

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 866 248**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2019** **PCT/EP2019/060291**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2019** **WO19206861**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2019** **E 19718390 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **22.11.2023** **EP 3724251**

54 Título: **Poliisocianatos hidrofiliados de manera iónica, contenido en agua**

30 Prioridad:

25.04.2018 EP 18169338

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
28.06.2024

73 Titular/es:

**COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH &
CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

LAAS, HANS-JOSEF

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 866 248 T5

DESCRIPCIÓN

Poliisocianatos hidrofílicos de manera iónica, contenido en agua

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliisocianatos que contienen grupos sulfonato.

Los sistemas de laca acuosos se han establecido firmemente hoy en día para distintos ámbitos de aplicación como alternativas respetuosas con el medio ambiente a los agentes de revestimiento que contienen disolvente. Un papel especial como materia prima para lacas acuosas de alta calidad, lo desempeñan a este respecto los poliisocianatos modificados de manera hidrófila, dado que como componentes de reticulante dispersables en agua permiten la formulación de lacas de poliuretano de dos componentes (2K-PUR).

Un procedimiento muy sencillo para la producción de poliisocianatos que pueden dispersarse en agua es, por ejemplo, la reacción proporcional de poliisocianatos hidrófobos con polieteralcoholes hidrófilos (véase por ejemplo el documento EP-A 0 959 087, página 2, líneas 25 - 46). Sin embargo, los poliisocianatos modificados con poliéter presentan el inconveniente principal de que el contenido en poliéter alto necesario para una capacidad de dispersión suficiente en el caso de un uso como reticulador en lacas de PUR de 2 componentes acuosas confiere a los revestimientos obtenidos una hidrofilia permanente.

Para evitar este inconveniente se ha intentado ya también producir poliisocianatos autodispersables, modificados de manera hidrófila mediante incorporación de grupos iónicos, en particular grupos sulfonato.

El documento DE10 2005 057682 A2 divulga poliisocianatos emulsionables en agua que pueden curarse por radiación, que pueden presentar entre otras cosas grupos de acción hidrófila de manera aniónica. El documento US 2012/101210 A1 divulga agentes de revestimiento acuosos, en los que pueden usarse también poliisocianatos hidrofílicos de manera aniónica.

El documento WO 2009/010469 describe el uso de ácidos sulfónicos aromáticos, que llevan de manera exacta un grupo amino primario o secundario y presentan un patrón de sustitución especial, en combinación con polieteralcoholes monofuncionales para la hidrofiliación de di- o poliisocianatos.

Según la enseñanza del documento WO 2001/88006 pueden obtenerse poliisocianatos hidrofílicos mediante reacción de poliisocianatos discretos con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico (CHES) o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (CAPS), que como agentes reticuladores en sistemas de laca acuosos conducen a revestimientos de alta dureza así como de estabilidad excelente frente a disolventes y productos químicos.

El documento EP 3 045 485 A1 describe el uso de otros ácidos aminopropano-, aminobutano- y/o aminoisobutanosulfónicos sustituidos en el nitrógeno con cicloalifatos como agentes de hidrofiliación para poliisocianatos.

Los ácidos aminosulfónicos mencionados en estas publicaciones se encuentran en general como compuestos zwitteriónicos, que tienen altos puntos de fusión y son insolubles o al menos son muy poco solubles en poliisocianatos y también disolventes orgánicos. Su reacción completa con poliisocianatos requiere por tanto por regla general incluso a altas temperaturas tiempos de reacción muy largos.

En estas condiciones - tiempo de reacción largo y/o alta temperatura - reaccionan los grupos ácido sulfónico en presencia de compuestos que retiran agua, tal como representan los isocianatos, sin embargo reaccionan cada vez más también entre sí para dar anhídridos de ácido sulfónico o con grupos isocianato para dar anhídridos mixtos de ácidos sulfónicos y ácidos carbámicos, los denominados sulfonatos de carbamilo. Estas reacciones secundarias reducen, en los procedimientos descritos anteriormente para la producción de agentes reticuladores de poliisocianato que contienen grupos sulfonato el número de grupos ácido que confieren hidrofilia y reducen con ello la capacidad de emulsión de los productos de reacción.

Para la formulación de lacas de poliuretano de dos componentes acuosas de máxima calidad se requieren por el mercado sin embargo precisamente agentes reticuladores de poliisocianato, que presentan una alta hidrofilia y pueden introducirse fácilmente en la fase acuosa. El objetivo de un procedimiento de producción eficaz debe ser, por tanto, encontrar condiciones de reacción más suaves para la reacción de ácidos aminosulfónicos con poliisocianatos, para suprimir las reacciones secundarias anteriormente descritas en la medida de lo posible.

El objetivo de la presente invención era facilitar un nuevo procedimiento para la producción de poliisocianatos que contienen grupos sulfonato, que requiriera a la temperatura dada tiempos de reacción más cortos que los procedimientos conocidos hasta ahora y debido a ello proporcionara productos que se caracterizaran, en comparación con los poliisocianatos que contienen grupos sulfonato producidos según los procedimientos del estado de la técnica, por una capacidad de dispersión claramente mejorada.

Este objetivo pudo solucionarse ahora usando los procedimientos descritos con más detalle a continuación para producir poliisocianatos que contienen grupos sulfonato. La presente invención se basa en la observación sorprendente de que la reacción de poliisocianatos con ácidos aminosulfónicos y aminoras de neutralización terciarias

para dar poliisocianatos que contienen grupos sulfonato se desarrolla de manera claramente más rápida, cuando los ácidos aminosulfónicos usados contienen un contenido mínimo en agua definido. Esto fue sorprendente, dado que en la química de poliuretano para evitar enturbiamientos mediante la formación de urea debido a la reacción de isocianato/agua se usan en general materias primas a ser posible libre de agua. Para materias primas de laca de poliuretano, cuyo contenido en agua se ha especificado en como máximo 500 ppm, se han establecido en el mercado, por ejemplo, denominaciones tal como "grado de uretano" o "calidad de PU", pretendiéndose y consiguiéndose en la práctica habitualmente incluso contenidos en agua claramente por debajo de 500 ppm. A pesar del uso de ácidos aminosulfónicos que contienen agua, los poliisocianatos hidrófilos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención son, sin embargo, completamente transparentes y están libres de precipitaciones de poliurea y muestran sorprendentemente una capacidad de emulsión notablemente mejorada en sistemas acuosos.

