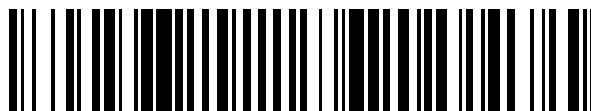


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 412**

51 Int. Cl.:

C08G 18/34 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2004 E 04013870 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1491564**

54 Título: **Ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato**

30 Prioridad:

26.06.2003 DE 10328663

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen , DE**

72 Inventor/es:

**LAAS, HANS JOSEF, DR.;
GÜRTLER, CHRISTOPH, DR.;
HALPAAP, REINHARD, DR.;
GRAHL, MICHAEL;
THOMETZEK, PETER, DR. y
RAWLINS, JAMES, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 402 412 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

Ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato mediante la reacción de ácidos policarboxílicos libres de grupos anhídrido con compuestos de función isocianatoes así como al uso de los productos como componentes de reticulador para aglutinantes para pinturas o componentes de aglutinantes para pinturas con grupos reactivos frente a grupos carboxilo, en particular como reticulador para aglutinantes para pinturas en polvo a base de resina epoxídica.

10 Las pinturas en polvo a base de aglutinantes de función epoxi, tales como por ejemplo metacrilatos de glicidilo (GMA), se conocen y son objeto de una pluralidad de publicaciones (véase por ejemplo el documento EP-B 0 509 393, página 2, líneas 6 a 17). Como reticuladores adecuados para los aglutinantes para pinturas en polvo se describen por ejemplo ácidos policarboxílicos, entre ellos en particular los ácidos dicarboxílicos alifáticos, sus anhídridos o polianhídridos o también poliésteres o poliacrilatos de función carboxi. A partir de la pluralidad de los componentes de reticulador posibles propuestos, en la práctica hoy en día se emplea casi exclusivamente ácido dodecanodioco o su polianhídrido. Recubrimientos de polvo endurecidos con ácido dodecanodioco se caracterizan por muy buenas propiedades ópticas a temperaturas de secado al horno comparativamente moderadas, en particular una excelente nivelación, por lo que se usan entretanto como pintura transparente en la pintura de acabado para automóviles.

20 Con excepción de la buena óptica las propiedades de pinturas en polvo a base de aglutinantes de función epoxi y ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico como reticulador no son satisfacen con frecuencia no obstante los requisitos de la práctica de recubrimientos de alta calidad. En particular altas resistencias con respecto a carga química o mecánica, tal como se conoce por ejemplo de pinturas de poliuretano convencionales, endurecidas con, poliisocianatos, no pueden alcanzarse con tales sistemas de pintura en polvo. Esto se basa por un lado en la difuncionalidad estricta de los componentes de reticulador usados y de la baja densidad de reticulación relacionada con ellos, por otro lado se basa en que la reticulación del sistema se realiza exclusivamente a través de enlaces éster, que, a diferencia de por ejemplo enlaces uretano tienen una sensibilidad claramente mayor frente a la hidrólisis o la acción de productos químicos.

25 Por lo tanto también se realizaron ya intentos para mejorar las propiedades de reticuladores de función carboxi o anhídrido-funcionales mediante modificación con poliisocianatos.

30 De este modo, por ejemplo el documento EP-A 0 695 771 describe productos de reacción de poliisocianatos con poli(anhídridos) de ácido dicarboxílico, que pueden encontrarse opcionalmente en mezcla con hasta el 50 % en peso de ácidos dicarboxílicos puros, como componentes de reticulador para aglutinantes para pintura en polvo a base de resina epoxídica. Para el ajuste del peso molecular se añaden durante la síntesis de estos reticuladores opcionalmente alcoholes, aminoalcoholes o aminas de bajo peso molecular. Un procedimiento muy similar para la producción de ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato a partir de polianhídridos de ácido dicarboxílico es objeto del documento EP-A 0 874 010, en el que a la mezcla de reacción sin embargo en lugar de reguladores del peso molecular amino- y/o hidroxifuncionales se le añade agua, para ajustar de manera controlada el peso molecular mediante hidrólisis de al menos una parte de las estructuras de anhídrido. Según ambos procedimientos pueden obtenerse reticuladores reticulados que, en combinación con aglutinantes para pintura en polvo habituales de función epoxi proporcionan recubrimientos de alta calidad. La síntesis de los polianhídridos necesarios como etapa intermedia mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos con anhídrido acético con destilación simultánea de ácido acético hace que la producción de estos (poli)anhídridos de ácido dicarboxílico modificado con poliisocianato a escala industrial sea costosa y cara. En particular debido a su elevado precio no pudieron introducirse en el mercado los ácidos policarboxílicos modificados según los documentos EP-A 0 695 771 y EP-A 0 874 010 a pesar de sus buenas propiedades de reticulador.

45 El documento US-A 5 371 167 describe asimismo derivados de poliisocianato de función carboxi, producidos a partir de poliisocianatos y compuestos con al menos un grupo carboxilo y al menos un grupo reactivo frente a isocianatos diferente de carboxilo, preferentemente ácidos hidroxicarboxílicos o aminocarboxílicos, que se usan en sistemas de pintura que contienen disolvente como reticuladores para polioles, poliepóxidos, policarbodiimidas o resinas de melamina-formaldehído. La producción de estos poliuretanos o poliureas de función carboxi se logra exclusivamente en disolución en condiciones muy suaves. Para un uso como reticuladores de pintura en polvo deberían liberarse del disolvente los productos por lo tanto en una etapa de procedimiento adicional, a su vez cara. Una producción en masa fundida no es posible debido a las diferencias de reacción comparativamente pequeñas entre grupos carboxilo y grupos hidroxilo o amino frente a isocianato.

