de manera especialmente preferente hasta 90 °C, y eventualmente pueden desgasificarse mediante aplicación de vacío.

35 Por regla general pueden desmoldarse las masas de poliuretano y/o poliurea así preparadas tras breve tiempo, por ejemplo tras un tiempo de 2 a 60 min. Eventualmente puede seguir un curado posterior a una temperatura de 50 a 100 °C, preferentemente a de 60 a 90 °C.

40 De esta manera se obtienen masas de poliuretano y/o poliurea compactas o espumadas, estables frente a la luz y la intemperie, blandas que se caracterizan por una alta estabilidad frente a disolventes y productos químicos así como una excelente estabilidad al conformado en caliente también a temperaturas más altas de por ejemplo 90 °C.

45 Mientras que las masas de poliuretano y/o poliurea de acuerdo con la invención combinan en sí una alta elasticidad y al mismo tiempo una alta estabilidad al conformado en caliente, tienen las masas de poliuretano, que se prepararon de manera correspondiente al estado de la técnica con el uso de HDI-poliisocianatos habituales libres de grupos alofanato, tal como por ejemplo trímeros o biurets, dureza más alta así como elasticidad más baja sorprendentemente sin embargo una estabilidad al conformado en caliente completamente insuficiente. Por otro lado, los poliuretanos a base de HDI-poliesteralofanatos puros, tal como pueden obtenerse por ejemplo según el documento EP-A 0 000 194, si bien muestran elasticidades iguales de alta que las masas de poliuretano y/o poliurea de acuerdo con la invención, sin embargo muestran malas estabilidades frente a disolventes y productos químicos. La combinación deseada de elasticidad, alta estabilidad al conformado en caliente y al mismo tiempo buena estabilidad frente a productos químicos puede conseguirse solo con los componentes poliisocianato usados de acuerdo con la invención.

50 Las masas de poliuretano y/o poliurea de acuerdo con la invención son adecuadas para una multiplicidad de distintas aplicaciones, por ejemplo para el sellado de piezas de construcción ópticas, electrónicas u optoelectrónicas, tal como por ejemplo de módulos solares o de diodos luminosos, además también para la fabricación de obturaciones, elementos aislantes o cuerpos de espuma integral blanda.

**Ejemplos**

Todas las indicaciones de porcentaje se refieren, en tanto que no se anote de otra manera, al peso.

La determinación de los contenidos en NCO se realizó mediante titulación según la norma DIN EN ISO 11909.

5 Los índices de OH se determinaron mediante titulación de acuerdo con la norma DIN 53240 T.2, los índices de acidez según la norma DIN 3682.

Los contenidos en monómeros residuales se midieron según la norma DIN EN ISO 10283 mediante cromatografía de gases con patrón interno.

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

10 La medición del índice de color Hazen se realizó mediante espectrofotometría según la norma DIN EN 1557 con un espectrofotómetro LICO 400 de la empresa Lange, DE.

15 En el caso de los grados de alofanatización indicados (proporción porcentual de los grupos uretano que han reaccionado para dar grupos alofanato, que se forman de manera intermedia a partir de los grupos hidroxilo del componente B)) así como las relaciones molares de grupos isocianurato/alofanato se trata de valores calculados a partir de datos de RMN-13C.

La temperatura de transición vítrea  $T_g$  se determinó por medio de DSC (Differential Scanning Calorimetric) con un Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, DE) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

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

20 Los valores CIE-Lab (DIN 6174), índice de amarilleamiento, *Yellowness Index* (ASTM E 313) y mediciones de transmisión se realizaron con un fotómetro espectral del tipo Lambda 900 con esfera de integración (150 mm) de la empresa Perkin-Elmer, EE.UU. (0 %/difus, referencia: aire T=100 %).

25 Las iluminaciones con xenón se realizaron según la norma DIN EN ISO 11431 en un Suntest CPS (Firma Atlas, EE.UU.) con filtro de luz de día Suprax (margen UV en 290 nm, temperatura de placa negra (STT) = 48 °C). Como medida de modificaciones de tono de color se determinaron los valores CIE-Lab y  $\Delta E$ .