El objeto de la presenta invención es un procedimiento para la producción de poliisocianatos que contienen grupos sulfonato, que comprende una reacción de

A) al menos un componente poliisocianato con

B) al menos un ácido aminosulfónico, que presenta al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido sulfónico, y dado el caso

C) al menos un compuesto orgánico hidrófilo de manera no iónica o hidrófobo, que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, en presencia

D) al menos de una amina terciaria y dado el caso en presencia

E) de otros coadyuvantes y aditivos

caracterizado porque

el ácido aminosulfónico B) presenta un contenido en agua del 0,05 al 1,5 % en peso.

Con el procedimiento según la invención se pueden obtener poliisocianatos que contienen grupos sulfonato para su uso como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano, en particular como agente reticulador para aglutinantes de laca solubles o dispersables en agua o componentes de aglutinante de laca con grupos reactivos frente a grupos isocianato en la producción de revestimientos usando agentes de revestimiento acuosos a base de aglutinantes de este tipo o componentes de aglutinante.

En cuestión se determina el contenido en agua del ácido aminosulfónico B) mediante titulación volumétrica según Karl Fischer según la norma DIN 53715 (elaborada de acuerdo con la norma DIN 51777 parte 1 (edición 1973)). El intervalo de medición de este procedimiento se encuentra en del 0,01 al 99 % en peso. El contenido en agua indicado en % en peso del ácido aminosulfónico B) se refiere a la cantidad total de ácido aminosulfónico B) usado.

Preferentemente significan de acuerdo con la invención las expresiones "que comprende" o "que contiene", "esencialmente que está constituido por" y de manera especialmente preferente "que está constituido por".

Los compuestos de partida A) para el procedimiento de acuerdo con la invención son diisocianatos y/o poliisocianatos discrecionales con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática.

Los diisocianatos A) adecuados son diisocianatos discrecionales, accesibles de distinta manera, por ejemplo mediante fosgenación en la fase líquida o gaseosa o en una ruta libre de fosgeno, tal como por ejemplo mediante disociación de uretano térmica. Los diisocianatos preferentes son aquellos del intervalo de peso molecular de 140 a 400 con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tal como por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetil-pentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o cualquier mezcla de tales diisocianatos.

Los poliisocianatos A) adecuados son poliisocianatos discrecionales, producidos mediante modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo de aquellos del tipo mencionado anteriormente, con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintrona, tal como se describen a modo de ejemplo, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en los documentos DE-A 1 670 666, DE-A 1 954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053 y DE-A 3 928 503 o en los documentos EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299 o mezclas discrecionales de tales poliisocianatos. En la producción de estos poliisocianatos le sigue a la verdadera reacción de modificación por regla general otra etapa de procedimiento para la separación de los diisocianatos monoméricos en exceso que no han reaccionado. Esta separación de monómeros se realiza según procedimientos en sí conocidos preferentemente mediante destilación de capa delgada a vacío o mediante extracción con disolventes

adecuados inertes frente a grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

Preferentemente se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención como componente de partida A) poliisocianatos del tipo mencionado, que presentan un contenido en diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 0,3 % en peso. Los contenidos de monómeros residuales se miden según la norma DIN EN ISO 10283:2007-11 por cromatografía de gases con un patrón interno.

Los poliisocianatos A) especialmente preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son aquellos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera alifática y/o cicloalifática.

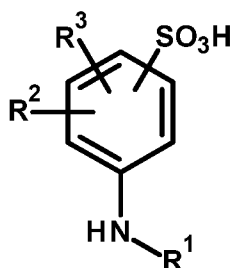
Los poliisocianatos A) muy especialmente preferentes son aquellos a base de PDI, HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano.

Los poliisocianatos A) mencionados anteriormente como adecuados, preferentes, especialmente preferentes y muy especialmente preferentes contienen preferentemente estructuras de isocianurato y presentan una funcionalidad NCO promedio de 2,3 a 5,0, preferentemente de 2,5 a 4,5, así como un contenido de grupos isocianato del 6,0 al 26,0 % en peso, preferentemente del 8,0 al 25,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 10,0 al 24,0 % en peso.

Los compuestos de partida B) para el procedimiento de acuerdo con la invención son compuestos orgánicos discrecionales, que llevan al menos un grupo amino así como al menos un grupo ácido sulfónico y presentan un contenido en agua del 0,05 al 1,5 % en peso, así como mezclas discrecionales de tales compuestos.

Los compuestos con funcionalidad amino adecuados como componente de partida B) son por ejemplo ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos, que pueden llevar hasta tres grupos de ácido sulfónico y presentan hasta tres, preferentemente hasta dos, de manera especialmente preferente exactamente un grupo amino primario o secundario, de manera muy especialmente preferente exactamente un grupo amino primario, estando no sustituidas las posiciones en el anillo aromático en posición orto con respecto al grupo amino.

Preferentemente en este sentido se trata de ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos de fórmula general (I)



(I),

en la que R¹, R² y R³ independientemente entre sí representan restos iguales o distintos y son hidrógeno o restos orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que pueden presentar adicionalmente heteroátomos en la cadena, pudiendo formar R² y R³ también en combinación entre sí juntos un anillo, preferentemente un anillo aromático condensado, con la condición de que al menos uno de los restos R² y R³ no sea igual a hidrógeno.