55 El documento US-A-3 922 295 da a conocer un procedimiento para la producción de polianhídridos oligoméricos que contienen grupos isocianato, en el que se hacen reaccionar diisocianatos aromáticos con ácidos α,ω -alquilendicarboxílicos. La relación molar de ácido dicarboxílico con respecto a diisocianato asciende a entre 0,5:1 y 1,1:1. Los productos obtenidos sirven como etapa previa para la producción de poliamidas.

El documento US-A-3 383 400 da a conocer un procedimiento para la producción de poliisocianatos de urea acilados, en los que se hacen reaccionar poliisocianatos alifáticos con ácidos dicarboxílicos alifáticos, usándose por mol de ácido dicarboxílico al menos 4 moles de poliisocianato. Los productos se usan como sustancias adhesivas o materias primas para pinturas.

5 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para la producción de compuestos de función carboxi modificados con poliisocianato, con el que materias prima muy disponibles, que pueden elaborarse a partir de materias prima muy disponibles fácilmente, es decir, etapas de procedimiento costosas, tales como por ejemplo destilación, por ejemplo en la masa fundida. Los productos obtenidos según este procedimiento deben como reticuladores de pintura en polvo en combinación con aglutinantes comercialmente
10 disponibles para pinturas en polvo a base de resina epoxídica, en particular con poliacrilatos glicidil-funcionales, que posibilitan la producción de recubrimientos de polvo cualitativamente de alta calidad.

Este objetivo pudo conseguirse mediante la provisión del procedimiento que se describe a continuación. Se descubrió que mediante la reacción de ácidos policarboxílicos libres de grupos anhídrido con compuestos de función isocianatos se obtienen productos sólidos, como reticuladores de pintura en polvo, que se caracterizan por bajas viscosidades en fundido y que llevan a recubrimientos con alto brillo y buenas resistencias mecánicas y químicas.
15

Por lo tanto, es objeto de la presente invención la producción de ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato sólidos por debajo de 40 °C y líquidos por encima de 30 °C con

- a) una funcionalidad carboxilo media de al menos 1,8,
- 20 b) un contenido en grupos carboxilo libres (calculado como -COOH; peso molecular = 45) del 4,0 al 80,0 % en peso y
- c) un contenido en grupos amida (calculado como -CONH-; peso molecular = 43) del 0,4 al 32,5 % en peso,

mediante la reacción de

- A) un componente de ácido policarboxílico libre de grupos anhídrido con
- 25 B) un componente de función isocianato de una funcionalidad isocianato (media) de al menos 1,8 manteniendo una relación de equivalentes de grupos carboxilo con respecto a grupos isocianato de 1,2 : 1 a 120 : 1.

Es también objeto de la invención el uso de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato así obtenidos como componentes de reticulador para aglutinantes para pinturas con grupos reactivos frente a grupos carboxilo, en particular para aglutinantes para pintura en polvo que presentan grupos glicidilo.

Componentes de partida A) para la producción de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención son cualquier ácido carboxílico libre de grupos anhídrido de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heteroaromática, que pueden estar sustituidos, por ejemplo con átomos de halógeno y/o insaturados. La expresión "libre de grupos anhídrido" no excluye a este respecto que los ácidos carboxílicos usados en pequeñas cantidades (como impurificación no deseada) también pueden contener grupos anhídrido. "Libre de grupos anhídrido" significa en el sentido de la presente invención que el porcentaje de grupos carboxilo, que se encuentran en forma de grupos anhídrido, asciende a menos del 5 % en moles, preferentemente menos del 2 % en moles, de manera especialmente preferente menos del 1 % en moles. Componentes de partida adecuados A) son por ejemplo ácidos carboxílicos di- y trifuncionales del intervalo de peso molecular de 104 a 370, tal como por ejemplo ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido eicosanodioico, los ácidos ciclohexanodicarboxílicos isoméricos, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido trimelítico, los ácidos piridindicarboxílicos isoméricos o cualquier mezcla de tales ácidos carboxílicos. Opcionalmente en el componente de partida A) pueden estar presentes además de estos ácidos di- y tricarboxílicos en menor cantidad también ácidos monocarboxílicos. Ácidos monocarboxílicos adecuados son por ejemplo aquéllos del intervalo de peso molecular de 118 a 312, tal como por ejemplo ácido caproico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido benzoico o mezclas de los mismos. El porcentaje de estos ácidos monocarboxílicos en el componente de partida A) asciende en general como máximo al 10 % en peso.
30
35
40
45

Componentes de partida A) especialmente adecuados son los ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos con 4 a 20 átomos de carbono o mezclas de los mismos. Se prefieren muy especialmente los ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales saturados mencionados con 5 a 12 átomos de carbono o mezclas de los mismos.
50

Como componentes de partida B) se usan en la producción de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención cualquier compuesto de función isocianato que presentan una funcionalidad (media) de al menos 1,8.

Son adecuados por ejemplo di- y triisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática y/o aromática, que pueden producirse según cualquier procedimiento, por ejemplo mediante fosgenación o en una ruta libre de fosgeno, por ejemplo mediante escisión de uretano, en particular aquéllos del intervalo de peso molecular de 140 a 400, tal como por ejemplo 1,4-butanodiisocianato, 1,6-diisocianatohexano (hexametilendiisocianato, HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 1,10-diisocianatodecano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- o 1,4-bis-isocianatometilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI, diisocianato de isoforona), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1,3-diisocianato-2(4)-metilciclohexano, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (triisocianatononano, TIN), 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1,3- o 1,4-bis-isocianatometilbenceno, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), difenilmetan-2,4'- o 4,4'-diisocianato y naftalen-1,5-diisocianato o mezclas de los mismos.

