

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 968 446**

51 Int. Cl.:

C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
C08L 79/00 (2006.01)
C08L 101/08 (2006.01)
C08G 18/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2017** **PCT/JP2017/022711**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2018** **WO18150601**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2017** **E 17896928 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023** **EP 3584266**

54 Título: **Composición de policarbodiimida, método para producir una composición de policarbodiimida, composición dispersa en agua, composición en disolución, composición de resina y artículo curado de resina**

- 30 Prioridad:
16.02.2017 JP 2017027097
45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2024

- 73 Titular/es:
MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
2-1, Yaesu 2-chome Chuo-ku
Tokyo 104-0028, JP
72 Inventor/es:
YAMASHITA, TATSUYA;
NAKAGAWA, TOSHIHIKO;
KIYONO, SHINJI;
SAKATA, KAZUKI;
MORITA, HIROKAZU;
MIO, SHIGERU y
YAMASAKI, SATOSHI
74 Agente/Representante:
BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 968 446 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

Composición de polycarbodiimida, método para producir una composición de polycarbodiimida, composición dispersa en agua, composición en disolución, composición de resina y artículo curado de resina

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de polycarbodiimida, a un método para producir una composición de polycarbodiimida, a una composición dispersa en agua, a una composición en disolución, a una composición de resina y a una resina curada.

Antecedentes de la técnica

Convencionalmente, en el campo de materiales de pintura, adhesivos y agentes de recubrimiento, se conoce una composición de resina que contiene un componente principal y un agente de curado, y para el agente de curado, por ejemplo, se conoce un agente de curado de carbodiimida.

Más específicamente, para el agente de curado de carbodiimida, el documento de patente 1 propuso un compuesto de polycarbodiimida producido dejando reaccionar 673 g de hexametilendiisocianato (HDI) con 800 g de monometil éter de polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 400 a 120 °C durante 1 hora, añadiendo 13,5 g de un catalizador de carbodiimida (1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno) y dejando reaccionar adicionalmente la mezcla a 185 °C durante 5 horas (por ejemplo, véase el documento de patente 1 a continuación (ejemplo de síntesis 82)).

Luego se seca y se cura una composición de resina de este tipo compuesta por el compuesto de polycarbodiimida (agente de curado) y el componente principal para obtener una resina curada como recubrimiento.

El documento JP 2001 011152 A describe un método para producir un compuesto de polycarbodiimida con hidrofilia modificada capaz de satisfacer una estabilidad de conservación y una propiedad de curado suficientes.

El documento WO 2008/087898 A1 describe un agente de brillo de tipo limpieza que imparte brillo a la superficie de un artículo a través de una operación de limpieza sencilla sin la necesidad de ningún tratamiento de pulido físico ni ningún dispositivo de tratamiento especial.

Lista de referencias

Documento de patente

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa sin examinar n.º H10-316930

Sumario de la invención

Problema que va a resolverse mediante la invención

Mientras tanto, el compuesto de polycarbodiimida descrito anteriormente puede no tener una estabilidad en almacenamiento suficiente, y puede reducirse su fluidez o puede solidificarse al someterse a almacenamiento.

Para la resina curada producida usando el compuesto de polycarbodiimida como recubrimiento, se requieren diversas propiedades físicas tales como características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química.

La presente invención incluye una composición de polycarbodiimida que permite la producción de una resina curada con excelente estabilidad en almacenamiento y también características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes; un método para producir la composición de polycarbodiimida; una composición dispersa en agua y una composición en disolución que contienen la composición de polycarbodiimida; una composición de resina que contiene la composición de polycarbodiimida y también una resina curada producida curando la composición de resina.

Medios para resolver el problema

La presente invención [1] incluye una composición de polycarbodiimida de un producto de reacción de poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario con alcohol, en la que el alcohol contiene al menos un alcohol que contiene oxietileno que contiene un grupo oxietileno y al menos un alcohol que no contiene oxietileno que no contiene ningún grupo oxietileno, el al menos un alcohol que no contiene oxietileno tiene un parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, y en relación con un mol en total del alcohol, el contenido de alcohol que contiene oxietileno es del 5 % en mol o más y el 48 % en mol o menos, y el contenido de alcohol que no contiene oxietileno es del 52 % en mol o más y el 95 % en mol o menos.

La presente invención [2] incluye la composición de policarbodiimida descrita en el punto [1] anterior, en la que el contenido de grupo oxietileno en relación con la composición de policarbodiimida es del 10 % en masa o más y el 35 % en masa o menos.

5 La presente invención [3] incluye la composición de policarbodiimida descrita en el punto [1] o [2] anteriores, en la que el alcohol que no contiene oxietileno que tiene el parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos es alcohol primario y/o alcohol secundario.

10 La presente invención [4] incluye la composición de policarbodiimida descrita en uno cualquiera de los puntos [1] a [3] descritos anteriormente, en la que el alcohol que no contiene oxietileno que tiene el parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos es alcohol monohidroxilado con 4 o más y 12 o menos átomos de carbono.

15 La presente invención [5] incluye la composición de policarbodiimida descrita en uno cualquiera de los puntos [1] a [4] descritos anteriormente, en la que el alcohol que no contiene oxietileno que tiene el parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en isobutanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 3-metoxi-1-butanol, 1-octanol, 2-etil-1-hexanol y 1-dodecanol.

20 La presente invención [6] incluye la composición de policarbodiimida descrita en uno cualquiera de los puntos [1] a [5] descritos anteriormente, en la que el poliisocianato es un poliisocianato alifático.

La presente invención [7] incluye la composición de policarbodiimida descrita en uno cualquiera de los puntos [1] a [6] descritos anteriormente, en la que el poliisocianato es pentametilendiisocianato.

25 La presente invención [8] incluye un método para producir una composición de policarbodiimida, incluyendo el método las etapas de: una etapa de formación de uretano, en la que el poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario y el alcohol se someten a una reacción de formación de uretano, y una etapa de formación de carbodiimida, en la que el producto de reacción en la etapa de formación de uretano se calienta en presencia de un catalizador de formación de carbodiimida para provocar una reacción de formación de carbodiimida, en el que el alcohol contiene al menos un alcohol que contiene oxietileno que contiene un grupo oxietileno y al menos un alcohol que no contiene oxietileno que no contiene ningún grupo oxietileno, y el al menos un alcohol que no contiene oxietileno tiene un parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, y en relación con un mol en total del alcohol, el contenido de alcohol que contiene oxietileno es del 5 % en mol o más y el 48 % en mol o menos, y el contenido de alcohol que no contiene oxietileno es del 52 % en mol o más y el 95 % en mol o menos.

35 La presente invención [9] incluye el método para producir una composición de policarbodiimida descrito en el punto [8] anterior, en el que la razón de equivalentes (NCO/OH) del grupo isocianato en el poliisocianato en relación con el grupo hidroxilo en el alcohol es de más de 2 y 10 o menos.

40 La presente invención [10] incluye una composición dispersa en agua, siendo la composición dispersa en agua una dispersión acuosa en la que la composición de policarbodiimida descrita en uno cualquiera de los puntos [1] a [7] descritos anteriormente se dispersa en agua con una concentración de contenido de sólidos del 5 % en masa o más y el 90 % en masa o menos.

45 La presente invención [11] incluye una composición en disolución, siendo la composición en disolución una disolución en la que la composición de policarbodiimida descrita en uno cualquiera de los puntos [1] a [7] descritos anteriormente se disuelve en un disolvente orgánico con una concentración de contenido de sólidos del 5 % en masa o más y el 90 % en masa o menos.

50 La presente invención [12] incluye una composición de resina que incluye un componente principal que tiene un grupo carboxilo y un agente de curado que contiene la composición de policarbodiimida descrita en uno cualquiera de los puntos [1] a [7] descritos anteriormente.

55 La presente invención [13] incluye una resina curada, siendo la resina curada un producto curado de la composición de resina descrita en el punto [12] anterior.

Efectos de la invención

60 La composición de policarbodiimida de la presente invención es un producto de reacción de poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario y alcohol que contiene al menos un alcohol que contiene oxietileno y al menos un alcohol que no contiene oxietileno, y el al menos un alcohol que no contiene oxietileno tiene un parámetro de solubilidad del valor predeterminado descrito anteriormente o menos.

65 Por tanto, la composición de policarbodiimida de la presente invención, la composición dispersa en agua de la presente invención y la composición en disolución de la presente invención que contienen la composición de policarbodiimida y la composición de resina de la presente invención que contiene la composición de

policarbodiimida tienen una excelente estabilidad en almacenamiento, y puede producirse la resina curada con características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes.

Además, con el método para producir una composición de policarbodiimida de la presente invención, la composición de policarbodiimida de la presente invención puede producirse de manera eficiente.

La resina curada de la presente invención tiene características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes.

10 Descripción de las realizaciones

La composición de policarbodiimida de la presente invención es un producto de reacción de poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario (en lo sucesivo, puede denominarse simplemente poliisocianato) con alcoholes.

15 El grupo isocianato primario se define como un grupo monofuncional ($-\text{CH}_2\text{NCO}$) en el que dos átomos de hidrógeno (H) están unidos al átomo de carbono (C) al que está unido el grupo isocianato ($-\text{NCO}$).

El poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario puede ser aquellos que tienen al menos un grupo isocianato primario y, por ejemplo, pueden tener un grupo isocianato secundario o grupo isocianato terciario.

20 El grupo isocianato secundario se define como un grupo difuncional ($-\text{CHR}-\text{NCO}$ (R representa un sustituyente)) en el que un átomo de hidrógeno (H) está unido al átomo de carbono (C) al que está unido el grupo isocianato ($-\text{NCO}$).

25 El grupo isocianato terciario se define como un grupo trifuncional ($-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{NCO}$ (R_1 y R_2 representan el mismo sustituyente o uno diferente)) en el que ningún átomo de hidrógeno (H) está unido al átomo de carbono (C) al que está unido el grupo isocianato ($-\text{NCO}$).

30 Los ejemplos del poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario incluyen poliisocianato alifático que tiene un grupo isocianato primario, poliisocianato alicíclico que tiene un grupo isocianato primario y poliisocianato aralifático que tiene un grupo isocianato primario.

35 El poliisocianato alifático que tiene un grupo isocianato primario es un poliisocianato alifático de cadena abierta (cadena lineal o cadena abierta ramificada: no cíclica) que tiene un grupo isocianato primario, y los ejemplos del mismo incluyen diisocianatos alifáticos tales como etilenodiisocianato, trimetilenodiisocianato, 1,2-propilenodiisocianato, butilenodiisocianato, tetrametilenodiisocianato, 1,2-butilenodiisocianato, 2,3-butilenodiisocianato, 1,3-butilenodiisocianato, 1,5-pentametenodiisocianato (PDI), 1,6-hexametenodiisocianato (HDI), 2,4,4 ó 2,2,4-trimetilhexametenodiisocianato, 2,6-diisocianatometilcaproato, heptametenodiisocianato, octametenodiisocianato y dodecametenodiisocianato.

40 Los ejemplos del poliisocianato alicíclico que tiene un grupo isocianato primario incluyen diisocianatos alicíclicos tales como 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforonadiisocianato; IPDI), 1,3 ó 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o una mezcla de los mismos (XDI hidrogenado), y norbornanodiisocianato (NBDI).

45 Los ejemplos del poliisocianato aralifático que tiene un grupo isocianato primario incluyen diisocianatos aralifáticos tales como 1,3 ó 1,4-xililenodiisocianato o una mezcla de los mismos (XDI).

Estos poliisocianatos que tienen un grupo isocianato primario pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más.