**Preparación de los compuestos de partida****Poliisocianato A1)****Preparación de un poliesterdiol B1)**

30 En un recipiente lavado con nitrógeno se calentaron 5730 g (50,3 mol) de  $\epsilon$ -caprolactona, 1270 g (10,8 mol) de 1,6-hexanodiol y 0,35 g de 2-etilhexanoato de estaño(II) con agitación durante 4 horas hasta 160 °C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente estaba presente un poliesterdiol líquido con los siguientes datos característicos:

viscosidad (23 °C):	330 mPas	
índice de OH:	172,4 mg de KOH	
índice de acidez:	0,6 mg de KOH	
índice de color (APHA):	30 Hazen	
peso molecular promedio:	650 g/mol	(calculado a partir del índice de OH)

**Preparación del poliisocianato A1)**

35 Se mezclaron 1596 g (9,5 mol) de hexametildiisocianato (HDI) a una temperatura de 90 – 100 °C bajo nitrógeno seco con 650 g (1,0 mol) del poliesterdiol B1) descrito anteriormente y se agitaron durante 3 horas, hasta que se consiguió un contenido en NCO del 31,8 %, que corresponde a una uretanización completa. Tras enfriar la mezcla de reacción hasta 65 °C, mediante dosificación continua de 15 ml de una solución al 0,75 % de hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencilamonio en una mezcla 1:1 de 2-etilhexanol y 2-etilhexano-1,3-diol durante un espacio de tiempo de 40 min se inició la reacción de alofanatización y al mismo tiempo una trimerización. Tras este tiempo ascendía el contenido en NCO de la mezcla de reacción al 22,8 %. El catalizador se desactivó mediante adición de 0,5 g de una solución al 10 % de fosfato de dibutilo en HDI y se separó el HDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,01 kPa en un evaporador de capa delgada. Se obtuvieron 1630 g de un poliisocianato viscoso, incoloro que contiene grupos alofanato e isocianurato con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	11,5 %
funcionalidad de NCO (cal.):	aprox. 3,7
viscosidad (23 °C):	7200 mPas
HDI monomérico:	0,07 %
índice de color (APHA):	30 Hazen
grado de alofanatización:	68 %
grupos isocianurato / alofanato:	35 : 65 (molar)

**Poliisocianato A2)**

Preparación de un poliesterdiol B2)

5 Se introdujeron mediante pesada 1160 g (9,8 mol) de 1,6-hexanodiol, 1334 g de neopentilglicol (12,8) y 2662 g de (18,2 mol) ácido adípico juntos en un reactor, que estaba equipado con agitador, calefacción, control automático de la temperatura, introducción de nitrógeno, columna, separador de agua y recipiente, y se calentaron con agitación y conducción de nitrógeno hasta 200 °C de modo que la temperatura de cabeza en la columna no sobrepasara 103 °C. Tras finalizar la destilación de la cantidad calculada teóricamente del agua de reacción (656 g) se substituyó el separador de agua por un puente de destilación y la mezcla de reacción se agitó a 200 °C hasta que se redujo la temperatura de cabeza de la columna hasta por debajo de 90 °C. La columna se separó y el producto se condensó posteriormente hasta obtener un índice de acidez de ≤ 2 mg de KOH/g. Se obtuvo un poliesterdiol líquido a temperatura ambiente con los siguientes datos característicos.

viscosidad (23 °C):	4065 mPas	
índice de OH:	89 mg de KOH/g	
índice de acidez:	1,5 mg de KOH/g	
índice de color (APHA):	16 Hazen	
peso molecular promedio:	1260 g/mol	(calculado a partir del índice de OH)

Preparación del poliisocianato A2)