Componentes de partida B) adecuados son también poliisocianatos producidos mediante modificación de estos de estos di- y/o triisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazintriona, uretano, alofanato, biuret y/u oxadiazintriona, tal como se describen por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200 o los documentos DE-A 16 70 666, DE-A 1 954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053, DE-A 3 928 503, EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299 a modo de ejemplo.

Como componentes de partida B) son así mismo adecuados prepolímeros NCO-funcionales con una funcionalidad NCO media de 2,0 a 4,0 y un peso molecular medio que puede calcularse a partir de la funcionalidad y el contenido en NCO de 350 a 5000, preferentemente de 400 a 2000, de manera muy especialmente preferente de 450 a 1200, tal como pueden obtenerse de manera conocida mediante reacción de los diisocianatos, triisocianatos y/o poliisocianatos conocidos con cantidades estequiométricamente inferiores de polioles, en particular aquéllos del intervalo de peso molecular de 62 a 2000. Polioles adecuados para la prepolimerización se describen explícitamente por ejemplo en el documento EP-A 1 063 251 desde la página 4, columna 5, línea 50 hasta la página 5, columna 7, línea 37. Como componentes de partida B) son prepolímeros especialmente preferidos aquéllos a base de los poliesterpolioles descritos en el documento EP-A 1 063 251.

Los di- y triisocianatos, poliisocianatos y prepolímeros de NCO monoméricos mencionados anteriormente como componentes de partida B) adecuados para la producción de los ácidos policarboxílicos modificados como poliisocianato de acuerdo con la invención, pueden usarse naturalmente también en forma de cualquier mezcla entre sí.

Para el ajuste de propiedades especiales, por ejemplo de la funcionalidad o de la viscosidad en fundido, pueden usarse conjuntamente a este respecto opcionalmente también monoisocianatos como constituyentes del componente B) de función isocianato. Monoisocianatos adecuados son por ejemplo isocianato de butilo, isocianato de n-amilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de n-heptilo, isocianato de n-octilo, isocianato de undecilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo, isocianato de cetilo, isocianato de estearilo, isocianato de ciclopentilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 3- o 4-metilciclohexilo o cualquier mezcla de tales monoisocianatos.

No obstante, en el caso del uso conjunto de monoisocianatos éstos se usan como máximo en tales cantidades que la funcionalidad isocianato (media) del componente de partida B) ascienda al menos a 1,8. Preferentemente el componente de función isocianato B) presenta una funcionalidad isocianato (media) de 2,0 a 6,0, de manera especialmente preferente de 2,0 a 4,5.

Componentes de partida B) preferidos son aquéllos del tipo descrito anteriormente con grupos NCO unidos exclusivamente de manera alifática y/o de manera cicloalifática. Se prefieren muy especialmente HDI, IPDI y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano así como poliisocianatos y prepolímeros de NCO a base de estos diisocianatos.

Para la producción de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención se hacen reaccionar entre sí los componentes de partida A) y B) en general a temperaturas por encima de su intervalo de fusión, preferentemente en el intervalo de temperatura de 90 a 180 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 150 °C, manteniendo una relación de equivalentes de grupos carboxilo con respecto a grupos NCO de 1,2:1 a 120:1, preferentemente de 2:1 a 50:1, de manera especialmente preferente de 4:1 a 25:1, preferentemente hasta el final del desprendimiento de CO₂ que se produce en genera de forma espontánea.

Opcionalmente pueden añadirse a los compuestos de partida en este caso aún adyuvantes y aditivos adicionales.

Para acelerar la reacción pueden usarse conjuntamente por ejemplo los catalizadores conocidos habituales de la química del poliuretano, por ejemplo aminas terciarias tales como tietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales de metal tales como cloruro de hierro (III), tri(etilacetoacetato) de aluminio, cloruro de zinc, n-octanoato de zinc (II), 2-etil-1-hexanoato de zinc (II), 2-etilcaproato de zinc (II), estearato de zinc (II), naftenato de zinc (II), acetilacetato de zinc (II), n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), laurato de estaño (II), palmitato de estaño (II), óxido de dibultiestaño (IV), dicloruro de dibultiestaño (IV), diacetato de dibultiestaño (IV), dimaleato de dibultiestaño (IV), dilaurato de dibultiestaño (IV), diacetato de dioctilestaño (IV) o glicolato de molibdeno. Catalizadores usados preferidos son las sales de metal que

se conocen por el documento EP-A 1 238 993, que aceleran la reacción de grupos carboxilo con isocianatos, en particular sales de elementos del segundo y tercer grupo principal del sistema periódico, tales como por ejemplo estearato de calcio o magnesio, perclorato de calcio o magnesio, trifluorometanosulfonato de magnesio, trietilato de aluminio, así como sales de lantanoides, tales como por ejemplo acetato de lantano (III) o tri-fluorometilsulfonato de iterbio (III). Catalizadores adecuados con naturalmente también cualquier mezcla de los compuestos mencionados a modo de ejemplo anteriormente.

5

Estos catalizadores se usan en la producción de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención, opcionalmente en una cantidad del 0,001 al 2 % en peso, preferentemente del 0,005 al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los compuestos de partida A) y B).