50 Para el poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario, en vista de la resistencia a la luz, las propiedades de manipulación y la capacidad de dispersión en agua, se usan preferiblemente poliisocianato alifático que tiene un grupo isocianato primario y poliisocianato alicíclico que tiene un grupo isocianato primario, y en vista de la resistencia química, se usa más preferiblemente poliisocianato alifático que tiene un grupo isocianato primario.

55 Para el poliisocianato alifático que tiene un grupo isocianato primario, en vista de la disponibilidad, se usan preferiblemente 1,5-pentametenodiisocianato (PDI) y 1,6-hexametenodiisocianato (HDI), se usa más preferiblemente 1,5-pentametenodiisocianato (PDI).

60 El 1,5-pentametenodiisocianato tiene menos átomos de carbono en comparación con el 1,6-hexametenodiisocianato y un peso molecular más pequeño. Por tanto, cuando deben producirse composiciones de policarbodiimida que tienen el mismo peso molecular, el uso de 1,5-pentametenodiisocianato permite una mayor concentración de grupo carbodiimida en la composición de policarbodiimida en comparación con el caso en el que se usa 1,6-hexametenodiisocianato. Como resultado, puede producirse una resina curada (descrita más adelante) con diversas propiedades físicas excelentes (resistencia al agua, resistencia química, etc.). Además, el 1,5-pentametenodiisocianato, que tiene un número impar de átomos de carbono, tiene una baja cristalinidad basándose en su estructura no cristalina de los átomos de carbono impares en comparación con el 1,6-

hexametenodiisocianato con un número par de átomos de carbono y, por tanto, tiene propiedades de manipulación y una capacidad de dispersión excelentes, y pueden mejorarse las propiedades físicas de la resina curada producida (descrita más adelante).

5 Además, el uso de 1,5-pentametenodiisocianato provoca fácilmente la descomposición térmica del grupo uretonimina que se describirá más adelante en comparación con el caso en el que se usa 1,6-hexametenodiisocianato y, por tanto, la composición de policarbodiimida puede producirse con un rendimiento excelente. Además, puede manipularse a baja temperatura y, por tanto, puede suprimirse una uretonimina de alto peso molecular.

10 Los alcoholes contienen alcohol (en lo sucesivo, denominado alcohol que contiene oxietileno) que contiene un grupo oxietileno en su molécula, y alcohol (en lo sucesivo, denominado alcohol que no contiene oxietileno) que no contiene ningún grupo oxietileno en su molécula. Más específicamente, contiene al menos un alcohol que contiene oxietileno y al menos un alcohol que no contiene oxietileno.

15 El grupo oxietileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) es un grupo compuesto por dos átomos de carbono, cuatro átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno.

20 Es decir, el grupo oxietileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) se distingue de aquellos que tienen uno o más átomos de hidrógeno sustituidos por otro grupo atómico (por ejemplo, grupo oxipropileno ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$), etc.).

El grupo oxietileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) también se distingue de aquellos que tienen sus átomos de carbono terminales unidos a un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (por ejemplo, grupo etil éter ($\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), grupo propil éter ($\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), etc.).

25 El alcohol que contiene oxietileno se define como aquellos alcoholes que tienen una estructura de grupo oxietileno de este tipo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) en su molécula.

30 El alcohol que no contiene oxietileno se define como aquellos alcoholes que no tienen una estructura de grupo oxietileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) en su molécula.

Los ejemplos del alcohol que contiene oxietileno incluyen poliol que contiene un grupo oxietileno en su molécula (en lo sucesivo, denominado poliol que contiene oxietileno) y monol que contiene un grupo oxietileno en su molécula (en lo sucesivo, denominado monol que contiene oxietileno).

35 El poliol que contiene oxietileno es un compuesto orgánico que tiene tanto uno o más grupos oxietileno como dos o más grupos hidroxilo en una molécula, y los ejemplos del mismo incluyen poliol de polímero que contiene oxietileno, tal como polioxietileno poliol, y copolímero de polioxietileno-polioxipropileno (al azar y/o de bloque).

40 El polioxietileno poliol puede producirse, por ejemplo, mediante la reacción de adición de óxido de etileno usando un poliol de bajo peso molecular como iniciador. El copolímero de polioxietileno-polioxipropileno puede producirse, por ejemplo, sometiendo óxido de etileno y óxido de propileno a reacción de adición usando un poliol de bajo peso molecular como iniciador.

45 El poliol de bajo peso molecular es un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo y que tiene un peso molecular de 60 o más y de menos de 500, y los ejemplos del mismo incluyen alcoholes dihidroxilados tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,2-trimetilpentanodiol, 3,3-dimetilheptano, alcanodiol (C7 a 20), 1,3 ó 1,4-ciclohexanodimetanol y una mezcla de los mismos, 1,3 ó 1,4-ciclohexanodiol y una mezcla de los mismos, bisfenol A hidrogenado, 1,4-dihidroxi-2-butenol, 2,6-dimetil-1-octeno-3,8-diol, bisfenol A, dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol; alcoholes trihidroxilados tales como glicerina, trimetilolpropano y triisopropanolamina; alcoholes tetrahidroxilados tales como tetrametilolmetano (pentaeritritol) y diglicerol; alcoholes pentahidroxilados tales como xilitol; alcoholes hexahidroxilados tales como sorbitol, manitol, alitol, iditol, dulcitol, altritol, inositol y dipentaeritritol; alcoholes heptahidroxilados tales como perseitol; y alcoholes octahidroxilados tales como sacarosa.

50 Estos pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más.

Para el poliol de bajo peso molecular, se usa preferiblemente alcohol dihidroxilado.

60 Estos polioles de bajo peso molecular pueden someterse a reacción de adición con óxido de etileno (y óxido de propileno) mediante un método conocido, sin limitación particular.

La funcionalidad (número de grupos hidroxilo) del polioxietileno poliol es la misma que la funcionalidad (número de grupos hidroxilo) del iniciador (poliol de bajo peso molecular, etc.) y, por ejemplo, cuando se usa alcohol dihidroxilado como iniciador, se produce polioxietilenglicol como polioxietileno poliol. La funcionalidad (número de grupos hidroxilo) del copolímero de polioxietileno-polioxipropileno (al azar y/o de bloque) es la misma que la funcionalidad (número de grupos hidroxilo) del iniciador (poliol de bajo peso molecular, etc.) y, por ejemplo, cuando

se usa alcohol dihidroxilado como iniciador, se produce copolímero de polioxietileno-polioxipropileno dihidroxilado como copolímero de polioxietileno-polioxipropileno.

5 El poliol que contiene oxietileno no se limita al poliol de polímero que contiene oxietileno descrito anteriormente, siempre que el uno o más grupos oxietileno y dos o más grupos hidroxilo estén contenidos en una molécula, y, por ejemplo, también puede usarse poliol de monómero que contiene oxietileno tal como etilenglicol ($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$) y dietilenglicol ($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$).

10 Cuando el poliol que contiene oxietileno contiene dos o más grupos oxietileno, estos grupos oxietileno pueden ser continuos o no. Dicho de otro modo, cuando el poliol que contiene oxietileno contiene dos o más grupos oxietileno, otro grupo (por ejemplo, grupo oxipropileno, etc.) puede estar interpuesto entre estos grupos oxietileno, o puede no estar interpuesto ningún grupo entre los mismos.

15 Estos polioles que contienen oxietileno pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Para el poliol que contiene oxietileno, se usa preferiblemente poliol de polímero que contiene oxietileno.

20 Para el poliol que contiene oxietileno, se usa preferiblemente poliol que contiene dos o más grupos oxietileno continuos en su molécula, más preferiblemente poliol que contiene tres o más grupos oxietileno continuos en su molécula, incluso más preferiblemente polioxietilenglicol que contiene tres o más grupos oxietileno continuos.

25 El monol que contiene oxietileno es un compuesto orgánico que tiene uno o más grupos oxietileno y un grupo hidroxilo en una molécula y, por ejemplo, se usa monol de polímero que contiene oxietileno tal como polioxietilenglicol rematado en un extremo.

El polioxietilenglicol rematado en un extremo es monoalquil éter de polietilenglicol en el que un grupo hidroxilo terminal del polioxietilenglicol está sustituido por un grupo oxialquileo.

30 En el monoalquil éter de polietilenglicol, el grupo alquilo tiene 1 o más y, por ejemplo, 20 o menos, preferiblemente 8 o menos, más preferiblemente 6 o menos, incluso más preferiblemente 4 o menos, de manera particularmente preferible 2 o menos átomos de carbono. Es decir, para el grupo alquilo que remata un terminal, se usan un grupo metilo y un grupo etilo. Específicamente, para estos monoalquil éteres de polietilenglicol, se usan monometil éter de polietilenglicol y monoetil éter de polietilenglicol.

35 El monol que contiene oxietileno no se limita al monol de polímero que contiene oxietileno descrito anteriormente, siempre que contenga uno o más grupos oxietileno y un grupo hidroxilo en una molécula, también puede usarse el monol de monómero que contiene oxietileno. Los ejemplos del monol de monómero que contiene oxietileno incluyen alcoholes primarios tales como 2-metoxietanol ($\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$), 2-etoxietanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$) y monoetil éter de dietilenglicol (también denominado carbitol) ($\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$).

40 Cuando el monol que contiene oxietileno contiene dos o más grupos oxietileno, estos grupos oxietileno pueden ser continuos o no. Dicho de otro modo, cuando el monol que contiene oxietileno contiene dos o más grupos oxietileno, otro grupo (por ejemplo, grupo oxipropileno, etc.) puede estar interpuesto entre los mismos, o puede no haber interposición entre estos grupos oxietileno.

45 Estos monoles que contienen oxietileno pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Estos alcoholes que contienen oxietileno pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

50 Para el alcohol que contiene oxietileno, se usa preferiblemente monol que contiene oxietileno, más preferiblemente monol de polímero que contiene oxietileno, incluso más preferiblemente monoalquil éter de polietilenglicol, de manera particularmente preferible monometil éter de polietilenglicol.

55 Cuando el alcohol que contiene oxietileno tiene una unidad de repetición de grupo oxietileno, el número de unidades de repetición es de, por ejemplo, 2 o más, preferiblemente 3 o más, más preferiblemente 5 o más, incluso más preferiblemente 10 o más, y, por ejemplo, 60 o menos, preferiblemente 50 o menos.

60 Cuando el número de unidades de repetición del grupo oxietileno está dentro del intervalo descrito anteriormente, pueden mejorarse la estabilidad durante la síntesis y la capacidad de dispersión en agua de la composición de policarbodiimida.

65 El alcohol que contiene oxietileno tiene un peso molecular (peso molecular promedio en número) de, por ejemplo, 100 o más, preferiblemente 200 o más, más preferiblemente 300 o más, incluso más preferiblemente 400 o más, y, por ejemplo, 5000 o menos, preferiblemente 3000 o menos, más preferiblemente 2000 o menos, incluso más preferiblemente 1000 o menos.

Cuando el alcohol que contiene oxietileno tiene un peso molecular (peso molecular promedio en número) dentro del intervalo descrito anteriormente, pueden mejorarse la estabilidad durante la síntesis y la capacidad de dispersión en agua de la composición de policarbodiimida.

- 5 El alcohol que no contiene oxietileno es alcohol que excluye el alcohol que contiene oxietileno descrito anteriormente, y específicamente alcohol que no contiene ningún grupo oxietileno en su molécula.

10 El alcohol que no contiene oxietileno contiene al menos uno de alcohol que no contiene oxietileno (en lo sucesivo, denominado alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP) que tiene un parámetro de solubilidad (parámetro de solubilidad: valor de SP) de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos.

Dicho de otro modo, en la presente invención, para el alcohol que no contiene oxietileno, se selecciona al menos uno de alcohol que tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos.

- 15 Para el parámetro de solubilidad (valor de SP), se usa el valor calculado basándose en el método descrito en el método de Fedors (Polymer Engineering and Science, febrero de 1974, vol.14, n.º 2, pág. 147 a 154 (A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids)).