15 Según el procedimiento descrito para el poliisocianato de partida A1) y con el uso de la solución de catalizador allí descrita se hicieron reaccionar 672 g (4 mol) de HDI y 177 g (0,14 mol) del poliesterdiol B2) hasta obtener un contenido en NCO del 33,5 %. Tras la desactivación del catalizador y posterior separación destilativa del HDI monomérico que no había reaccionado con ayuda de un evaporador de vía corta a 130 °C y 0,01 kPa se obtuvieron 365 g de un poliisocianato viscoso, incoloro que contiene grupos alofanato e isocianurato con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	11,3 %
funcionalidad de NCO (calc.):	aprox. 3,7
viscosidad (23 °C):	7850 mPas
HDI monomérico:	0,05 %
índice de color (APHA):	27 Hazen
grado de alofanatización:	69 %
grupos isocianurato / alofanato:	32 : 68

20 **Poliisocianato A3)**

25 Según el procedimiento descrito para el poliisocianato de partida A1) y con el uso de la solución de catalizador allí descrita se hicieron reaccionar 588 g (3,5 mol) de HDI y 278 g (0,37 mol) de un poli-ε-caprolactonadiol comercialmente disponible (CAPA® 2077 A de la empresa Perstorp, Schweden; peso molecular promedio 750) hasta obtener un contenido en NCO del 23,7 %. Tras la desactivación del catalizador y posterior separación destilativa del HDI monomérico que no había reaccionado con ayuda de un evaporador de vía corta a 130 °C y 0,01 kPa se obtuvieron 369 g de un poliisocianato viscoso, incoloro que contiene grupos alofanato e isocianurato con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	11,2 %
funcionalidad de NCO (calc.):	aprox. 3,8
viscosidad (23 °C):	6300 mPas
HDI monomérico:	0,05 %
índice de color (APHA):	27 Hazen
grado de alofanatización:	68 %
grupos isocianurato/alofanato:	20 : 80

**Poliisocianato A4)**

Se mezclaron 756 g (4,5 mol) de HDI a una temperatura de 90 – 100 °C bajo nitrógeno seco con 181 g (0,24 mol) del poli-ε-caprolactonadiol disponible comercialmente (CAPA® 2077 A), descrito en la preparación de poliisocianato de partida A3) y se agitaron durante 3 horas, hasta que se consiguió un contenido en NCO del 38,2 %, que corresponde a una uretanización completa. A continuación se calentó la mezcla de reacción hasta 95 °C y se añadieron 0,2 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc(II) como catalizador de alofanatización. Debido a la reacción que comienza de manera exotérmica aumentó la temperatura de la mezcla hasta 110 °C. Tras aprox. 30 min ascendía el contenido en NCO de la mezcla de reacción al 34,8 %. El catalizador se desactivó mediante adición de 0,2 g de cloruro de benzoilo y se separó el HDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,01 kPa en un evaporador de capa delgada. Se obtuvieron 388 g de un poliisocianato viscoso, incoloro que contiene grupos alofanato e isocianurato con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	11,3 %
funcionalidad de NCO (calc.):	aprox. 3,7
viscosidad (23 °C):	6500 mPas
HDI monomérico:	0,07 %
índice de color (APHA):	47 Hazen
grado de alofanatización:	93 %
grupos isocianurato / alofanato:	18 : 82

**Poliisocianato de comparación V1)**

Se dispusieron 756 g (4,5 mol) de HDI bajo nitrógeno seco con 100 ppm de 2-etilhexanoato de zirconio(II) como catalizador de alofanatización a 110 °C y se mezclaron en el intervalo de 1,5 horas con 181 g (0,24 mol) del poli-ε-caprolactonadiol disponible comercialmente (CAPA® 2077 A), descrito en la preparación de poliisocianato de partida A3). Tras otras 3 horas a 110 °C ascendía el contenido en NCO de la mezcla de reacción al 35,9 %. El catalizador se desactivó mediante adición de 250 ppm de cloruro de benzoilo y se separó el HDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,01 kPa en un evaporador de capa delgada. Se obtuvieron 350 g de un poliisocianato viscoso, incoloro que contiene grupos alofanato con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	11,8 %
funcionalidad de NCO (calc.):	aprox. 3,9
viscosidad (23 °C):	3200 mPas
HDI monomérico:	0,08 %
índice de color (APHA):	33 Hazen
grado de alofanatización:	98 %
grupos isocianurato / alofanato:	2 : 98