10 Adyuvantes y aditivos adicionales que pueden añadirse opcionalmente a los compuestos de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención, son por ejemplo los agentes de nivelación conocidos por la técnica de pinturas en polvo, tales como por ejemplo poli(acrilato de butilo) o aquéllos a base de polisiliconas, agentes fotoprotectores, tales como por ejemplo aminas con impedimento estérico, absorbedores UV, tales como por ejemplo benzotriazoles o benzofenonas así como estabilizadores del color frente al riesgo de amarilleo por sobrecocción, tal como por ejemplo opcionalmente sustituyentes inertes que presentan fenilfosfitos de triarilo, triarilo y/o trisilquilo.

15

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general libre de disolventes en la masa fundida. Naturalmente la reacción puede realizarse opcionalmente también en un disolvente adecuado, inerte frente a grupos isocianato. Disolventes adecuados para este modo de proceder menos preferido son por ejemplo los disolventes habituales en sí conocidos tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monometilo o monoetil éter de etilenglicol, acetato de 1-metoxi-2-propilo, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, o mezclas de los mismos, pero también disolventes tales como acetona, diacetato de propilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, acetato de etilo y butil éter de dietilenglicol, N-metilpirrolidona, N-metilcaprolactama, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y cloruro de metileno o mezclas de tales disolventes.

20

25 Estos disolventes que se usan opcionalmente se separan del producto de procedimiento de acuerdo con la invención después de que haya tenido lugar la reacción con ayuda de procedimientos adecuados, por ejemplo mediante precipitación y aspiración sencilla, secado por pulverización o extrusión en fundido en un husillo de evaporación.

Independientemente del tipo de la realización se obtiene en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención de manera sencilla en función de la relación de equivalentes seleccionada de grupos carboxilo con respecto a grupos isocianato ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato con una funcionalidad carboxilo media de al menos 1,8, preferentemente de 2,0 a 6,0, de manera especialmente preferente de 2,0 a 5,0, un contenido en grupos carboxilo libres (calculado como -COOH; peso molecular = 45) del 4,0 al 80,0 % en peso, preferentemente del 6,0 al 70,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 8,0 al 60,0 % en peso, y un contenido en grupos amida (calculado como -CONH-; peso molecular = 43) del 0,4 al 32,5 % en peso, preferentemente del 0,6 al 24,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,2 al 15,5 % en peso, que por debajo de 40 °C son sólidos y por encima de 150 °C son líquidos y en particular presentan un punto de fusión o intervalo de fusión determinado según el termoanálisis diferencial (DTA), que se encentra dentro de un intervalo de temperatura de 40 a 130 °C, de manera especialmente preferente dentro del intervalo de temperatura de 50 a 125 °C.

30

40 Los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención son adecuados de forma excelente como componentes de reticulador para aglutinantes para pinturas, en particular para aglutinantes para pintura en polvo con grupos reactivos frente a grupos carboxilo.

45

A este respecto se trata por ejemplo de los aglutinantes para pintura en polvo de función epoxi conocidos, preferentemente de resinas de poliácilato que contienen grupos epoxi, que pueden producirse según procedimientos conocidos de la bibliografía mediante copolimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado, que contiene al menos un grupo epóxido en la molécula, con al menos un monómero etilénicamente insaturado adicional, que no contiene ningún grupo epóxido en la molécula. Resinas de poliácilato que contienen grupos epóxido adecuadas se describen por ejemplo en los documentos EP-A 0 299 420, DE-A 2 214 650, DE-A 2 749 576, US-A 4 091 048 y US-A 3 781 379.

50

Los monómeros de función epoxi usados para la producción de los aglutinantes para pintura en polvo de función epoxi son en particular acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y alilglicidil éter. Como ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo epóxido en la molécula, han de mencionarse a modo de ejemplo: ésteres alquílicos del ácido acrílico y metacrílico con hasta 18, preferentemente hasta 8 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como por ejemplo acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de neopentilo, metacrilato de neopentilo, metacrilato de estearilo, los éteres ciclohexílico, isobornílico, 3,3,5-trimetilciclohexílico, fenílico, bencílico o 2-fenílico del ácido acrílico y ácido metacrílico, pero también éster dialquílico o éster cicloalquílico del ácido maleico o ácido fumárico

55

con hasta 8 átomos de carbono en los restos alquilo, tales como por ejemplo éster dimetílico del ácido maleico, éster dietílico del ácido maleico, éster propílico del ácido maleico, éster diisobutílico del ácido maleico, éster terc-butílico del ácido maleico, éster dicitclohexílico del ácido maleico y los ésteres dialquílicos del ácido fumárico correspondientes.

- 5 Ejemplos adicionales de monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo epóxido en la molécula, son amidas de ácido, tales como por ejemplo amida de ácido acrílico y de ácido metacrílico, compuestos vinilaromáticos, tales como por ejemplo estireno, metilestireno y viniltolueno, nitrilos, tales como por ejemplo acrilonitrilo y metacrilonitrilo, halogenuros de vinilo y vinilideno, tales como por ejemplo cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno, ésteres vinílicos, tales como por ejemplo acetato de vinilo, así como ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico o metacrílico con de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo, tales como por ejemplo acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, en particular los productos de adición de óxido de propileno en ácido acrílico o metacrílico, y acrilato o metacrilato de 2- o 4-hidroxibutilo.