20 Para un alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP de este tipo, se usan específicamente poliol que no contiene oxietileno que no contiene ningún grupo oxietileno en su molécula (en lo sucesivo, denominado poliol que no contiene oxietileno de bajo SP), monol que no contiene ningún grupo oxietileno en su molécula (en lo sucesivo, denominado monol que no contiene oxietileno de bajo SP), y se usa preferiblemente monol que no contiene oxietileno de bajo SP.

25 El monol que no contiene oxietileno de bajo SP es alcohol que no tiene ningún grupo oxietileno en una molécula y que tiene un grupo hidroxilo en una molécula, y, por ejemplo, pueden usarse los siguientes: se usan alcoholes primarios tales como isobutanol (valor de SP de $11,11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 2-butanol (valor de SP de $11,11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 2-metil-1-butanol (valor de SP de $10,77 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 3-metoxi-1-butanol (valor de SP de $10,92 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 1-pentanol (valor de SP de $10,96 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 2,2-dimetil-1-propanol (también denominado: alcohol neopentílico) (valor de SP de $10,58 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 1-hexanol (valor de SP de $10,68 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 1-heptanol (valor de SP de $10,46 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 1-octanol (valor de SP de $10,28 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 2-etil-1-hexanol (valor de SP de $10,14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), 1-dodecanol (valor de SP de $9,81 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) y 1-octadecanol (valor de SP de $9,45 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$); alcoholes secundarios tales como monometil éter de dipropilenglicol (valor de SP de $10,42 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), monometil éter de tripropilenglicol (valor de SP de $9,99 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), ciclooctanol (valor de SP de $10,93 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$); y alcoholes terciarios tales como terc-butanol (valor de SP de $10,90 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$). Estos monoles que no contienen oxietileno de bajo SP pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más.

40 El alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP puede usarse individualmente, o puede usarse en combinación de dos o más.

El alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP contiene preferiblemente monol que no contiene oxietileno de bajo SP. El contenido de monol que no contiene oxietileno de bajo SP en relación con la cantidad total del alcohol que no contiene oxietileno es de, por ejemplo, el 25 % en masa o más, preferiblemente el 50 % en masa o más, y, por ejemplo, el 100 % en masa o menos.

45 Para el alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP, se usa preferiblemente alcohol primario o alcohol secundario.

50 Cuando el alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP es alcohol primario y/o alcohol secundario (dicho de otro modo, cuando no es alcohol terciario), la eficiencia de producción de la composición de policarbodiimida es excelente y la estabilidad en almacenamiento también es excelente.

55 Para el alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP, se usa preferiblemente alcohol monohidroxilado con 4 o más y 12 o menos átomos de carbono, se usan más preferiblemente isobutanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, 3-metoxi-1-butanol, 1-pentanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 2-etil-1-hexanol y 1-dodecanol. Usando estos, en particular, se mejora la reactividad en la etapa de formación de uretano que se describirá más adelante, y puede producirse la composición de policarbodiimida con una eficiencia excelente, y la estabilidad en almacenamiento de la composición de policarbodiimida producida es excelente.

60 El alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) de, tal como se describió anteriormente, $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, preferiblemente $11,17 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, más preferiblemente $11,15 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, incluso más preferiblemente $11,13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, de manera particularmente preferible $11,11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, y, por ejemplo, $9,50 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, preferiblemente $9,70 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, más preferiblemente $10,00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, incluso más preferiblemente $10,10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, de manera particularmente preferible $10,15 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más.

65 Cuando el alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) dentro del

intervalo descrito anteriormente, puede producirse la resina curada con excelente estabilidad en almacenamiento y características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes.

- 5 Para el alcohol que no contiene oxietileno, según sea necesario, pueden usarse en combinación el alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP descrito anteriormente y otro alcohol que no contiene oxietileno. El otro alcohol que no contiene oxietileno es, dicho de otro modo, alcohol con un parámetro de solubilidad (valor de SP) de más de 11,20 (cal/cm³)^{1/2} (en lo sucesivo, denominado alcohol que no contiene oxietileno de alto SP), se usan monol que no contiene oxietileno de alto SP y poliol que no contiene oxietileno de alto SP. es decir, para el alcohol que no contiene oxietileno, junto con el alcohol que no contiene oxietileno de bajo SP descrito anteriormente (monol que no contiene oxietileno de bajo SP y/o poliol que no contiene oxietileno de bajo SP), según sea necesario, en el intervalo que no dificulta los efectos de la invención, pueden usarse en combinación el monol que no contiene oxietileno de alto SP y/o el poliol que no contiene oxietileno de alto SP.

- 15 Estos alcoholes pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

En los alcoholes, los contenidos de alcohol que contiene oxietileno y alcohol que no contiene oxietileno se ajustan de modo que el contenido de grupo oxietileno de la composición de policarbodiimida producida esté dentro del intervalo predeterminado.

- 20 Específicamente, la composición de policarbodiimida tiene un contenido de grupo oxietileno de, por ejemplo, el 5 % en masa o más, preferiblemente el 10 % en masa o más, más preferiblemente el 15 % en masa o más, y, por ejemplo, el 50 % en masa o menos, preferiblemente el 40 % en masa o menos, más preferiblemente el 35 % en masa o menos.

- 25 Cuando el contenido de grupo oxietileno está dentro del intervalo descrito anteriormente, pueden mejorarse la solubilidad con un disolvente y la capacidad de dispersión en agua de la composición de policarbodiimida, y también puede producirse una resina curada (descrita más adelante) con excelente resistencia al agua.

- 30 El contenido de grupo oxietileno puede calcularse a partir de la cantidad cargada.

Los contenidos de alcohol que contiene oxietileno y alcohol que no contiene oxietileno en el alcohol se ajustan de modo que el contenido de grupo oxietileno de la composición de policarbodiimida esté dentro del intervalo descrito anteriormente.

- 35 Específicamente, en relación con un mol en total del alcohol, el contenido de alcohol que contiene oxietileno es del 5 % en mol o más, preferiblemente el 12 % en mol o más, y el 48 % en mol o menos. El contenido de alcohol que no contiene oxietileno es del 52 % en mol o más y el 95 % en mol o menos, preferiblemente el 88 % en mol o menos.

- 40 Cuando los contenidos de alcohol que contiene oxietileno y alcohol que no contiene oxietileno en el alcohol están dentro del intervalo descrito anteriormente, pueden mejorarse la solubilidad con un disolvente y la capacidad de dispersión en agua de la composición de policarbodiimida, y puede producirse una resina curada (descrita más adelante) con excelente resistencia al agua.

- 45 La composición de policarbodiimida puede producirse dejando reaccionar el poliisocianato descrito anteriormente con el alcohol descrito anteriormente en condiciones predeterminadas, y someténdola adicionalmente a una reacción de formación de carbodiimida.

En lo sucesivo, se describe en detalle el método para producir una composición de policarbodiimida.

- 50 En este método, en primer lugar, el poliisocianato descrito anteriormente y el alcohol descrito anteriormente se someten a una reacción de formación de uretano (etapa de formación de uretano).

- 55 En la etapa de formación de uretano, el poliisocianato se deja reaccionar con el alcohol a la siguiente razón de reacción: la razón de equivalentes (NCO/OH) del grupo isocianato del poliisocianato en relación con el grupo hidroxilo del alcohol es de, por ejemplo, más de 2, y preferiblemente 3 o más, más preferiblemente 4 o más, y, por ejemplo, 16 o menos, preferiblemente 14 o menos, más preferiblemente 10 o menos. Es decir, en la etapa de formación de uretano, preferiblemente, la reacción se lleva a cabo de modo que el grupo isocianato está en exceso en relación con el grupo hidroxilo.

- 60 Cuando el poliisocianato se deja reaccionar con el alcohol a la velocidad de reacción dentro del intervalo descrito anteriormente, puede producirse una resina curada con excelente estabilidad en almacenamiento y excelente resistencia al agua (descrita más adelante).

- 65 En esta reacción, según sea necesario, pueden añadirse catalizadores de formación de uretano conocidos tales como aminas y compuestos organometálicos.

Los ejemplos de las aminas incluyen aminas terciarias tales como trietilamina, trietilendiamina, bis-(2-dimetilaminoetil) éter y N-metilmorfolina; sales de amonio cuaternario tales como tetraetilhidroxilamonio; e imidazoles tales como imidazol y 2-etil-4-metilimidazol.

- 5 Los ejemplos del compuesto organometálico incluyen compuestos orgánicos de estaño tales como acetato de estaño, octilato de estaño, oleato de estaño, laurato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercaptida de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño (dilaurato de dibutilestaño (IV)), dineodecanoato de dibutilestaño, dimercaptida de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño y dicloruro de dibutilestaño; compuestos orgánicos de plomo tales como octanoato de plomo y naftenato de plomo; compuestos orgánicos de níquel tales como naftenato de níquel; compuestos orgánicos de cobalto tales como naftenato de cobalto; compuestos orgánicos de cobre tales como octoato de cobre; compuestos orgánicos de bismuto tales como octilato de bismuto y neodecanoato de bismuto.

- 15 Para el catalizador de formación de uretano, por ejemplo, se usan sales de potasio tales como carbonato de potasio, acetato de potasio y octoato de potasio.

Estos catalizadores de formación de uretano pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

- 20 El catalizador de formación de uretano se mezcla en una cantidad sin limitación particular, y se establece de manera adecuada según el propósito y el uso.

- 25 Las condiciones de reacción en la etapa de formación de uretano son las siguientes: por ejemplo, a presión normal y bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo, gas de nitrógeno), la temperatura de reacción es de, por ejemplo, 30 °C o más, preferiblemente 60 °C o más, y, por ejemplo, 200 °C o menos, preferiblemente 180 °C o menos. El tiempo de reacción es de, por ejemplo, 1 hora o más, preferiblemente 3 horas o más, y, por ejemplo, 50 horas o menos, preferiblemente 40 horas o menos.

- 30 El poliisocianato modificado con uretano (producto modificado con alcohol) puede producirse de esta manera. El poliisocianato modificado con uretano (producto modificado con alcohol) tiene un grupo isocianato en su extremo molecular.

- 35 Luego, en este método, la disolución de reacción que contiene el producto de reacción en la etapa de formación de uretano descrita anteriormente se calienta en presencia de un catalizador de formación de carbodiimida para provocar una reacción de formación de carbodiimida (etapa de formación de carbodiimida).

- El catalizador de formación de carbodiimida no está limitado particularmente, y los ejemplos del mismo incluyen compuesto de éster de ácido trialquilfosfórico, compuesto de óxido de fosforeno, compuesto de sulfuro de fosforeno, compuesto de óxido de fosfina y compuesto de fosfina.

- 40 Los ejemplos del éster de ácido trialquilfosfórico incluyen compuesto de éster de ácido trialquilfosfórico que tiene de 3 a 24 átomos de carbono tal como trimetilfosfato, trietilfosfato y trioctilfosfato.

- 45 Los ejemplos del compuesto de óxido de fosforeno incluyen compuesto de óxido de fosforeno que tiene de 4 a 18 átomos de carbono tal como 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno (MPPO), 1-óxido de 1-etil-3-metil-2-fosforeno (EMPO), 1-óxido de 1,3-dimetil-2-fosforeno, 1-óxido de 1-fenil-2-fosforeno, 1-óxido de 1-metil-2-fosforeno y 1-óxido de 1-etil-2-fosforeno, y sus isómeros de doble enlace.

- 50 Los ejemplos del compuesto de sulfuro de fosforeno incluyen un compuesto de sulfuro de fosforeno que tiene de 4 a 18 átomos de carbono tal como 1-sulfuro de 1-fenil-2-fosforeno.