**Poliisocianato de comparación V2)**

HDI-poliisocianato que contiene grupos isocianurato (Desmodur® N 3300, fabricante: empresa Bayer MaterialScience, DE) con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	21,8 %
viscosidad (23 °C):	3050 mPas
HDI libre:	0,09 %
índice de color (APHA):	8 Hazen
grado de alofanatización:	-
grupos isocianurato / alofanato:	100 : 0

**Componente de reacción E1) con funcionalidad hidroxil****Componente a)**

Se introdujeron 3112 g (34,6 mol) de 1,3-butanodiol, 1863 g (17,9 mol) de neopentilglicol, 2568 g (19,2 mol) de trimetilolpropano y 6706 g (40,4 mol) de ácido isoftálico juntos en un reactor, que estaba equipado con agitador, calefacción, control automático de la temperatura, introducción de nitrógeno, columna, separador de agua y recipiente, y se calentaron con agitación y conducción de nitrógeno hasta 200 °C de modo que la temperatura de cabeza en la columna no sobrepasara 102 °C. Tras finalizar la destilación de la cantidad calculada teóricamente del agua de reacción (1649 g) se substituyó el separador de agua por un puente de destilación y se agitó la mezcla de

## ES 2 676 300 T3

reacción a 200 °C hasta que el producto presentaba un índice de acidez de  $\leq 5$  mg de KOH/g. Se obtuvo un poliesterpoliol altamente viscoso a temperatura ambiente con los siguientes datos característicos:

tiempo de derrame (23 °C):	29 s	como solución al 55 % en MPA (ISO 2431)
índice de OH:	335 mg KOH/g	
índice de acidez:	4,7 mg KOH/g	
índice de color (APHA):	27 Hazen	
peso molecular promedio:	435 g/mol	(calculado a partir del índice de OH)

### Componente b)

- 5 Se mezclaron 4034 g (35,4 mol) de  $\epsilon$ -caprolactona, 9466 g (70,6 mol) de trimetilolpropano y 6,75 g de 2-etilhexanoato de estaño(II) bajo nitrógeno seco y se calentaron durante 4 horas hasta 160 °C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se encontraba un poliesterdiol líquido con los siguientes datos característicos.

viscosidad (23 °C):	4600 mPas	
índice de OH:	886 mg KOH/g	
índice de acidez:	0,4 mg KOH/g	
índice de color (APHA):	42 Hazen	
peso molecular promedio:	190 g/mol	(calculado a partir del índice de OH)

### Preparación del componente de reacción E1) con funcionalidad hidroxil

- 10 Se agitaron 6300 g de componente a), 6300 g de componente b) y 1400 g de dipropilenglicol en un recipiente agitador durante 1 hora a 60 °C entre sí. Se obtuvo el componente de reacción E1) con funcionalidad hidroxil con los siguientes datos característicos:

viscosidad (23 °C):	19900 mPas	
índice de OH:	628 mg KOH/g	
índice de acidez:	2,2 mg KOH/g	
índice de color (APHA):	64 Hazen	
peso molecular promedio:	243 g/mol	(calculado a partir del índice de OH)

### Componente de reacción E2) con funcionalidad hidroxil

- 15 Poliesterdiol B1) descrito como componente de partida para la preparación del poliisocianato A1).