- 15 Las resinas de poliácilato de función epoxi usadas preferentemente como componentes de reacción para los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención presentan habitualmente una temperatura de transición vítrea (T_g) determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 20 a 100 °C, preferentemente de 30 a 90 °C, y un peso molecular medio (M_w) determinado mediante cromatografía de permeación en gel con el uso de poliestireno como patrón de 1500 a 30000, preferentemente de 2000 a 20000. El peso equivalente de resina epoxídica asciende a de 365 a 2840, preferentemente de 430 a 1420.

- 20 Como aglutinantes para pintura en polvo de función epoxi son así mismo adecuadas en principio resinas de policondensación de función epoxi, tales como por ejemplo los productos de reacción conocidos de epiclorhidrina con fenoles polivalentes así como novolacas a base de fenol.

- Opcionalmente en la producción de pinturas en polvo a partir de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención se usan conjuntamente adyuvantes y aditivos adicionales, tales como por ejemplo catalizadores de endurecimiento, pigmentos, cargas o agentes de nivelación.

- 25 En el caso de los catalizadores que se usan de manera conjunta opcionalmente para la aceleración del endurecimiento se trata por lo general de los compuestos conocidos de la bibliografía habituales, que son adecuados para acelerar la reacción entre grupos carboxilo y epóxido, por ejemplo de sales de tetraalquilamonio, tales como por ejemplo cloruro, bromuro o yoduro de tetrabutilamonio, cloruro, bromuro o yoduro de tetraetilamonio, cloruro de trimetilbencilamonio, bromuro de dodecildimetil-(2-fenoxietil)-amonio o bromuro de dietil-(2-hidroxietil)-metilamonio, de catalizadores con estructura de imidazol, tales como por ejemplo imidazol, 2-metilimidazol, 2-metil-4-etilimidazol, 2-[(N-bencilanilino)-metil]-2-imidazolinfosfato o 2-bencil-2-imidazolín-clorhidrato, de aminas terciarias, tales como por ejemplo N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilciclohexilamina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilpiperazina o 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, o de los catalizadores conocidos de la química del poliuretano que han de usarse conjuntamente ya mencionados anteriormente, opcionalmente en el caso de la producción de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención así como de cualquier mezcla de tales catalizadores.

- 30 Estos catalizadores pueden añadirse opcionalmente en cantidades del 0,01 al 5,0 % en peso preferentemente del 0,05 al 2,0 % en peso, con respecto a la cantidad total de aglutinante orgánico, es decir, ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato en combinación con los aglutinantes para pintura en polvo de función epoxi pero excluyendo los adyuvantes y aditivos adicionales usados opcionalmente.

- 35 Otros adyuvantes y aditivos que pueden añadirse opcionalmente durante la producción de las pinturas en polvo, son por ejemplo los pigmentos y cargas habituales que, los agentes de nivelación, agentes fotoprotectores, absorbedores UV o estabilizadores de color conocidos a partir de la tecnología de pinturas en polvo, que se describieron ya anteriormente como adyuvantes y aditivos a usar de manera conjunta opcionalmente en el caso de la producción de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención.

- 40 Para la producción de una pintura en polvo lista para usar se mezclan los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención con los aglutinantes para pintura en polvo descritos anteriormente con grupos reactivos frente a grupos carboxilo y opcionalmente otros adyuvantes y aditivos, y por ejemplo se concentran en extrusoras o amasadoras por lo general a temperaturas por encima del intervalo de fusión, por ejemplo a temperaturas de 70 a 130 °C, preferentemente de 70 a 110 °C, para dar un material homogéneo. A este respecto se combinan entre sí los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención y los aglutinantes que presentan grupos reactivos frente a grupos carboxilo en tales cantidades que corresponden a una relación de equivalentes de grupos carboxilo con respecto a grupos reactivos frente a grupos carboxilo, en particular grupos epóxido, de 1,5 : 1 a 0,7 : 1, preferentemente de 1,3 : 1 a 0,8 : 1, de manera especialmente preferente de 1,1 : 1 a 0,9 : 1.

La producción de las pinturas en polvo se realiza preferentemente, tal como se describió anteriormente, en un proceso sin disolvente en masa fundida. Naturalmente, sin embargo, también es posible mezclar entre sí todos los

componentes individuales del sistema de pintura en polvo en disolventes o mezclas de disolventes adecuados de forma disuelta.

5 Disolventes adecuados para este modo de proceder menos preferido son por ejemplo los disolventes para pinturas habituales mencionados ya anteriormente, a usar de manera conjunta opcionalmente en la producción de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención.

Estos disolventes usados de manera conjunta opcionalmente se separan de la pintura en polvo de acuerdo con la invención después de que haya tenido lugar la homogeneización de los componentes individuales con ayuda de procedimientos adecuados, por ejemplo mediante precipitación y aspiración sencilla, secado por pulverización o extrusión en fundido en un husillo de evaporación.

10 Independientemente del procedimiento seleccionado para la producción de pintura en polvo, el sólido resultante tras el enfriamiento de la masa fundida de extrusión o eliminación de los disolventes usados conjuntamente, a continuación se muele y se libera mediante tamizado de los porcentajes de grano por encima del tamaño de grano deseado, por ejemplo por encima de 0,1 mm.

15 La pintura en polvo lista para pulverizar así producida puede aplicarse sobre los sustratos a sobrecalentar según procedimientos de aplicación de polvo habituales, tales como por ejemplo pulverización de polvo electrostática o sinterización en lecho fluidizado. De acuerdo con la invención pueden recubrirse cualquier sustrato resistente al calor, tal como por ejemplo aquéllos de metales, plásticos, madera o vidrio. Preferentemente las formulaciones de pintura en polvo producidas de acuerdo con la invención sirven para la producción de recubrimientos para aplicaciones de automóviles, en particular para la producción de pinturas transparentes para automóviles.