Los restos alifáticos o aralifáticos R¹, R² y R³ son en la fórmula (I) preferentemente aquellos con 1 a 18 átomos de carbono, tal como por ejemplo un resto metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, *tert*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α,α-dimetilbencilo, benzhidrilo, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxycarboniletilo, 2-etoxycarboniletilo, 2-butoxycarbonilpropilo, 1,2-di(metoxycarbonil)etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, butiltiometilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo.

Los restos cicloalifáticos R¹, R² y R³ son en la fórmula (I) preferentemente aquellos con 5 a 12 átomos de carbono, tal como por ejemplo un resto ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo así como sistemas bicíclicos

saturados o insaturados tal como por ejemplo un resto norbornilo o un resto norbornenilo.

Los restos aromáticos R^1 , R^2 y R^3 son en la fórmula (I) preferentemente aquellos con 6 a 12 átomos de carbono, tal como por ejemplo un resto fenilo, toliilo, xililo, o-naftilo, β -naftilo, 4-difenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, isopropilfenilo, *terc*-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo o etoximetilfenilo.

Si los restos R^2 y R^3 en la fórmula (I) forman juntos un anillo, entonces R^2 y R^3 preferentemente representan una cadena de butil-1,4-ileno o de manera especialmente preferente representan una cadena de 1,3-butadien-1,4-ileno, lo que significa que los ácidos sulfónicos aromáticos en este caso presentan preferentemente una estructura de tetrahidronaftaleno o de manera especialmente preferente una estructura de naftaleno.

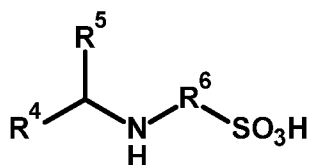
De manera especialmente preferente se trata en el caso del resto R^1 de hidrógeno, un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, *terc*-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo, de manera muy especialmente preferente de hidrógeno.

De manera especialmente preferente se trata en el caso de los restos R^2 y R^3 independientemente entre sí de hidrógeno, un resto metilo, etilo, isopropilo, *terc*-butilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, fenilo o naftilo, de manera muy especialmente preferente de hidrógeno y/o un grupo metilo. A este respecto, preferentemente uno de los restos R^2 y R^3 representa hidrógeno mientras que el otro es distinto a hidrógeno.

El grupo ácido sulfónico en la fórmula (I) se encuentra en el anillo aromático al igual que los sustituyentes R^2 y R^3 en posición para o meta, con respecto a el grupo amino primario o bien secundario, el grupo ácido sulfónico se encuentra a este respecto preferentemente en posición meta.

Los ácidos aminosulfónicos aromáticos adecuados de fórmula general (I) son por ejemplo ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico, ácido 5-aminotolueno-2-sulfónico o ácido 2-aminonaftaleno-4-sulfónico, de manera especialmente preferente de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico.

Otros compuestos de partida B) para el procedimiento de acuerdo con la invención son también ácidos sulfónicos con funcionalidad amino de fórmula general (II)



(II),

en la que R^4 y R^5 independientemente entre sí representan restos iguales o distintos y son hidrógeno o restos orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o aromáticos con 1 a 18 átomos de carbono, que están sustituidos o no sustituidos y/o presentan heteroátomos en la cadena, pudiendo formar R^4 y R^5 también en combinación entre sí y dado el caso con otro átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno anillos cicloalifáticos o heterocíclicos con 3 a 8 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar sustituidos adicionalmente, y R^6 representa un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono.

Preferentemente, en la fórmula general (II), R^4 y R^5 independientemente entre sí representan restos orgánicos saturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos con 1 a 8 átomos de carbono, que pueden formar también en combinación entre sí anillos cicloalifáticos, y R^6 representa un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 4 átomos de carbono.

Los ácidos aminosulfónicos adecuados de fórmula general (II) son por ejemplo ácido 2-aminoetanosulfónico, ácido 3-aminopropano-1-sulfónico, ácido 4-aminobutano-1-sulfónico, ácido 3-aminobutano-1-sulfónico, ácido 3-amino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 4-aminobutano-2-sulfónico, ácido 2-metilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-etilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-propilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-isopropilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-n-butilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-(*terc*-butil)aminoetano-1-sulfónico, ácido 2-pentilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-hexilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-octilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-anilinoetano-1-sulfónico, ácido 2-ciclopropilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-ciclobutilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-ciclopentilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-ciclohexilaminoetano-1-sulfónico, los ácidos 2-(metilciclohexil)aminoetano-1-sulfónicos isoméricos, ácido 2-(2,3-dimetilciclohexil)aminoetano-1-sulfónico, ácido 2-(3,3,5-trimetilciclohexilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-(4-*terc*-butilciclohexil)aminoetano-1-sulfónico, ácido 2-cicloheptilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-ciclooctilaminoetano-1-sulfónico, ácido 2-(2-norbornil)aminoetano-1-sulfónico, ácido 2-(1-adamantil)aminoetano-1-sulfónico, ácido 2-(3,5-dimetil-1-adamantil)aminoetano-1-sulfónico, ácido 3-metilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-etilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-propilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-isopropilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-n-

butilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-(*terc*-butil)aminopropano-1-sulfónico, ácido 3-pentilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-hexilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-octilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-anilino-1-sulfónico, ácido 3-ciclopropil-aminopropano-1-sulfónico, ácido 3-ciclobutilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-ciclopentilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-ciclohexilaminopropano-1-sulfónico, los ácidos 3-(metilciclohexil)aminopropano-1-sulfónicos isoméricos, ácido 3-(2,3-dimetilciclohexil)aminopropano-1-sulfónico, ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-(4-*terc*-butilciclohexil)aminopropano-1-sulfónico, ácido 3-cicloheptilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-ciclooctilaminopropano-1-sulfónico, ácido 3-(2-norbornil)aminopropano-1-sulfónico, ácido 3-(1-adamantil)aminopropano-1-sulfónico, ácido 3-(3,5-dimetil-1-adamantil)aminopropano-1-sulfónico, ácido 3-metilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-etilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-propilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-isopropilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-n-butilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-(*terc*-butil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 3-pentilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-hexilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-octilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-anilino-1-sulfónico, ácido 3-ciclopropilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-ciclobutilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-ciclopentilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-ciclohexilaminobutano-1-sulfónico, los ácidos 3-(metilciclohexil)aminobutano-1-sulfónicos isoméricos, ácido 3-(2,3-dimetilciclohexil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-(4-*terc*-butilciclohexil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 3-cicloheptilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-ciclooctilaminobutano-1-sulfónico, ácido 3-(2-norbornil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 3-(1-adamantil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 3-(3,5-dimetil-1-adamantil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 4-metilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-etilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-propilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-isopropilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-n-butilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-(*terc*-butil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 4-pentilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-hexilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-octilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-anilino-1-sulfónico, ácido 4-ciclopropilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-ciclobutilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-ciclohexilaminobutano-1-sulfónico, los ácidos 4-(metilciclohexil)aminobutano-1-sulfónicos isoméricos, ácido 4-(2,3-dimetilciclohexil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 4-(3,3,5-trimetilciclohexilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-(4-*terc*-butilciclohexil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 4-cicloheptilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-ciclooctilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-(2-norbornil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 4-(1-adamantil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 4-(3,5-dimetil-1-adamantil)aminobutano-1-sulfónico, ácido 3-metilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-etilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-propilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-isopropilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-n-butilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-(*terc*-butil)amino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-pentilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-hexilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-octilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-anilino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-ciclopropilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-ciclobutilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-ciclopentilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-ciclohexilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, los ácidos 3-(metilciclohexil)amino-2-metil-propano-1-sulfónicos isoméricos, ácido 3-(2,3-dimetilciclohexil)amino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-(3,3,5-trimetil-ciclohexilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-(4-*terc*-butilciclohexil)amino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-cicloheptilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-ciclooctilamino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-(2-norbornil)amino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-(1-adamantil)amino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-(3,5-dimetil-1-adamantil)amino-2-metil-propano-1-sulfónico, ácido 3-metilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-etilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-propilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-isopropilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-n-butilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-(*terc*-butil)aminobutano-2-sulfónico, ácido 3-pentilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-hexilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-octilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-anilino-2-sulfónico, ácido 3-ciclopropilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-ciclobutilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-ciclopentilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-ciclohexilaminobutano-2-sulfónico, los ácidos 3-(metilciclohexil)aminobutano-2-sulfónicos isoméricos, ácido 3-(2,3-dimetilciclohexil)aminobutano-2-sulfónico, ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-(4-*terc*-butilciclohexil)aminobutano-2-sulfónico, ácido 3-cicloheptilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-ciclooctilaminobutano-2-sulfónico, ácido 3-(2-norbornil)aminobutano-2-sulfónico, ácido 3-(1-adamantil)amino-2-sulfónico y ácido 3-(3,5-dimetil-1-adamantil)aminobutano-2-sulfónico.

Los ácidos aminosulfónicos B) especialmente preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son aquellos de fórmula general (II), en la que ninguno de los restos R⁴ y R⁵ representa hidrógeno.

Los ácidos aminosulfónicos B) muy especialmente preferentes son ácido 2-isopropilaminoetano-1-sulfónico, ácido 3-isopropilaminopropano-1-sulfónico, ácido 4-isopropilaminobutano-1-sulfónico, ácido 2-ciclohexilamino-etano-1-sulfónico, ácido 3-ciclohexilaminopropano-1-sulfónico y ácido 4-ciclohexilaminobutano-1-sulfónico.

Los ácidos aminosulfónicos B) se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,3 al 25,0 % en peso, de manera especialmente del 0,5 al 15,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1,0 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A) y B).

Es esencial de la invención a este respecto que se usen ácidos aminosulfónicos B) que presenten un contenido en agua del 0,05 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,15 al 0,9 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,2 al 0,6 % en peso.

El agua puede introducirse de cualquier modo en los ácidos aminosulfónicos B), pudiéndose complementar estos modos también de manera recíproca para llegar a la cantidad total deseada de agua. Por ejemplo pueden encontrarse las cantidades mencionadas de agua ya de manera condicionada por la preparación en los ácidos aminosulfónicos B). Para el caso de que los ácidos aminosulfónicos B) contengan de manera condicionada por la preparación más del

1,5 % de agua, puede ajustarse el contenido en agua por ejemplo mediante secado dirigido, por ejemplo a temperatura elevada y/o a vacío, hasta un valor por debajo del intervalo reivindicado de acuerdo con la invención. Además, lógicamente sin embargo es también posible adaptar el contenido en agua de los ácidos aminosulfónicos B) mediante adición directa de cantidades correspondientes de agua.

5 Los compuestos de partida C) para el procedimiento de acuerdo con la invención son compuestos discrecionales hidrófilos de manera no iónica o hidrófobos, que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianatos. Los compuestos C) son distintos de B). En otras palabras, el componente de partida C) comprende al menos un compuesto orgánico hidrófilo no iónico, que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, y/o al menos un compuesto orgánico hidrófobo, que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianatos.

10 Los compuestos hidrófilos de manera no iónica C) adecuados son por ejemplo poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, que presentan en promedio estadístico de 5 a 50 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como son accesibles de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (descrito por ejemplo en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, editorial Chemie, Weinheim pág. 31 - 38). Moléculas iniciadoras de este tipo pueden ser por ejemplo cualquier alcohol mono-
15 o polihidroxilado del intervalo de peso molecular de 32 a 300, tal como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isómeros, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, hidroximetilciclohexano, 3-metil-3-hidroximetiloxetano, alcohol bencílico, fenol, los cresoles isoméricos, octilfenoles, nonilfenoles y naftoles, alcohol furfurílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-
20 propanodiol, los butanodiolos isoméricos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletilideno)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetilolefano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol o 1,3,5-tris(2-hidroxietil)isocianurato.