- Los ejemplos del compuesto de óxido de fosfina incluyen un compuesto de óxido de fosfina que tiene de 3 a 21 átomos de carbono tal como óxido de trifenilfosfina y óxido de tritolilfosfina.

- 55 Los ejemplos del compuesto de fosfina incluyen un compuesto de fosfina que tiene de 3 a 30 átomos de carbono tal como bis(oxadifenilfosfino)etano.

Estos catalizadores de formación de carbodiimida pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

- 60 Para el catalizador de formación de carbodiimida, se usan preferiblemente compuestos de óxido de fosforeno, se usan más preferiblemente 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno y 1-óxido de 1-etil-3-metil-2-fosforeno.

- 65 El uso del catalizador de formación de carbodiimida descrito anteriormente permite la mejora en las actividades de formación de carbodiimida y la disminución en la temperatura de reacción. Se suprimen las reacciones secundarias tales como la formación de uretonimina, puede producirse la composición de policarbodiimida con un buen rendimiento y puede mejorarse el contenido de grupo carbodiimida.

Para el catalizador de formación de carbodiimida, en vista de producir una resina curada (descrita más adelante) con excelente resistencia al agua, se usa de manera particularmente preferible 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno.

5 El catalizador de formación de carbodiimida se mezcla en una cantidad en relación con 100 partes en masa del poliisocianato (poliisocianato usado en la etapa de formación de uretano) de, por ejemplo, 0,01 partes en masa o más, preferiblemente 0,05 partes en masa o más, y, por ejemplo, 20 partes en masa o menos, preferiblemente 10 partes en masa o menos.

10 Las condiciones de reacción en la etapa de formación de carbodiimida se establecen de manera que el contenido de grupo carbodiimida en la composición de policarbodiimida producida esté dentro del intervalo específico que se describirá más adelante. Más específicamente, en vista de acelerar la reacción de formación de carbodiimida y disminuir la uretonimina, a presión normal y bajo atmósfera de gas inerte (gas de nitrógeno, etc.), la temperatura de reacción es de, por ejemplo, 125 °C o más, preferiblemente 130 °C o más, más preferiblemente 135 °C o más, y, por ejemplo, 160 °C o menos, preferiblemente 155 °C o menos, más preferiblemente menor de 155 °C. El tiempo de reacción es de, por ejemplo, 1 hora o más, preferiblemente 3 horas o más, y, por ejemplo, 50 horas o menos, preferiblemente 40 horas o menos.

20 Al dejarlos reaccionar en tales condiciones, el producto de reacción producido en la etapa de formación de uretano (poliisocianato modificado con uretano) puede experimentar una condensación por descarboxilación a través del grupo isocianato, y puede lograrse una producción eficiente de grupo carbodiimida.

25 Más específicamente, cuando la temperatura de reacción es el límite inferior descrito anteriormente o más, la uretonimina producida permite la aceleración de la reacción para descomponerse en grupo carbodiimida e isocianato, y también permite la aceleración de la reacción de formación de carbodiimida. Con la temperatura menor que el límite inferior descrito anteriormente, la reacción de descomposición térmica no se produce fácilmente, aumenta el contenido de uretonimina y disminuye el contenido de grupo carbodiimida. Además, el aumento en la uretonimina provoca un aumento en el peso molecular, que puede provocar la solidificación de la disolución de reacción. Mientras tanto, cuando la temperatura de reacción es el límite superior descrito anteriormente o menos, puede disminuirse la pérdida de polimerización. Cuando la temperatura es mayor que el límite superior descrito anteriormente, no sólo se acelera la reacción de polimerización distinta de la formación de carbodiimida y formación de uretonimina y disminuye el contenido de grupo carbodiimida, sino que también con el aumento en el peso molecular, la disolución de reacción solidifica rápidamente.

35 En la etapa de formación de carbodiimida, en vista de provocar sin problemas la reacción de formación de carbodiimida y también acelerar la condensación por descarboxilación, preferiblemente, la disolución de reacción se somete a reflujo en presencia de un disolvente orgánico. Es decir, la reacción de formación de carbodiimida se produce con reflujo.

40 Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona y ciclohexanona; nitrilos tales como acetonitrilo; ésteres alquílicos tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo y acetato de amilo; hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano, n-heptano y octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y etilbenceno; ésteres de éter de glicol tales como acetato de metilcellosolve, acetato de etilcellosolve, acetato de metilcarbitol, acetato de etilcarbitol, acetato de metil éter de etilenglicol, acetato de etil éter de etilenglicol, acetato de metil éter de propilenglicol (PMA), acetato de 3-metil-3-metoxibutilo y etil-3-etoxipropionato; éteres tales como dietil éter, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, dietil éter de dipropilenglicol, dietil éter de etilenglicol y 1,2-dietoxietano; hidrocarburos alifáticos halogenados tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de metilo, yoduro de metileno y dicloroetano; disolventes apróticos tales como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y hexametilfosfonilamida. Estos disolventes orgánicos pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más.

55 Para el disolvente orgánico, se usan preferiblemente aquellos disolventes orgánicos que tienen una temperatura en el momento de reflujo dentro del intervalo de temperatura de reacción de la temperatura descrita anteriormente.

Para un disolvente orgánico de este tipo, se usan específicamente xileno, acetato de metil éter de etilenglicol y acetato de metil éter de propilenglicol.

60 El disolvente orgánico se mezcla en una cantidad de, sin limitación particular, en relación con 100 partes en masa del poliisocianato (poliisocianato usado en la etapa de formación de uretano), por ejemplo, 50 partes en masa o más, preferiblemente 100 partes en masa o más, y, por ejemplo, 2000 partes en masa o menos, preferiblemente 500 partes en masa o menos.

65 Al someter a reflujo la disolución de reacción en presencia de un disolvente orgánico, puede acelerarse la reacción de descomposición de uretonimina, al tiempo que puede lograrse sin problemas la reacción de formación de

carbodiimida y puede eliminarse el dióxido de carbono generado con la formación de carbodiimida del grupo isocianato y, por tanto, puede lograrse la aceleración de la formación de carbodiimida.

5 Con un método de este tipo, puede producirse una composición de policarbodiimida que contiene un grupo uretano y un grupo carbodiimida, y puede contener un grupo uretonimina.

Más específicamente, en primer lugar, en la etapa de formación de uretano, se produce un grupo uretano derivado del grupo isocianato del poliisocianato.

10 Luego, cuando el producto de reacción producido en la etapa de formación de uretano (poliisocianato modificado con uretano) se calienta en la etapa de formación de carbodiimida, se produce el grupo carbodiimida derivado del grupo isocianato en su extremo molecular y, dependiendo de los casos, una porción del grupo carbodiimida producido reacciona con el grupo isocianato en su extremo molecular para producir un grupo uretonimina. El grupo uretonimina experimenta una descomposición térmica a medida que continúa el calentamiento en la etapa de
15 formación de carbodiimida, se regeneran el grupo carbodiimida y el grupo isocianato en su extremo molecular y además se produce un grupo carbodiimida derivado del grupo isocianato en su extremo molecular.

De la manera descrita anteriormente, el grupo isocianato del poliisocianato se convierte en el grupo uretano y el grupo carbodiimida (además, en el grupo uretonimina dependiendo de los casos).
20

Como resultado, puede producirse una composición de policarbodiimida que contiene un grupo uretano y un grupo carbodiimida, y puede contener un grupo uretonimina dependiendo de los casos.

En este método, según sea necesario, la composición de policarbodiimida producida en la etapa de formación de carbodiimida descrita anteriormente puede dejarse reaccionar adicionalmente con el alcohol. En lo sucesivo, la
25 etapa de formación de uretano antes de la etapa de formación de carbodiimida puede denominarse primera etapa de formación de uretano y la etapa de formación de uretano después de la etapa de formación de carbodiimida puede denominarse segunda etapa de formación de uretano.

30 Específicamente, cuando la composición de policarbodiimida producida en la etapa de formación de carbodiimida tiene además un grupo isocianato en su extremo molecular, dejando reaccionar la composición de policarbodiimida con el alcohol, el grupo isocianato en su extremo molecular puede someterse a formación de uretano.

35 Para el alcohol en la segunda etapa de formación de uretano, se usan los alcoholes que no contienen oxietileno descritos anteriormente.

El alcohol en la segunda etapa de formación de uretano se mezcla con un ajuste de modo que la cantidad total del alcohol usado en la primera etapa de formación de uretano y el alcohol usado en la segunda etapa de formación de uretano se encuentra a una razón predeterminada en relación con el poliisocianato usado en la primera etapa de
40 formación de uretano.

Específicamente, la razón de equivalentes (NCO/OH) del grupo isocianato del poliisocianato en relación con la cantidad total del grupo hidroxilo del alcohol usado en la primera etapa de formación de uretano y el grupo hidroxilo del alcohol usado en la segunda etapa de formación de uretano es de, por ejemplo, más de 2 y preferiblemente 3 o
45 más, más preferiblemente 4 o más, y, por ejemplo, 16 o menos, preferiblemente 14 o menos, más preferiblemente 10 o menos.

En esta reacción, según sea necesario, puede añadirse el catalizador de formación de uretano descrito anteriormente. El catalizador de formación de uretano se mezcla en una cantidad sin limitación particular, y se establece de manera adecuada según el propósito y el uso.
50

Los ejemplos de las condiciones de reacción para la segunda etapa de formación de uretano incluyen las siguientes: a presión normal y bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo, gas de nitrógeno), la temperatura de reacción está preferiblemente en el mismo intervalo que la temperatura de reacción en la etapa de formación de carbodiimida
55 descrita anteriormente. El tiempo de reacción es de, por ejemplo, 15 minutos o más, preferiblemente 30 minutos o más, y, por ejemplo, 5 horas o menos, preferiblemente 1 hora o menos.

De esta manera, el grupo isocianato en su extremo molecular de la composición de policarbodiimida y el grupo hidroxilo del alcohol experimentan una reacción de formación de uretano.
60

Como resultado, puede producirse una composición de policarbodiimida que no tiene ningún grupo isocianato en su extremo molecular o que tiene una cantidad reducida de grupo isocianato en su extremo molecular.

65 Cuando se lleva a cabo la segunda etapa de formación de uretano, aumentan los subproductos derivados del alcohol, lo que puede provocar un rápido aumento en el peso molecular y una disminución en la fluidez, lo que puede provocar una reducción en la trabajabilidad y una reducción en la capacidad de dispersión de la composición

dispersa en agua. Por tanto, preferiblemente, sólo se llevan a cabo la primera etapa de formación de uretano y la etapa de formación de carbodiimida sin realizar la segunda etapa de formación de uretano.

5 El método para producir una composición de polycarbodiimida no se limita al descrito anteriormente y, por ejemplo, también es posible mezclar el poliisocianato, el catalizador de formación de carbodiimida y el alcohol de una sola vez, y calentar la mezcla.

10 Según sea necesario, a partir de la composición de polycarbodiimida, por ejemplo, pueden retirarse el poliisocianato sin reaccionar, el alcohol sin reaccionar, un compuesto de bajo peso molecular (subproducto), el disolvente orgánico, el catalizador de formación de carbodiimida y el catalizador de formación de uretano mediante un método conocido tal como destilación, extracción y filtración.

15 Para la composición de polycarbodiimida, según sea necesario, en un momento adecuado puede añadirse adicionalmente un aditivo conocido, por ejemplo, un estabilizador de almacenamiento (o-toluenosulfonamida, p-toluenosulfonamida, etc.), un plastificante, un agente antibloqueo, un estabilizador resistente al calor, un estabilizador frente a la luz, un antioxidante, un agente de liberación, un catalizador, un pigmento, un colorante, un lubricante, una carga y un inhibidor de hidrólisis. El aditivo puede añadirse a una razón sin limitación particular, y la cantidad se establece de manera adecuada según el propósito y el uso.