### **Ejemplos 1 a 7)** (de acuerdo con la invención y comparación)

#### Preparación de las masas de relleno

- 20 Para la preparación de masas de relleno se homogeneizaron componentes poliisocianato y componentes poliol, eventualmente con uso conjunto de DBTL como catalizador, en las combinaciones y relaciones de cantidad (partes en peso) indicadas en la tabla 1, en cada caso que corresponde a una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 1 : 1, con ayuda de una mezcladora Speed DAC 150 FVZ (empresa Hauschild, DE) durante 1 min con 3500 r/min y a continuación se vertieron manualmente en moldes de polipropileno abiertos, no calentados. Tras curado de 30 minutos a temperatura ambiente o bien a 70 °C en un armario de secado se desmoldaron las probetas (diámetro 50 mm, altura 5 mm).
- 25 Tras un tiempo de curado posterior de 24 horas se sometieron a prueba las probetas para determinar sus propiedades mecánicas y ópticas. Para una rápida evaluación de la estabilidad frente al conformado en caliente se midió la dureza Shore de una muestra calentada hasta 80 °C y se calculó la diferencia con respecto a la dureza Shore medida a temperatura ambiente de la misma muestra. Para determinar la estabilidad frente a productos químicos se almacenaron las muestras hasta 7 días en acetona y se valoraron visualmente y se evaluaron (“muy buena” = ninguna modificación visible tras 7 días; “buena” = ninguna modificación visible tras 1 día; “regular” = muestra atacada tras 1 día). Los resultados de prueba se encuentran en la tabla 1.
- 30

Tabla 1:

Ejemplo	1	2	3	4	5	6 (comparación)	7 (comparación)
poliisocianato A1)	80,4	-	-	-	52,4	-	-
poliisocianato A2)	-	79,8	-	-	-	-	-
poliisocianato A3)	-	-	80,0	-	-	-	-
poliisocianato A4)	-	-	-	80,6	-	-	-
poliisocianato de comparación V1)	-	-	-	-	-	80,0	-
poliisocianato de comparación V2)	-	-	-	-	-	-	68,4
poliol E1)	19,6	19,2	19,0	19,4	-	20,0	31,6
poliol E2)	-	-	-	-	46,6	-	-
DBTL	-	1,0	1,0	-	1,0	-	-
temperatura de curado [°C]	70	25	25	70	25	70 <sup>a)</sup>	70
Tg [°C]	7	-2	-5	12	-33	10	92
dureza Shore A/D	79/31	80/28	79/36	78/25	60/20	75/23	-/84
Δ dureza Shore A (80 °C)	-3%	-1%	-1%	-4%	-5%	-43%	-54% <sup>b)</sup>
estabilidad frente a productos químicos	muy buena	muy buena	muy buena	buena	buena	regular	buena
ΔE tras ensayo con xenón de 400 h	7,4	6,9	9,0	8,2	7,2	8,4	8,0
<sup>a)</sup> tiempo de desmoldeo 80 min							
<sup>b)</sup> Δ dureza Shore D							

Los ejemplos muestran que de acuerdo con la invención (ejemplos 1 a 5) con el uso de poliisocianatos, que se prepararon mediante reacción de HDI con cantidades en déficit molar de poliesterolcoholes con alofanatización y trimerización simultánea, se obtienen masas de relleno de poliuretano blandas, altamente elásticas, resistentes a la luz y estables a productos químicos con estabilidad al conformado en caliente excelente. Por el contrario, los HDI-poliisocianatos que contienen grupos éster con exclusivamente estructura alofanato (ejemplo 6, comparación) en formulaciones análogas proporcionan masas de poliuretano con mala estabilidad al conformado en caliente y estabilidad frente a productos químicos insuficiente, mientras que el uso de HDI-poliisocianatos libres de grupos alofanato (ejemplo 7, comparación) no conduce a masas de relleno blandas sino a masas de relleno muy duras y frágiles.

### Ejemplo 8)

La masa de relleno del ejemplo 1 se vierte con ayuda de un aparato de dosificación de laboratorio en las condiciones indicadas en la tabla 2 en un molde que puede calentarse (195 x 290 x 4 mm).