25 Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son en particular óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden emplearse en cualquier orden o también en mezcla en la reacción de alcoxilación. Polieteralcoholes adecuados son o bien poli(óxido de etileno)polieteralcoholes puros o bien poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos, sus unidades de óxido de alquileo se componen en al menos el 70 % en moles, preferentemente en al menos el 80 % en moles de unidades de óxido de etileno.

30 Poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes C) preferidos son aquellos que se produjeron con el uso de los monoalcoholes mencionados anteriormente del intervalo de peso molecular de 32 a 150 como moléculas iniciadoras. Los polieteralcoholes especialmente preferentes son polietilenglicolmonometileteralcoholes puros, que presentan en promedio estadístico de 5 a 50, de manera muy especialmente preferente de 5 a 25 unidades de óxido de etileno.

35 Los compuestos hidrófilos de manera no iónica C) se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención, en caso de existir, en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferentemente de hasta el 25 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso, con respecto al poliisocianato de partida A).

Los compuestos hidrófobos C) adecuados son por ejemplo alcoholes alifáticos o alcoholes de éster de ácido graso con en cada caso al menos 8 átomos de carbono.

40 Los alcoholes hidrófobos alifáticos adecuados son por ejemplo 1-octanol, 2-etil-1-hexanol, los nonanoles isoméricos, decanoles, undecanoles, dodecanoles, tridecanoles, tetradecanoles, pentadecanoles, hexadecanoles y 3-fenil-2-propenol (alcohol cinámico) así como poli(óxido de alquileo)alcoholes hidrófobos iniciados en estos alcoholes, cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas en al menos el 80 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol, de manera especialmente preferente exclusivamente por unidades de óxido de propileno.

45 Los alcoholes de éster de ácido graso C) adecuados son por ejemplo productos de esterificación de ácidos grasos con funcionalidad hidroxil, tal como por ejemplo ácido hidroxiaacético, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido hidroxibutírico, ácido 2-hidroxisuccínico (ácido málico), ácido 2,3-dihidroxisuccínico (ácido tartárico), ácido 2-hidroxil-1,2,3-propanotricarboxílico (ácido cítrico), ácido hidroxisteárico, ácido ricinoleico, ácido salicílico y ácido mandélico, con alcoholes, tal como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol o n-dodecanol, en los que la suma de los átomos de carbono de ácido graso y alcohol de esterificación asciende a al menos 8.

50 Los compuestos hidrófobos C) se usan, en caso de existir, en el procedimiento de acuerdo con la invención en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferentemente de hasta el 20 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 10 % en peso, con respecto al poliisocianato de partida A).

55 La reacción del componente poliisocianato A) con los ácidos aminosulfónicos B) y dado el caso otros compuestos C) hidrófilos de manera no iónica o hidrófobos se realiza en el procedimiento de acuerdo con la invención en presencia al menos de una amina terciaria D), que sirve para la neutralización de los grupos de ácido sulfónico del componente de partida B).

Las aminas terciarias D) adecuadas son por ejemplo monoaminas terciarias, tales como, por ejemplo, trimetilamina,

5 trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N-dimetiletetilamina, N,N-dimetilpropilamina, N,N-dimetilisopropilamina, N,N-dimetilbutilamina, N,N-dimetilisobutilamina, N,N-dimetiloctilamina, N,N-dimetil-2-etilhexilamina, N,N-dimetillautilamina, N,N-dietilmetilamina, N,N-dietilpropilamina, N,N-dietilbutilamina, N,N-dietilhexilamina, N,N-dietiloctilamina, N,N-dietil-2-etilhexilamina, N,N-dietillautilamina, N,N-diisopropilmetilamina, N,N-diisopropiletilamina, N,N-diisopropilbutilamina, N,N-diisopropil-2-etilhexilamina, N,N-dioctilmetilamina, N,N-dimetilalilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dietilbencilamina, N,N-dibencilmetilamina, tribencilamina, N,N-dimetil-4-metilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilciclohexilamina, N,N-diciclohexilmetilamina, N,N-diciclohexiletilamina, triciclohexilamina, N-metilpirrolidina, N-etilpirrolidina, N-propilpirrolidina, N-butilpirrolidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-propilpiperidina, N-butilpiperidina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-propilmorfolina, N-butilmorfolina, N-sec-butilmorfolina, N-*terc*-butilmorfolina, N-isobutilmorfolina y quinuclidina o diaminas terciarias, tales como, por ejemplo, 1,3-bis-(dimetilamino)-propano, 1,4-bis-(dimetil-amino)-butano y N,N'-dimetilpiperazina, o mezclas discrecionales de tales aminas terciarias.

Aminas terciarias D) adecuadas, sin embargo menos preferentes son además también aquellas que portan grupos reactivos frente a isocianatos, por ejemplo alcanolaminas, tales como, por ejemplo, dimetiletanolamina, metildietanolamina o trietanolamina.

15 Aminas terciarias D) preferentes son N,N-dimetilbutilamina, N,N-dimetil-2-etilhexilamina, N,N-dietilmetilamina, N,N-diisopropiletilamina, N,N-diisopropil-2-etilhexilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-diciclohexilmetilamina, N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-isobutilmorfolinas o sus mezclas.

20 Se prefieren especialmente N,N-dimetilbutilamina, N,N-dietilmetilamina, N,N-diisopropiletilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilpiperidina, N-etilmorfolina o sus mezclas.

Las aminas de neutralización D) mencionadas se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención en tales cantidades que se corresponden con una relación en equivalentes de grupos amino terciarios con respecto a grupos ácido sulfónico del componente B) de 0,2 a 2,0, preferentemente de 0,5 a 1,5, de manera especialmente preferente de 0,95 a 1,05.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse dado el caso otros coadyuvantes y aditivos E), tal como por ejemplo antioxidantes y/o catalizadores.