20 La composición de polycarbodiimida puede usarse individualmente, o puede usarse en combinación de dos o más.

25 La composición de polycarbodiimida así producida tiene un contenido de grupo oxietileno de, tal como se describió anteriormente, por ejemplo, el 5 % en masa o más, preferiblemente el 10 % en masa o más, más preferiblemente el 15 % en masa o más, y, por ejemplo, el 50 % en masa o menos, preferiblemente el 40 % en masa o menos, más preferiblemente el 35 % en masa o menos.

30 Cuando la composición de polycarbodiimida tiene un contenido de grupo oxietileno dentro del intervalo descrito anteriormente, puede producirse tanto la composición dispersa en agua (descrita más adelante) como la composición en disolución.

La composición de polycarbodiimida es un producto de reacción de poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario y alcohol que contiene alcohol que contiene oxietileno y alcohol que no contiene oxietileno, y el alcohol que no contiene oxietileno tiene un parámetro de solubilidad del valor predeterminado descrito anteriormente o menos.

35 Por tanto, la composición de polycarbodiimida puede producir una resina curada (descrita más adelante) con características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes, y su estabilidad en almacenamiento es excelente.

40 Específicamente, usando una composición de polycarbodiimida antes del almacenamiento, puede producirse una resina curada (descrita más adelante) con características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes. Además, cuando la composición de polycarbodiimida debe almacenarse, puede suprimirse su reducción en las propiedades de manipulación. Además, incluso cuando se usa la composición de polycarbodiimida después del almacenamiento, puede producirse una resina curada (descrita más adelante) con características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes.

45 Con el método descrito anteriormente para producir una composición de polycarbodiimida, la composición de polycarbodiimida puede producirse de manera eficiente.

50 La composición de polycarbodiimida tiene una excelente estabilidad en almacenamiento, y puede producirse la resina curada con características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes y, por tanto, puede usarse de manera adecuada como agente de curado en la composición de resina.

La composición de resina contiene un agente de curado que contiene la composición de polycarbodiimida y un componente principal que tiene un grupo carboxilo.

55 El agente de curado no está limitado particularmente siempre que esté contenida la composición de polycarbodiimida, y, por ejemplo, se prepara como una dispersión acuosa en la que la composición de polycarbodiimida se dispersa en agua (en lo sucesivo, denominada composición dispersa en agua) y una disolución en la que la composición de polycarbodiimida se disuelve en un disolvente orgánico (en lo sucesivo, denominada composición en disolución).

60 La composición dispersa en agua contiene la composición de polycarbodiimida y agua.

65 La composición de polycarbodiimida puede dispersarse en agua mediante un método sin limitación particular, y a la composición de polycarbodiimida puede añadirsele agua, y se agita la mezcla, o al agua puede añadirsele la composición de polycarbodiimida, y puede agitarse la mezcla. Preferiblemente, a la composición de polycarbodiimida

se le añade agua.

La razón de la composición de policarbodiimida con respecto a agua no está limitada particularmente, pero la concentración de composición de policarbodiimida (componente de resina) en la composición dispersa en agua (es decir, concentración de contenido de sólidos) es de, por ejemplo, el 5 % en masa o más, preferiblemente el 10 % en masa o más, y, por ejemplo, el 90 % en masa o menos, preferiblemente el 80 % en masa o menos.

Cuando el agente de curado es una composición dispersa en agua, puede mejorarse la compatibilidad con la resina a base de agua (componente principal) y también puede producirse un producto curado con características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes. Una composición en disolución de este tipo contiene la composición de policarbodiimida descrita anteriormente y, por tanto, tiene una excelente estabilidad en almacenamiento.

La composición en disolución contiene la composición de policarbodiimida y disolvente orgánico.

Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen los disolventes orgánicos descrito anteriormente, y se usan preferiblemente metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tolueno y xileno.

La composición de policarbodiimida puede disolverse en un disolvente orgánico mediante cualquier método sin limitación particular, y, por ejemplo, el disolvente orgánico puede añadirse a la composición de policarbodiimida y puede mezclarse la mezcla, o la composición de policarbodiimida puede añadirse al disolvente orgánico y puede mezclarse la mezcla. Preferiblemente, el disolvente orgánico se añade a la composición de policarbodiimida.

La razón de la composición de policarbodiimida con respecto al disolvente orgánico no está limitada particularmente, y la composición en disolución tiene una concentración de composición de policarbodiimida (componente de resina) (es decir, concentración de contenido de sólidos) de, por ejemplo, el 5 % en masa o más, preferiblemente el 10 % en masa o más, y, por ejemplo, el 90 % en masa o menos, preferiblemente el 80 % en masa o menos.

Cuando el agente de curado es una composición en disolución, puede mejorarse la compatibilidad con una resina a base de aceite (componente principal) y puede producirse un producto curado con características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes. Además, una composición en disolución de este tipo contiene la composición de policarbodiimida descrita anteriormente y, por tanto, tiene una excelente estabilidad en almacenamiento.

Para el componente principal que tiene un grupo carboxilo, se usan una resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo y una resina a base de aceite que tiene un grupo carboxilo.

Los ejemplos de la resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo incluyen un polímero hidrófilo que tiene un grupo carboxilo, específicamente, resina de poliéster hidrófila que tiene un grupo carboxilo, resina de poliamida hidrófila que tiene un grupo carboxilo, resina de poliuretano hidrófila que tiene un grupo carboxilo, resina acrílica hidrófila que tiene un grupo carboxilo y resina de poliolefina hidrófila que tiene un grupo carboxilo (por ejemplo, polipropileno, polietileno, copolímero de polipropileno-polietileno (al azar-de bloque), y también poliolefina con una unidad de repetición que tiene 4 o más átomos de carbono). Estas resinas a base de agua que tienen un grupo carboxilo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Para la resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo, se usan preferiblemente resina de poliuretano hidrófila que tiene un grupo carboxilo y resina acrílica hidrófila que tiene un grupo carboxilo.

Los ejemplos de la resina a base de aceite que tiene un grupo carboxilo incluyen un polímero hidrófobo que tiene un grupo carboxilo y, específicamente, resina de poliéster hidrófoba que tiene un grupo carboxilo, resina de poliamida hidrófoba que tiene un grupo carboxilo, resina de poliuretano hidrófoba que tiene un grupo carboxilo, resina acrílica hidrófoba que tiene un grupo carboxilo, resina de poliolefina hidrófoba que tiene un grupo carboxilo (por ejemplo, polipropileno, polietileno, copolímero de polipropileno-polietileno (al azar-de bloque), y también poliolefina con una unidad de repetición que tiene 4 o más átomos de carbono). Estas resinas a base de aceite que tienen un grupo carboxilo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Para la resina a base de aceite que tiene un grupo carboxilo, se usan preferiblemente resina de poliuretano hidrófoba que tiene un grupo carboxilo y resina acrílica hidrófoba que tiene un grupo carboxilo.

Estas pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más.

Para el componente principal y el agente de curado, se usa preferiblemente una combinación de los siguientes: un componente principal de la resina a base de agua y un agente de curado de la composición dispersa en agua. Además, puede usarse preferiblemente una combinación de un componente principal de la resina a base de aceite y un agente de curado de la composición en disolución.

Para la composición de resina, en vista de reducir un disolvente orgánico para proteger el entorno terrestre, se usa preferiblemente una combinación de un componente principal a base de agua y una composición dispersa en agua.

5 La composición de resina no está limitada particularmente siempre que estén contenidos el componente principal descrito anteriormente y el agente de curado descrito anteriormente. Puede ser un tipo bicomponente en el que un componente principal y un agente de curado se preparan por separado y se mezclan en el momento de uso, o puede ser un tipo monocomponente en el que el componente principal y el agente de curado se mezclan de antemano.

10 Para la composición de resina, se usa preferiblemente una composición de resina de tipo bicomponente.

Los contenidos de componente principal y agente de curado en relación con 100 partes en masa de su total son los siguientes: el contenido de componente principal es de, por ejemplo, 10 partes en masa o más, preferiblemente 30 partes en masa o más, y, por ejemplo, 99,5 partes en masa o menos, preferiblemente 95,0 partes en masa o menos. El contenido de agente de curado es de, por ejemplo, 0,5 partes en masa o más, preferiblemente 5 partes en masa o más, y, por ejemplo, 90 partes en masa o menos, preferiblemente 70 partes en masa o menos.

20 La razón molar del grupo carbodiimida en el agente de curado en relación con el grupo carboxilo en el componente principal es de, por ejemplo, 0,1 o más, preferiblemente 0,2 o más, y, por ejemplo, 2,0 o menos, preferiblemente 1,5 o menos.

25 Con uno o ambos del componente principal y el agente de curado, según sea necesario, pueden mezclarse, por ejemplo, resinas epoxídicas, catalizadores, mejoradores de la capacidad de recubrimiento, agentes de nivelado, desespumantes, estabilizadores tales como antioxidantes y absorbedores de ultravioleta, plastificantes, tensioactivos, pigmentos, cargas, partículas finas orgánicas o inorgánicas y agentes a prueba de mohos, y agentes de acoplamiento de silanos. La cantidad de estos aditivos se decide de manera adecuada según los propósitos y las aplicaciones.

30 Para el componente principal, pueden usarse en combinación la resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo descrita anteriormente y/o la resina a base de aceite que tiene un grupo carboxilo descrita anteriormente y otra resina (por ejemplo, resina de poliuretano que contiene grupo hidroxilo, resina acrílica que contiene grupo hidroxilo, resina de poliéster que contiene grupo hidroxilo, resina de melamina, etc.).

35 Para el agente de curado, pueden usarse en combinación la composición de policarbodiimida descrita anteriormente y otro agente de curado (por ejemplo, resina de poliisocianato, resina epoxídica, etc.).

40 En una composición de resina de este tipo, la composición de policarbodiimida descrita anteriormente se usa como agente de curado y, por tanto, tiene una excelente estabilidad en almacenamiento, y puede producirse la resina curada con características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes.

45 El método de producción de producto curado de resina no está limitado particularmente y, por ejemplo, cuando la composición de resina es un tipo monocomponente, la composición de resina se aplica como tal a un material de adhesión u objeto de aplicación. Cuando se usa una composición de resina de tipo bicomponente, el componente principal y el agente de curado se mezclan, y la mezcla producida se aplica a un material de adhesión u objeto de aplicación. Luego, calentando y curando la composición de resina, se produce una resina curada.

50 La temperatura de curado de la composición de resina descrita anteriormente es relativamente baja, y específicamente es de, por ejemplo, 100 °C o menos, preferiblemente 80 °C o menos. Por ejemplo, 20 °C o más, preferiblemente 30 °C o más.

El tiempo de curado es relativamente corto, específicamente de, por ejemplo, 1 hora o menos, preferiblemente 30 minutos o menos. Por ejemplo, 1 minuto o más, preferiblemente 5 minutos o más.

55 Según sea necesario, también puede secarse adicionalmente la resina calentada y curada.

En un caso de este tipo, la temperatura de secado puede ser temperatura ambiente, y, por ejemplo, 10 °C o más, preferiblemente 15 °C o más, y, por ejemplo, 40 °C o menos, preferiblemente 30 °C o menos.

60 El tiempo de secado es de, por ejemplo, 1 minuto o más, preferiblemente 5 minutos o más, y, por ejemplo, 2 horas o menos, preferiblemente 1 hora o menos.

65 La resina curada producida es un producto curado de la composición de resina que tiene excelente estabilidad en almacenamiento y, por tanto, tiene una excelente productividad y también características de formación de película, resistencia al agua y resistencia química excelentes.

Cuando la composición de policarbodiimida se produce usando poliisocianato alifático, la resina curada producida

usando la composición de policarbodiimida también tiene una excelente resistencia a la luz (resistencia a la intemperie).