Tabla 2: parámetro de procesamiento

Poliisocianato A1) <sup>a)</sup>	100 partes en peso
Poliol E1) <sup>a)</sup>	24 partes en peso
Temperatura del molde	70 °C
Tiempo de colada (aprox.)	aprox. 360 s
Tiempo de desmoldeo (aprox.)	aprox. 35 min
Curado posterior (tiempo/temperatura)	12 h / 65 °C
<sup>a)</sup> Temperatura de procesamiento en cada caso 65 °C	

De las placas de muestra así obtenidas se cortaron probetas y se sometieron a otras pruebas mecánicas y térmicas, cuyos resultados están expuestos en la tabla 3 y 4.

# ES 2 676 300 T3

Tabla 3: Propiedades mecánicas

Dureza shore A/D	79/26
Densidad (DIN 53479)	1,17 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de flexión elástica (DIN ISO EN 178)	13 N/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la rotura (ensayo de tracción, DIN 53504)	6 MPa
Alargamiento de rotura (ensayo de tracción, DIN 53504)	74 %
Ensayo de penetración por impacto (con lubricante) (DIN EN ISO 6603-2)	2300 N
Elasticidad de rebote (DIN 53512)	17 %

Tabla 4: Propiedades térmicas

Dilatación térmica (2º desarrollo) (TM900026) intervalo de medición preferente: de -20 a 120 °C	186 · 10 <sup>-6</sup> 1/K
Dilatación térmica, 2º desarrollo (ASTM E831) intervalo de medición preferente hasta 55 °C	203 · 10 <sup>-6</sup> 1/K
Dilatación térmica, 2º desarrollo (ASTM D696-91) intervalo de medición preferente de -30 a 30 °C	155 · 10 <sup>-6</sup> 1/K

## 5 Ejemplo 9)

Una probeta fabricada de acuerdo con el ejemplo 1 se expone a una iluminación con LED blanca a una temperatura de muestra de 90 °C a una distancia de 2 mm. La tabla 5 muestra el desarrollo de la transmisión, del tono de color (valores CIE-Lab) y del amarilleamiento (Yellowness Index YI) durante el espacio de tiempo de iluminación. En particular la alta y temporalmente no modificada transparencia (~90 % de transmisión) así como el bajo amarilleamiento, demuestran la excelente idoneidad de los poliisocianatos de acuerdo con la invención para la fabricación de masas de relleno elásticas para la encapsulación de diodos de luz.

Tabla 5:

Tiempo de iluminación [h]	0	406	1936
Ty[%](D6510°)	89,21	89,80	89,14
YI(D6510°)	1,13	0,99	1,32
L*(D6510°)	95,67	95,91	95,64
a*(D6510°)	-0,07	-0,07	-0,07
b*(D6510°)	0,63	0,55	0,71
DeltaTy	-	0,59	-0,08
DeltaYI	-	-0,14	0,19