20 El endurecimiento de los revestimientos se realiza mediante calentamiento hasta temperaturas de 110 a 220 °C, preferentemente de 130 a 180 °C, por ejemplo durante un periodo de tiempo de 10 a 60 minutos, preferentemente de 10 a 30 minutos. Se obtienen recubrimientos duros y elásticos con buena resistencia a disolventes y a productos químicos, que presentan una nivelación excelente. Tal como muestran los ejemplos siguientes, el uso de los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención como reticuladores en pinturas en polvo

25 a base de aglutinantes para pintura en polvo glicidil-funcionales lleva a recubrimientos que con respecto a aquéllos, que se endurecían con los reticuladores modificados con poliisocianato conocidos hasta ahora del estado de la técnica, presentan resistencias químicas y mecánicas igualmente adecuadas, se caracterizan además por un brillo claramente mayor.

Ejemplos

30 Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención. Todos los datos de porcentajes son, siempre que son se indique lo contrario, porcentaje en peso.

Componentes de partida de función isocianato A)

A1) Poliisocianato modificado con poliéster, que contiene grupos isocianurato, a base de HDI, producido de manera análoga al ejemplo del documento EP-A 336 205.

Contenido en NCO:	11,0 %
HDI monom.:	0,1 %
Funcionalidad:	3,9
Viscosidad (según la norma DIN 53 018):	6100 mPas (23 °C)

35 A2) Prepolímero de función isocianato pobre en monómeros, producido mediante reacción de una mezcla (aproximadamente 13 : 87) de 2,4'- y 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano (10 mol) con 1,10-decanodiol (1 mol) a 100 °C y posterior eliminación del diisocianato monomérico sin reaccionar mediante destilación en capa fina (180 °C / 0,3 mbar).

Contenido en NCO:	10,6 %
Diisocianatodieciclohexilmetano monom.:	0,3 %
Funcionalidad:	2,0
Punto de fusión:	82-91 °C

40 A3) Poliisocianato que contienen grupos isocianurato a base de HDI, producido de manera análoga al ejemplo 7 del documento EP-A 0 330 966.

Contenido en NCO:	23,0 %
HDI monom.:	0,1 %
Funcionalidad:	3,2
Viscosidad (según la norma DIN 53 018):	1200 mPas (23 °C)

A4) 2,4'- y 4,4'-Diisocianatodieciclohexilmetano, Monómero (aproximadamente 13 : 87)

ES 2 402 412 T3

Contenido en NCO: 32,0 %
Funcionalidad: 2,0

A5) Poliisocianato que contiene grupos isocianurato y grupos uretdiona libre de disolvente a base de HDI e IPDI, producido de manera análoga al documento EP-A 693 512 (componente de poliisocianato 1).

Contenido en NCO: 20,2 %
HDI monom.: 0,1 %
IPDI monom.: 0,2 %
Funcionalidad: 2,7
Viscosidad (según la norma DIN 53 018): 2900 mPas (23 °C)

5 A6) Prepolímero de función isocianato que contiene monómero, producido a 100 °C mediante reacción de una mezcla (aproximadamente 13 : 87) de 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (10 mol) con un ε-caprolactona-poliesterdiol iniciado en 1,4-butanodiol del peso molecular 250 (3 mol).

Contenido en NCO: 17,4 %
Funcionalidad: 2,0
Intervalo de fusión: 35-40 °C

Ejemplo 1

10 Se dispusieron 800 g (10,96 val) de ácido adípico en un recipiente con bridas bajo nitrógeno seco y se fundieron a una temperatura de 155 °C. Con agitación se añadieron ahora 200 g (0,52 val) del componente de función isocianato A1), de manera correspondiente a una relación de equivalentes de grupos carboxilo con respecto a grupos isocianato de 21,1 : 1, a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min, produciéndose inmediatamente tras el inicio de la adición de poliisocianato la formación de CO₂. Tras finalizar el desprendimiento de gases se agitó la mezcla de reacción 5 min más intensamente y a continuación se derramó sobre una chapa para el enfriamiento. Después de enfriarse hasta temperatura también se obtuvo un ácido policarboxílico modificado con poliisocianato de acuerdo con la invención con los siguientes datos característicos:

Contenido en grupos carboxilo: 50,6 %
Peso equivalente: 89 g/val COOH
Funcionalidad carboxilo (val.): 2,04
Contenido en grupos amida (val.): 2,3 %
Punto de fusión: 120-123 °C

Ejemplos 2 a 8

20 Según el procedimiento descrito anteriormente se produjeron con el uso de diferentes ácidos dicarboxílicos y los componentes constructivos de función isocianato A1) - A5) ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato. La siguiente tabla muestra las composiciones y datos característicos de los productos de acuerdo con la invención.

Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8
Ácido dodecanodioco [partes en peso]	85	-	-	-	-	-	-
Ácido azelaico [partes en peso]	-	-	64	64	64	64	42
Ácido sebácico [partes en peso]	-	80	16	16	16	16	28
Isocianato A1) [partes en peso]	-	-	20	-	-	-	-
Isocianato A2) [partes en peso]	15	-	-	-	-	-	-
Isocianato A3) [partes en peso]	-	20	-	-	-	-	-
Isocianato A4) [partes en peso]	-	-	-	20	-	-	-
Isocianato A5) [partes en peso]	-	-	-	-	20	-	30
Isocianato A6) [partes en peso]	-	-	-	-	-	20	-
Relación de equivalentes: [COOH : NCO]	19,4	7,2	16,0	5,5	8,7	10,1	5,0
Contenido en grupos carboxilo: [% en peso]	32,6	33,3	36,0	28,7	35,4	36,6	28,5
Peso equivalente: [g/val COOH]	138	135	125	157	127	123	158
Funcionalidad carboxilo:	2,00	2,19	2,07	2,00	2,07	2,00	2,14
Contenido en grupos amida: [% en peso]	1,7	6,3	2,3	7,0	4,3	3,7	6,6
Punto de fusión [°C]	124-126	122-129	82-88	85-90	81-87	78-82	77-90

Ejemplo 9

(Comparación, polianhídrido modificado con poliisocianato según el documento EP-B 0 695 771)

5 Se calentaron 1000 g de ácido dodecanodioco durante 2 horas bajo nitrógeno seco con 260 g de anhídrido acético. A continuación se separó por destilación a 130 °C el ácido acético generado en aspirador de vacío. A la masa fundida ahora existente de polianhídrido de ácido dodecanodioco se le añadieron en el plazo de 45 min 200 g (1,09 val) del poliisocianato A3) y se agitó adicionalmente, hasta que después de aproximadamente 2 horas ya no podía detectarse mediante espectroscopía IR ningún grupo isocianato libre. La masa fundida se vertió sobre una chapa para el enfriamiento y se obtuvo un polianhídrido modificado con poliisocianato con los siguientes datos característicos:

Contenido en grupos carboxilo:	10,2 %
Contenido en anhídrido de ácido carboxílico:	16,6 %
Peso equivalente:	128 g/val COOH
Contenido en grupos amida:	4,2 %
Punto de fusión:	87-101 °C

Ejemplo 10

(Comparación, ácido policarboxílico modificado con poliisocianato según el documento EP-A 0 874 010)

10 Se calentaron 1000 g de ácido dodecanodioco durante 2 horas bajo nitrógeno seco junto con 260 g de anhídrido acético. A continuación se separó por destilación a 130 °C el ácido acético generado en aspirador de vacío. A la masa fundida ahora existente de polianhídrido de ácido dodecanodioco se le añadieron en el plazo de 45 min 368 g (2,02 val) del poliisocianato A3) y se agitó adicionalmente, hasta que después de aproximadamente 2 horas ya no podía detectarse mediante espectroscopía IR ningún grupo isocianato libre. Ahora se añadieron gota a gota en el
15 plazo de 15 minutos 21 g de agua y después de 2 horas más otra vez 158 g del poliisocianato A3). Tras finalizar el desprendimiento de gases se agitó la masa fundida de reacción 30 min más y a continuación se vertió para el enfriamiento sobre una chapa. Se obtuvo un ácido policarboxílico modificado con poliisocianato con los siguientes datos característicos:

Contenido en grupos carboxilo:	10,0 %
Contenido en anhídrido de ácido carboxílico:	7,2 %
Peso equivalente:	232 g/val COOH
Contenido en grupos amida:	9,0 %
Punto de fusión:	89-95 °C

Ejemplo 11 (Uso)

20 84,7 partes en peso de un poliácrlato que contiene grupos glicidilo comercialmente disponible (Almatex® PD 7610, Anderson Development Company, Adrian, MI) con un contenido en epóxido del 7,8 % en peso (peso equivalente 551 g/val de epóxido) se mezclaron con cuidado con 13,7 partes en peso del ácido policarboxílico modificado con poliisocianato del ejemplo 1, de manera correspondiente a una relación de equivalentes de grupos carboxilo con respecto a grupos glicidilo de 1:1, 1,0 partes en peso de un agente de nivelación comercialmente disponible
25 (Worlee® Add 101, Worlée-Chemie GmbH, Hamburgo), 0,3 partes en peso de palmitato de estaño (II) como catalizador y 0,3 partes en peso de benzoína y a continuación se homogeneizaron con ayuda de una extrusora de doble eje de la empresa APV Baker Inc. (Grand Rapids, MI) del tipo MP 19 PC a 300 rpm y a una temperatura de carcasa de 100 a 110 °C en la parte del procedimiento. Tras el enfriamiento se molió y se tamizó la masa fundida solidificada con ayuda de un molino clasificador ICM 4 (Neumann & Esser Deutschland GmbH & Co. KG, Übach-
30 Palenberg) con un tamiz de 90 mm.

La pintura en polvo así obtenida se pulverizó con una pistola de vaso ESB con una alta tensión de 70 KV sobre una chapa de acero desengrasada, prerrecubierta con gris y se endureció durante 30 min a una temperatura de 145 °C. En el caso de un grosor de capa de aproximadamente 70 µm se hallaron las siguientes propiedades técnicas de la pintura:

Tiempo de gelificación / 160 °C	[s]	131
Nivelación (visual) a)		+
Dureza de péndulo b)	[s]	175
Brillo c)	20°	84,0
	60°	92,1
	85°	104,3
Amarilleo d) Δb		0,29
Prueba de acetona e)	DH	50
	Juicio	0

35

ES 2 402 412 T3

(continuación)

Tiempo de gelificación / 160 °C	[s]	131
a) Valoración: ++ muy bueno, + bueno, 0 moderado, - malo b) Dureza de péndulo según König (norma DIN 53157) c) Brillo = Brillo según Gardner; 20°, 60° o 85° de ángulo de reflexión d) valor b del sustrato: -4,27 e) DH = Número de recorridos dobles con bolas de algodón empapadas Juicio: 0 = película intacta 1 = superficie de película ablandada 2 = película hasta el sustrato hinchada 3 = película disuelta m = mate (pérdida de brillo)		

Ejemplo 12 a 20 (de acuerdo con la invención y comparación)

5 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 11 se produjeron pinturas de polvo a partir del poliácrido Almatex® PD 7610 que contiene grupos glicidilo descrito en el ejemplo 11 y los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato del ejemplo 2 a 8. Como comparación se produjeron de manera análoga pinturas de polvo, que contenían los reticuladores modificados con poliisocianato de los ejemplos de comparación 9 y 10.