5 Por tanto, la composición de resina y la resina curada pueden usarse de manera adecuada en diversos campos, por ejemplo, un material de recubrimiento, material adhesivo (adhesivo), material adhesivo sensible a la presión (adhesivo sensible a la presión), tinta, sellante, material de moldeo, espuma y material óptico, y además un modificador de resina que modifica la resina tal como poliéster, poli(ácido láctico), poliamida, poliimida y poli(alcohol vinílico), tratamiento para impresión textil y tratamiento para fibra.

10 Cuando se usa como material de recubrimiento, puede usarse como, por ejemplo, material de recubrimiento para plásticos, material de recubrimiento para exterior de automóviles, material de recubrimiento para interior de automóviles, material de recubrimiento para material eléctrico y electrónico, material de recubrimiento para materiales ópticos (lentes, etc.), material de recubrimiento para materiales de construcción, material de recubrimiento para vidrios, material de recubrimiento para carpintería, material de recubrimiento para películas,
15 material de recubrimiento para tinta, material de recubrimiento (agente de recubrimiento) para cuero artificial y sintético, material de recubrimiento (agente de recubrimiento) para latas, material de recubrimiento para papel y material de recubrimiento para papel térmico.

20 Los ejemplos del material de recubrimiento para plásticos descrito anteriormente incluyen un material de recubrimiento para productos moldeados en el que se usan materiales de plástico (por ejemplo, diversos materiales poliméricos tales como poliolefinas, ABS, policarbonatos, poliamidas, poliésteres y su material compuesto): específicamente, un material de recubrimiento para carcasa (teléfono móvil, teléfono inteligente, ordenador personal, tableta, etc.), para componentes de automóviles (interior de automóviles o faro delantero, etc.), material de recubrimiento para electrodomésticos, materiales robóticos, mobiliario, artículos de papelería, materiales blandos
25 tales como caucho, elastómero y gel, materiales para gafas (lentes, etc.), y lentes ópticas para dispositivos electrónicos (agente de recubrimiento de superficie).

Los ejemplos de los materiales de recubrimiento para exterior de automóviles descritos anteriormente incluyen un material de recubrimiento para coche nuevo (intermedio, base, superior, etc.), para reparación de automóviles
30 (intermedio, base, superior, etc.) y componentes de exterior (llantas de aluminio, parachoques, etc.).

Cuando la composición de resina descrita anteriormente se usa como material de recubrimiento para exterior de automóviles, para el componente principal, pueden usarse la resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo descrita anteriormente y la resina a base de aceite que tiene un grupo carboxilo descrita anteriormente.
35 Preferiblemente, se usa la resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo.

Para la resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo, se usan preferiblemente resina acrílica hidrófila que tiene un grupo carboxilo, resina de poliuretano hidrófila que tiene un grupo carboxilo y resina de poliéster hidrófila que tiene un grupo carboxilo, se usan más preferiblemente resina acrílica hidrófila que tiene un grupo carboxilo y
40 resina de poliéster hidrófila que tiene un grupo carboxilo. Pueden usarse dos o más tipos de la resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo descrita anteriormente.

Para el componente principal, pueden usarse la resina a base de agua que tiene un grupo carboxilo descrita anteriormente y/o la resina a base de aceite que tiene un grupo carboxilo descrita anteriormente en combinación con
45 otra resina (por ejemplo, resina de poliuretano que contiene grupo hidroxilo, resina acrílica que contiene grupo hidroxilo y resina de poliéster que contiene grupo hidroxilo, resina de melamina, etc.).

Cuando la composición de resina descrita anteriormente se usa como material de recubrimiento para exterior de automóviles, el componente principal tiene una concentración de contenido de sólidos de generalmente el 5 % en masa o más, preferiblemente el 20 % en masa o más, más preferiblemente el 30 % en masa o más, y, por ejemplo,
50 el 80 % en masa o menos, preferiblemente el 70 % en masa o menos, más preferiblemente el 60 % en masa o menos.

El componente principal tiene un índice de acidez basado en el contenido de sólidos de, por ejemplo, 5 mg de KOH/g o más, preferiblemente 10 mg de KOH/g o más, y, por ejemplo, 200 mg de KOH/g o menos, preferiblemente
55 100 mg de KOH/g o menos.

Los ejemplos del agente de curado incluyen la composición de policarbodiimida descrita anteriormente, y la composición de policarbodiimida puede usarse en combinación con otro agente de curado (por ejemplo, resina de poliisocianato, resina epoxídica, etc.).
60

Los ejemplos del material de recubrimiento para películas descrito anteriormente incluyen material de recubrimiento para elementos ópticos (película óptica, lámina óptica, etc.), material óptico, fibra, materiales eléctricos y electrónicos, envases de alimentos, películas médicas, envases de productos cosméticos, películas de decoración y
65 películas de liberación.

Los ejemplos del adhesivo incluyen un adhesivo para envasado, dispositivos eléctricos, pantalla líquida (LCD), pantalla de EL orgánica, luces de EL orgánicas, dispositivo de pantalla (papel electrónico y pantalla de plasma, etc.), LED, interior y exterior de automóviles, electrodomésticos, materiales de construcción, láminas traseras de batería solar y diversas baterías (batería de iones de litio, etc.).

Los ejemplos de la resina para tinta descrita anteriormente incluyen un vehículo para diversas tintas (para planchas, rejillas, tinta flexográfica, tinta de huecograbado, tinta de chorro, tinta de impresión textil, etc.).

El uso de la composición de polycarbodiimida no se limita a los descritos anteriormente. Una composición de polycarbodiimida sólida puede usarse como inhibidor de hidrólisis para resina de poliéster y poliamida, poli(ácido láctico), y una composición de polycarbodiimida líquida puede usarse para un inhibidor de hidrólisis para poliéster poliol. La composición de polycarbodiimida también puede convertirse en un material compuesto con poliolefina modificada con ácido, por ejemplo, poliolefina modificada con ácido maleico; convertirse en un material compuesto con emulsión de poliolefina en la que la poliolefina modificada con ácido se dispersa en agua, o como agente de curado de la misma; convertirse en un material compuesto con emulsión acrílica que contiene sitios ácidos, o como agente de curado de la misma; agente de fijación para fibra tal como fibra de carbono y fibra de vidrio; agente de refuerzo para plásticos reforzados con fibra tales como CFRP y FRP, o agente de apresto, o agente de curado.

Ejemplos

Si bien, en lo sucesivo, la presente invención se describe con referencia a ejemplos de producción, ejemplos y ejemplos comparativos, la presente invención no se limita a ninguno de los mismos en modo alguno. Las "partes" y el "%" están basados en masa a menos que se especifique lo contrario. Los valores numéricos específicos en razón de mezclado (razón de contenido), valor de propiedad física y parámetro usados en la siguiente descripción pueden reemplazarse por valores de límite superior (valores numéricos definidos con "o menos" o "inferior a") o valores de límite inferior (valores numéricos definidos con "o más" o "superior a") de valores numéricos correspondientes en razón de mezclado (razón de contenido), valor de propiedad física y parámetro descritos en la "DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES" descrita anteriormente.

<Contenido de grupo oxietileno (% en masa) en la composición de polycarbodiimida>

El contenido de grupo oxietileno en relación con la composición de polycarbodiimida se calculó a partir de la cantidad cargada y la fórmula estructural química.

Ejemplo de producción 1 (producción de pentametenodiisocianato)

Se produjo el 99,9 % en masa de 1,5-pentametenodiisocianato (a continuación en el presente documento puede denominarse PDI) de la misma manera que en el ejemplo 1 de la DESCRIPCIÓN de la publicación de patente internacional WO 2012/121291.

Ejemplo 1

-Producción de composición de polycarbodiimida

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, una tubería de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 100,0 partes en masa de pentametenodiisocianato producido en el ejemplo de producción 1, 34,6 partes en masa de UNIOXM400 (fabricado por NOF Corporation, monometil éter de polietilenglicol, peso molecular de 400) y 9,6 partes en masa de isobutanol a temperatura ambiente. Se llevó a cabo calentamiento hasta 80 °C mientras se introducía nitrógeno a presión normal, y se llevó a cabo agitación durante 6 horas (etapa de formación de uretano).

Luego, se introdujeron 302,8 partes en masa de PMA (acetato de monometil éter de propilenglicol) y 2,0 partes en masa de 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno (MPPO), y se llevó a cabo agitación durante 7 horas mientras se sometía a reflujo (150 °C) para terminar la reacción (etapa de formación de carbodiimida).

Después de la terminación de la reacción, se llevó a cabo enfriamiento hasta 80 °C, y se eliminó por destilación el PMA a presión reducida, produciendo de ese modo una composición de polycarbodiimida. Se extrajo una porción de la composición de polycarbodiimida producida, y se sometió a una medición de viscosidad de tipo E a 25 °C. El resultado fue de 1100 mPa·s. Además, se almacenó una porción de la composición de polycarbodiimida producida a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno, y luego se midió la viscosidad de tipo E a 25 °C. El resultado fue de 2500 mPa·s.

-Preparación de dispersión acuosa de la composición de polycarbodiimida (composición dispersa en agua)

Se colocó la composición de polycarbodiimida en un matraz, se calentó hasta 80 °C y se añadió gradualmente agua destilada de modo que el contenido de sólidos de la resina era del 40 %. Después de agitar durante 5 minutos, se

enfrió hasta temperatura ambiente. De esta manera se produjo la dispersión acuosa de la composición de policarbodiimida. Para la composición de policarbodiimida almacenada a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno, se preparó una dispersión acuosa de la misma manera.

5 -Preparación de disolución de la composición de policarbodiimida (composición en disolución)

Se colocó la composición de policarbodiimida en un matraz, se calentó hasta 80 °C y se añadió gradualmente acetato de butilo de modo que el contenido de sólidos de la resina era del 40 %. Después de agitar durante 5 minutos, se enfrió hasta temperatura ambiente. De esta manera se produjo una disolución de la composición de policarbodiimida. Para la composición de policarbodiimida almacenada a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno, se preparó una dispersión acuosa de la misma manera.

-Preparación de composición de resina a base de agua

15 Se usó la dispersión acuosa de la composición de policarbodiimida producida como agente de curado. Se preparó una composición de resina mezclando 1,5 partes en masa del agente de curado y 98,5 partes en masa de la dispersión de poliuretano (contenido de sólidos del 30 % en masa, equivalente de grupo carboxilo de 3100 g/mol) como componente principal.

20 -Preparación de composición de resina a base de disolvente

Se usó la disolución de la composición de policarbodiimida producida como agente de curado. Se preparó una composición de resina mezclando 1,0 parte en masa del agente de curado, 39,2 partes en masa de resina acrílica (contenido de sólidos del 50 % en masa, equivalente de grupo carboxilo sólido de 2004 g/mol) como componente principal y 59,8 partes en masa de acetato de butilo como disolvente.

Ejemplo 2

30 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 9,6 partes en masa de 2-butanol en lugar de isobutanol.

Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

35 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 3

40 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 11,4 partes en masa de 2-metil-1-butanol en lugar de isobutanol y 306,5 partes en masa de PMA.

Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

45 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 4

50 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 11,4 partes en masa de 2,2-dimetil-1-propanol en lugar de isobutanol y 306,5 partes en masa de PMA.

Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

60 Ejemplo 5

Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 13,5 partes en masa de 3-metoxi-1-butanol en lugar de isobutanol y 310,8 partes en masa de PMA.

65 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

5 Ejemplo 6

Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 16,9 partes en masa de 1-octanol en lugar de isobutanol y 317,8 partes en masa de PMA.

10 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

15 Ejemplo 7

Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 16,9 partes en masa de 2-etil-1-hexanol en lugar de isobutanol y 317,8 partes en masa de PMA.