Los antioxidantes E) adecuados son por ejemplo los compuestos de acción antioxidante en sí conocidos por la química de plásticos, tal como por ejemplo preferentemente fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos di- o trisustituídos.

30 Los fenoles estéricamente impedidos E) adecuados son por ejemplo 2,6-di-*terc*-butilfenol, 2,4-dimetil-6-*terc*-butilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, bis(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenilo)propionato de trietilenglicol, 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo)propionato de octadecilo, tetrakis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenil)propionato) de pentaeritritol, ésteres de ácido 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes C7 a C9 alifáticos ramificados, tal como, por ejemplo, 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de isoheptilo, 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de isoocitilo o 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de isoocitilo, 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de isotridecilo, bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietilo, N,N'-hexameten-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionamida, hidrazida de ácido 1,2-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propiónico, benzoato de 2,4-di-*terc*-butilfenil-4'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butilo, ésteres del ácido (3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)metiltioacético con alcoholes C10 a C14 alifáticos ramificados, 2,2'-tio-bis(4-metil-6-*terc*-butilfenol), 2-metil-4,6-bis(octiltiometil)fenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)benzeno, tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)socianurato y 2,5-di-*terc*-amilhidroquinona, que se usan dado el caso en combinación con 3,3'-tiodipropionato de didodecilo o 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo.

40 Los fosfitos E) adecuados son por ejemplo fosfitos di- o preferentemente trisustituídos, tal como por ejemplo fosfito de dibutilo y fosfito de dibencilo, fosfito de trietilo y fosfito de tributilo. Preferentemente, en el caso de los antioxidantes E) del tipo fosfito se trata, sin embargo, de fosfitos trisustituídos, en los que al menos uno de los sustituyentes representa un resto aromático dado el caso sustituido con 6 a 18 átomos de carbono o un resto alifático lineal o ramificado con 9 a 18 átomos de carbono, por ejemplo de fosfitos de arilo, tal como por ejemplo fosfito de trifenilo, fosfito de tris(2,4-di-*terc*-butilfenilo) o fosfito de tris(nonilfenilo), fosfitos de alquil-arilo, tal como por ejemplo fosfito de difenil-isoocitilo, fosfito de difenil-isodecilo, fosfito de diisodecilo-fenilo, fosfito de diisooctilfenilo, fosfito de fenil-neopentilglicol o fosfito de 2,4,6-tri-*terc*-butilfenil-(2-butil-2-etil-1,3-propanodiol), fosfitos de alquilo, tal como por ejemplo fosfito de trisodecilo, fosfito de trilaurilo o fosfito de tris(tridecilo), o difosfitos sustituidos de manera aromática o bien alifática, tal como por ejemplo difosfito de diisodecil-pentaeritritol, difosfito de diestearil-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-*terc*-butilfenil)pentaeritritol o difosfito de tetrafenil-dipropilenglicol.

55 Los antioxidantes E) preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son fenoles estéricamente impedidos, que contienen estructuras de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, así como fosfitos trisustituídos, que llevan al menos un sustituyente alifático lineal o ramificado con 10 a 16 átomos de carbono o un resto fenilo. Los antioxidantes D) especialmente preferentes son 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, ésteres de ácido 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes C7 a C9 alifáticos ramificados, 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, fosfito de trisodecilo, fosfito de fenildiisodecilo y/o fosfito de difenilisodecilo.

Los antioxidantes E) muy especialmente preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol y ésteres del ácido 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes C7 a C9 alifáticos ramificados.

- 5 En el caso de que existan, los antioxidantes E) se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención tanto de manera individual como también en combinaciones discrecionales entre sí en cantidades del 0,001 al 3,0 % en peso, preferentemente del 0,002 al 2,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,005 al 1,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,01 al 0,5 % en peso, calculada como cantidad total de antioxidantes usados, con respecto a la cantidad de poliisocianato de partida A).

- 10 Los antioxidantes E) pueden añadirse a este respecto en la cantidad anteriormente indicada a uno o varios de los asociados de reacción, al componente poliisocianato A), al ácido aminosulfónico B), a los compuestos hidrófilos de manera no iónica o hidrófobos C) dado el caso que van a usarse conjuntamente y/o a la amina terciaria D) ya antes del inicio de la verdadera reacción. Pueden añadirse sin embargo también en cualquier momento discrecional durante la dosificación de los asociados de reacción o también a continuación de esto, preferentemente al inicio de la dosificación, a la mezcla de reacción.

- 15 En el caso de que existan, se añade el antioxidante E) preferentemente antes del inicio de la reacción al componente poliisocianato A).

- 20 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar entre sí los componentes de partida A), B) y dado el caso C) en presencia de una amina terciaria D) y dado el caso en presencia de otros coadyuvantes y aditivos E) a temperaturas de 40 a 150 °C, preferentemente de 50 a 130 °C, de manera especialmente preferente de 70 a 110 °C, manteniendo una relación en equivalentes de grupos NCO con respecto a grupos reactivos frente a grupos NCO de 2:1 a 400:1, preferentemente de 4:1 a 250:1, preferentemente hasta la obtención del contenido en NCO calculado de manera teórica, pudiéndose seguir el desarrollo de la reacción mediante por ejemplo determinación volumétrica del contenido en NCO. La determinación del contenido de NCO se lleva a cabo volumétricamente según la norma DIN EN ISO 11909:2007-05.

- 25 La presencia de la amina terciaria D) cataliza la reacción de los componentes A), B) y dado el caso C) por regla general de manera suficientemente rápida, sin embargo pueden usarse de manera conjunta para la aceleración de la reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención dado el caso catalizadores habituales conocidos por la química de poliuretano como otros coadyuvantes y aditivos E), por ejemplo otras aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilen-piperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro (III), tri(etilacetato) de aluminio, cloruro de zinc, n-octanoato de cinc(II), 2-etil-1-hexanoato de cinc(II), 2-etilcaproato de cinc(II), estearato de cinc(II), naftenato de cinc(II), acetilacetato de cinc(II), n-octanoato de estaño(II), 2-etil-1-hexanoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), laurato de estaño(II), palmitato de estaño(II), óxido de dibutilestano(IV), dicloruro de dibutilestano(IV), diacetato de dibutilestano(IV), dimaleato de dibutilestano(IV), dilaurato de dibutilestano(IV), diacetato de dioctilestano(IV), glicolato de molibdeno o mezclas discrecionales de tales catalizadores.