10 Las pinturas de polvo formuladas acabadas se pulverizaron en cada caso con una pistola de vaso ESB a una alta presión de 70 KV sobre chapas de acero desengrasadas, prerrecubiertas con gris y se endurecieron durante 30 min a 145 °C. La tabla siguiente muestra las composiciones (partes en peso) de las pinturas de polvo así como datos técnicos de la pintura de los recubrimientos obtenidos de ello (valoración tal como en el ejemplo 11).

15 Todos los recubrimientos quedaron en la prueba de acetona sin diagnóstico (valoración 0, con 50 recorridos dobles), es decir, resistentes al disolvente. El resto de las propiedades técnicas de la pintura que se desprenden de la siguiente tabla prueban que los recubrimientos que contienen los ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato de acuerdo con la invención, con respecto a los que se endurecieron con los reticuladores modificados con poliisocianato conocidos del estado de la técnica, presentan un mayor brillo con, por lo demás, propiedades comparables.

Ejemplo	12	13	14	15	16	17	18	19 (Comparación)	20 (Comparación)
Almatex® PD 7610	78,7	79,0	80,2	76,6	80,0	80,4	76,5	79,9	69,2
Reticulador del ejemplo 2	19,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Reticulador del ejemplo 3	-	19,4	-	-	-	-	-	-	-
Reticulador del ejemplo 4	-	-	18,2	-	-	-	-	-	-
Reticulador del ejemplo 5	-	-	-	21,8	-	-	-	-	-
Reticulador del ejemplo 6	-	-	-	-	18,4	-	-	-	-
Reticulador del ejemplo 7	-	-	-	-	-	18,0	-	-	-
Reticulador del ejemplo 8	-	-	-	-	-	-	21,9	-	-
Reticulador del ejemplo de comp. 9	-	-	-	-	-	-	-	18,5	-

ES 2 402 412 T3

(continuación)

Ejemplo	12	13	14	15	16	17	18	19 (Comparación)	20 (Comparación)
Reticulador del ejemplo de comp. 10	-	-	-	-	-	-	-	-	29,2
Worlée® Add 101	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Benzoína	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Palmitato de estaño (II)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Tiempo de gelificación 160 °C [s]	110	99	113	111	135	105	122	88	95
Grosor de capa [µm]	67-71	55 - 63	43 - 46	55 - 58	42 - 48	60 - 65	50 - 67	55-62	45-57
Dureza de péndulo b) [s]	173	169	164	175	169	168	165	168	170
Nivelación (visual) a)	+	++	++	++	++	++	++	++	+
Brillo c) 20°	84,3	83,0	85,3	82,3	84,3	85,2	80,0	73,8	79,7
60°	92,3	92,3	92,5	91,1	92,5	91,9	88,0	88,1	90,2
85°	103,8	105,2	106,1	104,9	103,4	106,4	104,7	103,9	102,9
Amarilleo d) Δb	0,31	0,29	0,31	0,37	0,30	0,35	0,31	0,29	0,30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ácidos policarboxílicos modificados con poliisocianato, sólidos por debajo de 40 °C y líquidos por encima de 130 °C, con
- 5 a) una funcionalidad carboxilo media de al menos 1,8,
 b) un contenido de grupos carboxilo libres (calculado como -COOH; peso molecular = 45) del 4,0 al 80,0 % en peso y
 c) un contenido de grupos amida (calculado como -CONH-; peso molecular = 43) del 0,4 al 32,5 % en peso,
- mediante la reacción de
- 10 A) un componente de ácido policarboxílico libre de grupos anhídrido con
 B) un componente de función isocianato de una funcionalidad isocianato (media) de al menos 1,8
- manteniendo una relación de equivalentes de grupos carboxilo con respecto a grupos isocianato de 1,2 : 1 a 120: 1.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente de ácido policarboxílico A) se usan ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos saturados con 4 a 20 átomos de carbono o mezclas de los mismos.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente de ácido policarboxílico A) se usan ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales saturados con 5 a 12 átomos de carbono o mezclas de los mismos.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente de función isocianato B) se usan aquellos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera alifática y/o cicloalifática.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente de función isocianato B) se usan los diisocianatos monoméricos 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano o 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano, poliisocianatos o prepolímeros de NCO a base de estos diisocianatos o cualquier mezcla de estos componentes.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se lleva a cabo sin disolvente en la masa fundida.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se lleva a cabo en disolventes o mezclas de disolventes.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** como disolvente se usan representantes de un grupo que consiste en acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monometil o monoetil éter de etilenglicol, acetato de 1-metoxi-2-propilo, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, acetona, diacetato de propilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, acetato de etilo y butil éter de dietilenglicol, N-metilpirrolidona, N-metilcaprolactama, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, cloruro de metileno solos o como mezcla.