20 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

25 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 8

30 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 24,2 partes en masa de 1-dodecanol en lugar de isobutanol y 332,9 partes en masa de PMA.

Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

35 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 9

40 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 35,1 partes en masa de 1-octadecanol en lugar de isobutanol y 355,5 partes en masa de PMA.

45 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina. Sin embargo, se solidificó la composición de policarbodiimida almacenada a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno (el sólido era ceroso), y no se produjo una dispersión acuosa.

50 Ejemplo 10

Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 43,2 partes en masa de UNIOXM400, 24,0 partes en masa de isobutanol y 350,6 partes en masa de PMA, y el tiempo de reacción de la etapa de formación de carbodiimida se cambió a 6,5 horas.

55 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

60 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 11

65 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 23,1 partes en masa de UNIOXM400, 6,4 partes en masa de isobutanol y 272,2 partes en masa de PMA,

y el tiempo de reacción de la etapa de formación de carbodiimida se cambió a 8 horas.

Se midió la viscosidad de la composición de polycarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de polycarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 12

Se produjo una composición de polycarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 12,4 partes en masa de UNIOXM400, 13,7 partes en masa de isobutanol y 265,2 partes en masa de PMA.

Se midió la viscosidad de la composición de polycarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de polycarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina. La dispersión acuosa era ligeramente inhomogénea. Después de eso, se preparó una composición de resina de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo de referencia 13

Se produjo una composición de polycarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 74,1 partes en masa de UNIOXM400, 2,3 partes en masa de isobutanol y 369,5 partes en masa de PMA.

Se midió la viscosidad de la composición de polycarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de polycarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 14

Se produjo una composición de polycarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 9,6 partes en masa de terc-butanol en lugar de isobutanol, y el tiempo de reacción de la etapa de formación de uretano se cambió a 12 horas.

Se midió la viscosidad de la composición de polycarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de polycarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 15

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, una tubería de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 100,0 partes en masa de 1,3-xililenodiisocianato, 28,3 partes en masa de UNIOXM400 y 7,9 partes en masa de isobutanol a temperatura ambiente. Mientras se introducía nitrógeno, se calentó la mezcla hasta 80 °C y se agitó durante 2 horas a presión normal (etapa de formación de uretano).

Después de eso, se añadieron 286,2 partes en masa de xileno y 2,0 partes en masa de 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosforina, y se agitó la mezcla durante 3 horas con reflujo (141 °C), terminando la reacción (etapa de formación de carbodiimida).

Después de la terminación de la reacción, se enfrió hasta 80 °C, y se eliminó por destilación el xileno a presión reducida, produciendo de ese modo una composición de polycarbodiimida.

Se midió la viscosidad de la composición de polycarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de polycarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 16

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, una tubería de reflujo y un tubo de

entrada de nitrógeno con 100,0 partes en masa de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 27,5 partes en masa de UNIOXM400 y 7,6 partes en masa de isobutanol a temperatura ambiente. Mientras se introducía nitrógeno, se calentó la mezcla hasta 80 °C y se agitó durante 7 horas a presión normal (etapa de formación de uretano).

5 Después de eso, se añadieron 283,9 partes en masa de PMA y 2,0 partes en masa de 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosforina se añadieron y se agitó la mezcla durante 9 horas con reflujo (150 °C), y se terminó la reacción (etapa de formación de carbodiimida).

10 Después de la terminación de la reacción, se enfrió hasta 80 °C, y se eliminó por destilación el PMA a presión reducida, produciendo de ese modo una composición de policarbodiimida.

Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

15 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 17

20 Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, una tubería de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 100,0 partes en masa de isoforonadiisocianato, 33,0 partes en masa de UNIOXM400 y 8,1 partes en masa de isobutanol a temperatura ambiente. Mientras se introducía nitrógeno, se calentó la mezcla hasta 80 °C a presión normal y se agitó durante 7 horas (etapa de formación de uretano).

25 Después de eso, se añadieron 296,2 partes en masa de PMA y 2,0 partes en masa de 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosforina, y se agitó la mezcla durante 9 horas con reflujo (150 °C), terminando de ese modo la reacción (etapa de formación de carbodiimida).

30 Después de la terminación de la reacción, se enfrió hasta 80 °C, y se eliminó por destilación el PMA a presión reducida, produciendo de ese modo una composición de policarbodiimida.

Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

35 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

Ejemplo 18

40 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 100 partes en masa de hexametilendiisocianato en lugar de pentametilendiisocianato, 31,7 partes en masa de UNIOXM400, 8,8 partes en masa de isobutanol y 295,1 partes en masa de PMA.

45 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina.

50 Ejemplo comparativo 1

Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 4,2 partes en masa de metanol en lugar de isobutanol y 291,5 partes en masa de PMA.

55 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

60 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina. Sin embargo, se solidificó la composición de policarbodiimida almacenada a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno (el sólido era gomoso), y no se produjo ni la dispersión acuosa ni la disolución.

Ejemplo comparativo 2

65 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 9,6 partes en masa de 1-butanol en lugar de isobutanol.

Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

- 5 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina. Sin embargo, se solidificó la composición de policarbodiimida almacenada a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno (el sólido era gomoso), y no se produjo ni la dispersión acuosa ni la disolución.

10 Ejemplo comparativo 3

Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 11,7 partes en masa de 1-metoxi-2-propanol en lugar de isobutanol y 307,1 partes en masa de PMA.

- 15 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

20 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina. Sin embargo, se solidificó la composición de policarbodiimida almacenada a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno (el sólido era gomoso), y no se produjo ni la dispersión acuosa ni la disolución.

Ejemplo comparativo 4

- 25 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 13,0 partes en masa de ciclohexanol en lugar de isobutanol y 309,8 partes en masa de PMA.

Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

30 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina. Sin embargo, se solidificó la composición de policarbodiimida almacenada a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno (el sólido era gomoso), y no se produjo ni la dispersión acuosa ni la disolución.

35 Ejemplo comparativo 5

Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 14,0 partes en masa de alcohol bencílico en lugar de isobutanol y 311,9 partes en masa de PMA.

- 40 Se midió la viscosidad de la composición de policarbodiimida producida de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

45 Se prepararon una dispersión acuosa y una disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, y se preparó una composición de resina. Sin embargo, se solidificó la composición de policarbodiimida almacenada a 25 °C durante 2 meses en una atmósfera de nitrógeno (el sólido era gomoso), y no se produjo ni la dispersión acuosa ni la disolución.

Ejemplo comparativo 6

- 50 Se produjo una composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 16,1 partes en masa de 4-metoxifenol en lugar de isobutanol y 316,2 partes en masa de PMA. Mientras se eliminaba por destilación el PMA a presión reducida, la viscosidad aumentó gradualmente y se solidificó (el sólido era gomoso). Por tanto, no se produjo ni la dispersión acuosa ni la disolución de policarbodiimida.

55 Ejemplo comparativo 7

Se sintetizó una composición de policarbodiimida basándose en el método descrito en el ejemplo de síntesis 83 de la publicación de patente japonesa sin examinar n.º H10-316930.

- 60 Específicamente, se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, una tubería de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 1008 partes en masa de hexametilendiisocianato y 800 partes en masa de UNIOXM400 (fabricado por NOF Corporation, monometil éter de polietilenglicol, peso molecular de 400) a temperatura ambiente. Mientras se introducía nitrógeno, se calentó la mezcla hasta 120 °C a presión normal y se agitó durante 1 hora. Después de eso, se le añadieron 13,5 partes en masa de 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno y se intentó agitar la mezcla bajo un flujo de nitrógeno con calentamiento hasta 185 °C durante 5 horas. Después de
- 65

que transcurrieran 2 horas, se solidificó la disolución de reacción (el sólido era gomoso).

Después de eso, se intentó preparar la dispersión acuosa y la disolución de la composición de policarbodiimida de la misma manera que en el ejemplo 1, pero la composición de policarbodiimida sedimentó, y no se produjo ni la dispersión acuosa ni la disolución.

<Evaluación>

<Prueba de estabilidad>

-Prueba de estabilidad a 40 °C

Se colocó 1,0 parte en masa de la composición de policarbodiimida producida en un frasco roscado de 10 ml y se llevó a cabo soplado de nitrógeno. Después de eso, se cerró el frasco con un tapón de rosca y se almacenó a 40 °C. Se realizó una observación hasta que no hubo fluidez (el frasco se colocó boca abajo, y hasta que no hubo flujo de policarbodiimida). También se sometió a prueba de la misma manera la disolución de la composición de policarbodiimida así preparada.

4 Transcurrió un mes o más hasta que no hubo fluidez.

3 Transcurrieron 2 semanas o más y menos de un mes hasta que no hubo fluidez.

2 Transcurrieron una semana o más y menos de 2 semanas hasta que no hubo fluidez.

1 Transcurrió menos de 1 semana hasta que no hubo fluidez.

<Evaluación>

-Evaluación del recubrimiento

Se aplicó la composición de resina sobre una placa de ensayo convencional (norma JIS-G-3303 SPTE) usando una rasqueta de 250 mil, y después de eso se secó a 80 °C durante 10 minutos y durante 30 minutos, y adicionalmente a temperatura ambiente durante 1 hora, produciendo de ese modo un recubrimiento realizado de la resina curada. Se evaluó el recubrimiento producido de la siguiente manera.

<Características de formación de película>

Se evaluó visualmente el aspecto del recubrimiento (80 °C durante 10 minutos). A continuación se muestran los criterios de evaluación.

Buenas: recubrimiento transparente y liso.

Deficientes: inhomogéneo.

<Resistencia al agua>

Se aplicaron gotas de agua destilada sobre el recubrimiento (80 °C durante 10 minutos), y se comprobaron visualmente los cambios de aspecto del recubrimiento después de dejarlo reposar a 23 °C durante 24 horas. A continuación se muestran los criterios de evaluación.

Buena: sin cambios.

Deficiente: se produjo blanqueamiento.

<Resistencia al disolvente (resistencia química)>

Se sumergió una gasa en metil etil cetona (cuando se usó la composición de resina a base de agua) o en una disolución acuosa al 50 % de etanol (cuando se usó la composición de resina a base de disolvente), y se estrujó la gasa y se frotó sobre el recubrimiento superior (80 °C durante 10 minutos y 30 minutos) con una carga de 50 g, y se contó el tiempo hasta el agrietamiento del recubrimiento. A continuación se muestran los criterios de evaluación.

4: el recubrimiento se agrietó con 300 veces o más

3: el recubrimiento se agrietó con 250 veces o más y menos de 300 veces.

2: el recubrimiento se agrietó con 100 veces o más y menos de 250 veces.

1: el recubrimiento se agrietó con menos de 100 veces.