Estos catalizadores E) se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención, en caso de existir, en una cantidad del 0,001 al 2 % en peso, preferentemente del 0,005 al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los asociados de reacción.

- 40 Otra forma de realización preferente es un procedimiento para la producción de poliisocianatos que contienen grupos sulfonato, que comprende una reacción de

A) al menos un componente poliisocianato con

B) al menos un ácido aminosulfónico, que presenta al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido sulfónico, y dado el caso

- 45 C) al menos un compuesto orgánico hidrófilo de manera no iónica, que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, y/o al menos un compuesto orgánico hidrófobo, que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, en presencia

D) al menos de una amina terciaria y dado el caso en presencia

E) de otros coadyuvantes y aditivos

caracterizado porque

- 50 el ácido aminosulfónico B) presenta un contenido en agua del 0,05 al 1,5 % en peso.

El contenido en agua de los componentes de partida C), D) y E) es de importancia subordinada para el procedimiento de acuerdo con la invención. Éste se encuentra, tal como es habitual para materias primas con "calidad de PU", por regla general por debajo de 500 ppm. Es relevante de la invención que los ácidos aminosulfónicos B) usados presenten un contenido en agua en el intervalo mencionado anteriormente. El contenido total de agua en la mezcla de reacción

que comprende los componentes de partida A), B), D), dado el caso C) y dado el caso E) se encuentra en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente en menos del 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,2 % en peso, de muy manera especialmente preferente en menos del 0,1 % en peso. La mezcla de reacción anterior está constituida preferentemente por los componentes de partida A), B), D), dado el caso C) y dado el caso E) y presenta un contenido total de agua inferior al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 0,2 % en peso, de muy manera especialmente preferente en menos del 0,1 % en peso.

Una forma de realización especialmente preferente es un procedimiento para la producción de poliisocianatos que contienen grupos sulfonato, que comprende una reacción de

A) al menos un componente poliisocianato con

B) al menos un ácido aminosulfónico, que presenta al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido sulfónico, y dado el caso

C) al menos un compuesto orgánico hidrófilo de manera no iónica, que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, y/o al menos un compuesto orgánico hidrófobo, que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, en presencia

D) al menos de una amina terciaria y dado el caso en presencia

E) de otros coadyuvantes y aditivos

caracterizado porque

el ácido aminosulfónico B) presenta un contenido en agua del 0,05 al 1,5 % en peso y los componentes A), C), D) y E) en cada caso presentan un contenido en agua por debajo de 500 ppm en peso, en cada caso con respecto a la respectiva cantidad total del componente usado. Tal como en todas las otras formas de realización mencionadas es también en este sentido muy especialmente preferente que el contenido total de agua en la mezcla de reacción que comprende los componentes de partida A), B), D), dado el caso C) y dado el caso E) ascienda a menos del 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,2 % en peso, de manera muy especialmente preferente en menos del 0,1 % en peso. La mezcla de reacción anterior está constituida preferentemente por los componentes de partida A), B), D), dado el caso C) y dado el caso E) y presenta un contenido total de agua inferior al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 0,2 % en peso, de muy manera especialmente preferente en menos del 0,1 % en peso.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente sin agente disolvente. Dado el caso pueden usarse de manera conjunta no obstante también disolventes adecuados, inertes frente a los grupos reactivos de los componentes de partida, en particular frente a grupos isocianato. Los disolventes adecuados son por ejemplo los agentes disolventes de laca habituales en sí conocidos, tales como por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil o -etil éter, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, espíritu de petróleo, compuestos aromáticos de mayor sustitución, tales como por ejemplo, los que están disponibles comercialmente con las denominaciones Solventnafta, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (empresa alemana EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia, DE) y Shellsol® (empresa alemana Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), ésteres de ácido carbónico, tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas, tal como β -propiolactona, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y ϵ -metilcaprolactona, pero también agentes disolventes tales como diacetato de propilenglicol, éter dimetilico de dietilenglicol, éter dimetilico de dipropilenglicol, acetato de butilglicol, acetato de butildiglicol, 1,3-dioxolano, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o cualesquiera mezclas de este tipo de agentes disolventes.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, debido al uso de ácidos aminosulfónicos con contenidos en agua en el intervalo de concentración indicado anteriormente del 0,05 al 1,5 % en peso, transcurre la reacción de los asociados de reacción a la temperatura de reacción dada de manera claramente más rápida que en mezclas de reacción análogas, en las que se usan ácidos aminosulfónicos con contenidos en agua inferiores al 0,05 o más del 1,5 % en peso. Se obtienen a este respecto como productos de procedimiento poliisocianatos que contienen grupos sulfonato, que pueden transformarse fácilmente, sin uso de altas fuerzas de cizallamiento mediante simple introducción con agitación en agua en dispersiones estables frente a la sedimentación. Éstas se caracterizan en comparación directa con las dispersiones de poliisocianatos que contienen grupos sulfonato estructurados de manera análoga, que se prepararon usando ácidos aminosulfónicos con contenido en agua más bajo o más alto, por tamaño de partícula promedio más bajo, lo que conduce, en el caso del uso como componente reticulador en sistemas de laca acuosos, a revestimientos de transparencia más alta y brillo más alto.

En el caso de la reacción de poliisocianatos con ácidos aminosulfónicos con contenidos en agua de más del 1,5 % en peso no es posible además muy frecuentemente obtener productos transparentes claros. Debido a la formación de urea creciente se producen mezclas de poliisocianato turbias, muy grumosas, que no son adecuadas como componentes de agente reticulador para agentes de revestimiento acuosos.