## REIVINDICACIONES

1. Uso de componentes poliisocianato A) con una relación molar de estructuras oligoméricas con respecto a grupos alofanato de 10 : 90 a 60 : 40, que pueden obtenerse mediante reacción de 1,6-diisocianatohexano con cantidades en déficit molar de un componente B) con funcionalidad hidroxí que presenta grupos éster en presencia de catalizadores C), que aceleran la alofanatización y al mismo tiempo la oligomerización de grupos isocianato, interrupción de la reacción con un grado de reacción deseado y separación del exceso de diisocianato que no ha reaccionado, para la fabricación de piezas moldeadas de poliuretano y/o poliurea compactas o espumadas resistentes a la luz con cumplimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 0,5 : 1 a 2,0:1.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) se preparan con el uso de un componente B) con funcionalidad hidroxí que presenta grupos éster, que presenta un peso molecular promedio, que puede calcularse a partir de la funcionalidad y el índice de hidroxilo, de 134 a 3000 y una funcionalidad OH promedio de 1,8 a 4,0.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) se preparan con el uso de un poliesterdiol B) obtenido mediante polimerización de apertura de anillo de  $\epsilon$ -caprolactona.
- 15 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) se preparan mediante reacción de 1,6-diisocianatohexano con un componente B) con funcionalidad hidroxí que presenta grupos éster con cumplimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 50 : 1.
- 20 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) con bajo contenido de monómeros se preparan con el uso de carboxilatos de cinc como catalizadores C).
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) con bajo contenido de monómeros se preparan con el uso de n-octanoato de cinc-(II), 2-etil-1-hexanoato de cinc-(II) y/o estearato de cinc-(II) como catalizadores C).
- 25 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) se preparan con el uso de carboxilatos de amonio cuaternarios, de hidróxidos de amonio cuaternarios y/o de hidrogenopolifluoruros de amonio o fosfonio cuaternarios como catalizadores C).
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) con bajo contenido de monómeros se preparan con el uso de hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxiethyl)-amonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propil)-amonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-butil)amonio y/o hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencilamonio como catalizadores C).
- 30 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) con bajo contenido de monómeros se preparan con el uso de fosfinas terciarias como catalizadores C).
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** los componentes poliisocianato A) con bajo contenido de monómeros con el uso de tributilfosfina, trioctilfosfina y/o dicitlopentilbutilfosfina como catalizadores C).
- 35 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la preparación de los componentes poliisocianato A) con bajo contenido de monómeros se interrumpe la reacción de 1,6-diisocianatohexano con el componente B) con funcionalidad hidroxí que presenta grupos éster con un grado de reacción deseado mediante adición de un agente interruptor.
- 40 12. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la preparación de los componentes poliisocianato A) se separa el 1,6-diisocianatohexano monomérico que no ha reaccionado mediante extracción o destilación de capa delgada del producto de reacción.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso de las piezas moldeadas de poliuretano y/o de poliurea se trata de piezas de construcción ópticas, optoelectrónicas o electrónicas.
- 45 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** en el caso de las piezas de construcción se trata de diodos emisores de luz.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** en el caso de las piezas de construcción se trata de módulos solares.
- 50 16. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso de las piezas moldeadas de poliuretano y/o poliurea se trata de juntas o elementos de aislamiento.
17. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso de las piezas de construcción de poliuretano y/o poliurea se trata de piezas moldeadas de espuma integral blandas.

18. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de poliuretano y/o de poliurea resistentes a la luz mediante reacción libre de disolventes en moldes abiertos o cerrados de

- 5 A) un componente poliisocianato con una relación molar de estructuras oligoméricas con respecto a grupos alofanato de 10 : 90 a 60 : 40, que puede obtenerse mediante reacción de 1,6-diisocianatohexano con cantidades en déficit molar de un componente B) con funcionalidad hidroxil que presenta grupos éster en presencia de catalizadores C), que aceleran la alofanatización y al mismo tiempo la oligomerización de grupos isocianato, interrupción de la reacción con un grado de reacción deseado y separación del exceso de diisocianato que no ha reaccionado, eventualmente junto con
- 10 D) otros poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con
- E) componentes de reacción reactivos frente a grupos isocianato de una funcionalidad promedio de 2,0 a 6,0 y eventualmente con uso conjunto
- F) de otros coadyuvantes y aditivos,

con cumplimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 0,5 : 1 a 2,0 : 1.

- 15 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado porque** como componente E) se usan compuestos con funcionalidad hidroxil, amino y/o mercapto de un peso molecular promedio de 62 a 12000.

- 20 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado porque** como componente E) se usan polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y/o aminopoliéteres de un peso molecular promedio de 500 a 12000, politioetertioles, poliesteretioles y/o componentes con funcionalidad hidroxil y/o amino de bajo peso molecular de un peso molecular promedio de 62 a 500.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado porque** como componente F) se usa agua como agente expansor.

22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado porque** la reacción de los componentes de reacción se realiza a una temperatura de hasta 160 °C y una presión de hasta 30.000 kPa.