[Fórmula 1]

Etapas de formación de unidades	N.º	Tipo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
			PD1	PD1	PD1	PD1	PD1	PD1
Formulación de mezclas	Formulación de mezclas	Partes en masa	100	100	100	100	100	100
		Alcohol que contiene oxetano	Ureox M400	Ureox M400	Ureox M400	Ureox M400	Ureox M400	Ureox M400
		Partes en masa	34,5	34,5	34,5	34,5	34,5	34,5
		Tipo	Isobutanol	2-butanol	2-metil-1-butanol	2,2-dimetil-1-propanol	3-metil-1-butanol	1-octanol
		Valor de SP (cal/cm³) (12)	11,11	11,11	10,77	10,55	10,32	10,28
Condiciones de reacción	Condiciones de reacción	Partes en masa	9,6	9,6	11,4	11,4	13,5	18,9
		°C	80	80	80	80	80	80
		Tiempo	5	5	6	5	6	6
		Tipo	PMA	PMA	PMA	PMA	PMA	PMA
		Partes en masa	302,6	302,6	306,5	308,5	310,6	317,8
Formulación de mezclas	Formulación de mezclas	Catalizador	MFPD	MFPD	MFPD	MFPD	MFPD	MFPD
		Partes en masa	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
		°C	150	150	150	150	150	150
		Tiempo	7	7	7	7	7	7
		Razón de equivalentes R _{ox} /NCO/CH	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Análisis	Análisis	Grupos oxetanos/compuestos (% en masa)	22,1	22,1	22,6	22,6	22,6	22,0
		Composición de policarbonámica	1100	1100	1100	1100	1100	1150
		Viscosidad de tipo E (25 °C)	2500	2600	2900	2900	3000	2900
		Desaparición de fluidos	3	3	3	3	3	3
		Composición dispersa en agua preparada inmediatamente después de la síntesis	4	4	4	4	4	4
Evaluación (recubrimiento a 80 °C)	Evaluación (recubrimiento a 80 °C)	Composición dispersa en agua preparada inmediatamente después de la síntesis	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas
		Resistencia química (10 minutos)	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
		Resistencia química (30 minutos)	4	4	4	4	4	4
		Resistencia química (50 minutos)	4	4	4	4	4	4
		Resistencia química (10 minutos)	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas
A base de disolvente	A base de disolvente	Resistencia química (10 minutos)	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
		Resistencia química (30 minutos)	4	4	4	4	4	4
		Resistencia química (50 minutos)	4	4	4	4	4	4
		Resistencia química (10 minutos)	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas
		Resistencia química (30 minutos)	4	4	4	4	4	4
A base de disolvente	A base de disolvente	Resistencia química (50 minutos)	4	4	4	4	4	4
		Resistencia química (10 minutos)	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas
		Resistencia química (30 minutos)	4	4	4	4	4	4
		Resistencia química (50 minutos)	4	4	4	4	4	4
		Resistencia química (10 minutos)	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas

References

Etapas de formación de uretano	N.º	Polioisocianato	Tipo	Ejemplo 7								Ejemplo 8								Ejemplo 9								Ejemplo 10								Ejemplo 11								Ejemplo 12																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
				Alcohol que contiene oxileno								Alcohol que no contiene oxileno								Temperatura de reacción								Disolvente orgánico								Catalizador								Temperatura de reacción								Razón de equivalentes Riso (NCO/OH)								Grupo oxileno/composición (% en masa)								Composición de policarbonatizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de poliacetalizada								Composición de			

[Tabla 3]

Etapas de formación de uretano	N.º	Tipo	Ejemplo de ref. 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Formulación de mezclado	Polisocianato	Pastes en masa	100	100	100	1.3-H6XDI	100	100
		Alcatraz que contiene oxileno	UNIOX M400	UNIOX M400	UNIOX M400	UNIOX M400	UNIOX M400	UNIOX M400
		Pastes en masa	74.1	34.6	28.3	27.6	33.0	31.7
		Alcohol que no contiene oxileno	Isobutanol	Terc-butanol	Isobutanol	Isobutanol	Isobutanol	Isobutanol
		Valor de SP ((Calc.cm ³)(12))	11.11	10.80	11.11	11.11	11.11	11.11
Condiciones de reacción	Temperatura de reacción	Pastes en masa	2.3	9.6	7.9	7.6	8.1	8.8
		°C	80	80	80	80	80	80
		Tiempo de reacción	6	12	2	7	7	6
		Disolvente orgánico	PMA	PMA	Xileno	PMA	PMA	PMA
		Pastes en masa	336.6	302.6	285.2	283.9	285.2	285.1
Etapas de formación de carbodimida	Catalizador	Tiempo	MPPG	MPPG	MPPG	MPPG	MPPG	MPPG
		Pastes en masa	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		°C	150	180	141	150	150	150
		Tiempo de reacción	7	7	3	9	9	7
		Razon de equivalentes R ₁ R ₂ (NCO)/CH ₂	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Analisis	Grupo oxileno/composición (% en masa)	Composición de polycarbodimida	40.4	23.1	20.0	19.6	22.5	21.7
		mPa.s	1300	1150	6800	4200	5100	1000
		Composición de polycarbodimida	2800	4000	21400	9900	10500	2600
		mPa.s	3	2	1	3	3	3
		Composición de polycarbodimida	(Buena) 4 > 1 (Mala)	(Buena) 4 > 1 (Mala)	(Buena) 4 > 1 (Mala)	(Buena) 4 > 1 (Mala)	(Buena) 4 > 1 (Mala)	(Buena) 4 > 1 (Mala)
Estabilidad en almacenamiento	Viscosidad de tipo E (25 °C)	Composición en solución (M40 %)	4	3	2	4	4	4
		Características de formación de película	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas
		Resistencia al agua	Deficiente	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
		Composición dispersa en agua preparada inmediatamente después de la síntesis	4	4	4	3	2	3
		A base de agua	4	4	4	3	3	4
Evaluación (recubrimiento a 80 °C)	Composición dispersa en agua preparada después del almacenamiento a 25 °C durante 2 meses	Composición dispersa en agua preparada después del almacenamiento a 25 °C durante 2 meses	Deficiente	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
		Resistencia química (10 minutos)	4	4	4	3	2	3
		Resistencia química (30 minutos)	4	4	4	3	2	3
		Características de formación de película	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas	Buenas
		A base de disolvente	4	4	4	3	2	3

[Tabla 4]

N.º		Ejemplo comparativo 1										Ejemplo comparativo 2		Ejemplo comparativo 3		Ejemplo comparativo 4		Ejemplo comparativo 5		Ejemplo comparativo 6		Ejemplo comparativo 7	
Ejemplo comparativo 1	PDI	Tipo		Tipo		Tipo		Tipo		Tipo		Tipo		Tipo		Tipo		Tipo		Tipo		Tipo	
		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa		Partes en masa	
Etapa de formación de unidades	UNIOX M400	Alcohol que contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno (calentado) (1:2)		Alcohol que no contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno		Alcohol que no contiene oxetileno	
		13,77		4,2		86		8		11,33		9,6		11,7		13,9		14,0		18,1		12,83	
		°C		°C		°C		°C		°C		°C		°C		°C		°C		°C		°C	
		Tiempo		Tiempo		Tiempo		Tiempo		Tiempo		Tiempo		Tiempo		Tiempo		Tiempo		Tiempo		Tiempo	
Etapa de formación de carbonatada	PMA	Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico		Disolvente orgánico	
		291,5		302,6		307,1		309,8		311,9		314,2		316,5		318,8		321,1		323,4		325,7	
		MPPD		MPPD		MPPD		MPPD		MPPD		MPPD		MPPD		MPPD		MPPD		MPPD		MPPD	
		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0	
Análisis	150	Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción		Temperatura de reacción	
		7		7		7		7		7		7		7		7		7		7		7	
		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))		Razón de equivalentes R ₂ en (NC(OH))	
		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)		Grupo oxetileno/composición (% en masa)	
Estabilidad en almacenamiento	Composición de policarbonatada	Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada	
		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)		Composición en disolución (M40 %)	
		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua		Resistencia al agua	
Evaluación (recubrimiento a 80 °C)	A base de agua	Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada	
		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada	
		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada	
		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada		Composición de policarbonatada	

Aunque las realizaciones ilustrativas de la presente invención se proporcionan en la descripción anterior, sólo tienen propósitos ilustrativos y no deben considerarse de manera restrictiva. La modificación y la variación de la presente invención, que serán obvias para los expertos en la técnica, quedarán cubiertas por las siguientes reivindicaciones.

5

Aplicabilidad industrial

10

La composición de polycarbodiimida, el método para producir una composición de polycarbodiimida, la composición dispersa en agua, la composición en disolución, la composición de resina y la resina curada de la presente invención se usan de manera adecuada en diversos campos tales como un material de recubrimiento, material adhesivo (adhesivo), material adhesivo sensible a la presión (adhesivo sensible a la presión), tinta, sellante, material de moldeo, espuma y material óptico, modificador de resina, tratamiento para impresión textil y tratamiento para fibra.

REIVINDICACIONES

1. Composición de policarbodiimida de

5 un producto de reacción de poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario con alcohol, en la que el alcohol contiene

al menos un alcohol que contiene oxietileno que contiene un grupo oxietileno, y

10 al menos un alcohol que no contiene oxietileno que no contiene ningún grupo oxietileno,

el al menos un alcohol que no contiene oxietileno tiene un parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, y

15 en relación con un mol en total del alcohol,

el contenido de alcohol que contiene oxietileno es del 5 % en mol o más y el 48 % en mol o menos, y el contenido de alcohol que no contiene oxietileno es del 52 % en mol o más y el 95 % en mol o menos.

20 2. Composición de policarbodiimida según la reivindicación 1, en la que

el contenido de grupo oxietileno en relación con la composición de policarbodiimida es del 10 % en masa o más y el 35 % en masa o menos.

25 3. Composición de policarbodiimida según la reivindicación 1, en la que

el alcohol que no contiene oxietileno que tiene el parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos es alcohol primario y/o alcohol secundario.

4. Composición de policarbodiimida según la reivindicación 1, en la que

35 el alcohol que no contiene oxietileno que tiene el parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos es alcohol monohidroxilado con 4 o más y 12 o menos átomos de carbono.

5. Composición de policarbodiimida según la reivindicación 1, en la que

40 el alcohol que no contiene oxietileno que tiene el parámetro de solubilidad de $11,20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en isobutanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 3-metoxi-1-butanol, 1-octanol, 2-etil-1-hexanol y 1-dodecanol.

45 6. Composición de policarbodiimida según la reivindicación 1, en la que

el poliisocianato es un poliisocianato alifático.

7. Composición de policarbodiimida según la reivindicación 1, en la que

50 el poliisocianato es pentametilendiisocianato.

8. Método para producir una composición de policarbodiimida, incluyendo el método las etapas de:

55 una etapa de formación de uretano, en la que el poliisocianato que tiene un grupo isocianato primario y el alcohol se someten a una reacción de formación de uretano, y

60 una etapa de formación de carbodiimida, en la que el producto de reacción en la etapa de formación de uretano se calienta en presencia de un catalizador de formación de carbodiimida para provocar una reacción de formación de carbodiimida,

en el que

el alcohol contiene

65 al menos un alcohol que contiene oxietileno que contiene un grupo oxietileno, y

al menos un alcohol que no contiene oxietileno que no contiene ningún grupo oxietileno,

5 el al menos un alcohol que no contiene oxietileno tiene un parámetro de solubilidad de 11,20 (cal/cm³)^{1/2} o menos, y

en relación con un mol en total del alcohol,

10 el contenido de alcohol que contiene oxietileno es del 5 % en mol o más y el 48 % en mol o menos, y el contenido de alcohol que no contiene oxietileno es del 52 % en mol o más y el 95 % en mol o menos.

9. Método para producir una composición de policarbodiimida según la reivindicación 8, en el que

15 la razón de equivalentes (NCO/OH) del grupo isocianato en el poliisocianato en relación con el grupo hidroxilo en el alcohol es de más de 2 y 10 o menos.

10. Composición dispersa en agua, que es

20 una dispersión acuosa en la que la composición de policarbodiimida según la reivindicación 1 se dispersa en agua con una concentración de contenido de sólidos del 5 % en masa o más y el 90 % en masa o menos.

11. Composición en disolución, que es

25 una disolución en la que la composición de policarbodiimida según la reivindicación 1 se disuelve en un disolvente orgánico con una concentración de contenido de sólidos del 5 % en masa o más y el 90 % en masa o menos.

30 12. Composición de resina que comprende

un componente principal que tiene un grupo carboxilo, y

un agente de curado que contiene la composición de policarbodiimida según la reivindicación 1.

35

13. Resina curada, que es

un producto curado de la composición de resina según la reivindicación 12.