Dado el caso pueden añadirse a los poliisocianatos obtenidos que contienen grupos sulfonato antes de la emulsión

cualquier otro poliisocianato no hidrofiliado, por ejemplo aquellos del tipo mencionado como poliisocianatos de partida A) adecuados, de manera que se obtienen mezclas de poliisocianato que representan igualmente mezclas de poliisocianato obtenido, dado que estas se componen en general de mezclas de

(i) poliisocianatos modificados de manera hidrófila con grupos sulfonato de acuerdo con la invención y

5 (ii) poliisocianatos no modificados del tipo mencionado a modo de ejemplo.

En mezclas de este tipo, los poliisocianatos que contienen grupos sulfonato obtenidos adoptan la función de un emulsionante para el porcentaje añadido posteriormente de poliisocianatos no hidrófilos.

Las mezclas de poliisocianato obtenidas de acuerdo con la invención representan materiales de partida valiosos para la producción de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

10 Para ello se emplean las mezclas de poliisocianato preferentemente en forma de emulsiones acuosas, que pueden hacerse reaccionar en combinación con compuestos de polihidroxilo dispersados en agua en el sentido de sistemas acuosos de dos componentes.

De manera especialmente preferente, las mezclas de poliisocianato que contienen grupos sulfonato obtenidas se usan como agentes reticuladores para aglutinantes de laca disueltos o dispersados en agua o componentes de aglutinante de laca con grupos reactivos frente a grupos isocianato, en particular grupos hidroxilo alcohólicos, en la producción de revestimientos con el uso de agentes de revestimiento acuosos a base de aglutinantes de aglutinantes o bien componentes de aglutinante de este tipo. La unión del reticulante, dado el caso en forma emulsionada, con los aglutinantes o componentes de aglutinante puede tener lugar en este sentido mediante simple agitación antes del procesamiento de los agentes de revestimiento según cualquier método o también con el uso de pistolas de pulverización de dos componentes.

En este contexto, se mencionan como aglutinantes de laca o componentes de aglutinante de laca a modo de ejemplo: poliacrilatos disueltos o dispersados en agua, que presentan grupos hidroxilo, en particular aquellos del intervalo de peso molecular de 1.000 a 20.000, que representan con poliisocianatos orgánicos como agentes reticuladores aglutinantes de dos componentes valiosos o resinas de poliéster dispersadas en agua, dado el caso modificadas con uretano, que presentan grupos hidroxilo del tipo conocido por la química de resina de poliéster y resina alquídica. En principio son adecuados como asociados de reacción para las mezclas de poliisocianato obtenidas todos los aglutinantes disueltos o dispersados en agua, que presentan grupos reactivos frente a isocianatos. Entre estos figuran por ejemplo también poliuretanos o poliureas dispersados en agua, que pueden reticularse con poliisocianatos debido a los átomos de hidrógeno activos presentes en los grupos uretano o urea.

30 Se puede obtener un agente de recubrimiento que contiene al menos un poliisocianato que contiene grupos sulfonato.

En el caso del uso como componente de agente reticulador para aglutinantes de laca acuosos se emplean las mezclas de poliisocianato obtenidas que contienen grupos sulfonato de acuerdo con la invención en general en cantidades tales que corresponden a una relación de equivalentes de grupos NCO con respecto a grupos reactivos frente a grupos NCO, en particular grupos hidroxilo alcohólicos, de 0,5:1 a 2:1.

35 Dado el caso, las mezclas de poliisocianato obtenidas pueden añadirse en cantidades secundarias también a los aglutinantes de laca acuosos no funcionales para conseguir propiedades muy especiales, por ejemplo como aditivo para mejorar la adherencia.

40 Naturalmente, las mezclas de poliisocianato obtenidas pueden emplearse también en forma bloqueada con agentes de bloqueo en sí conocidos por la química del poliuretano en combinación con los aglutinantes de laca acuosos mencionados anteriormente o componentes de aglutinante de laca en el sentido de sistemas de secado al horno de PUR de un componente acuosos. Agentes de bloqueo adecuados son por ejemplo, éster dietílico de ácido malónico, éster acetoacético, acetoxima, butanoxima, ϵ -caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol o cualquier mezcla de estos agentes de bloqueo.

45 Como sustratos para los revestimientos acuosos formulados con ayuda de las mezclas de poliisocianato que contienen grupos sulfonato obtenidos se tienen en cuenta cualquier sustrato, tales como por ejemplo, metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, materiales plásticos duros y flexibles, materiales textiles, cuero y papel, que pueden proveerse antes del revestimiento, dado el caso, también de imprimaciones habituales.

50 En general, los agentes de revestimiento acuosos formulados con las mezclas de poliisocianato obtenidas, en los cuales pueden incorporarse dado el caso los agentes auxiliares y aditivos habituales en el sector de la laca, como por ejemplo agentes de expansión, pigmentos de color, cargas, agentes de mateado o emulsionantes, tienen ya con el secado a temperatura ambiente buenas propiedades técnicas de laca.

Naturalmente pueden secarse sin embargo también en condiciones forzadas a temperatura elevada o mediante secado al horno a temperaturas de hasta 260 °C.

Se puede obtener un sustrato revestido con un agente de revestimiento que, opcionalmente, ha sido curado bajo la

influencia del calor.

Debido a su excelente capacidad de emulsión en agua, que permite una distribución homogénea, especialmente finamente dividida, en aglutinantes de laca acuosos, el uso de las mezclas de poliisocianato obtenidas como componente de agente reticulador para lacas de poliuretano acuosas lleva a revestimientos con excelentes propiedades ópticas, en particular alto brillo superficial, nivelación y alta transparencia.

Además del uso preferente como componentes de agente reticulador para lacas de PUR de 2 componentes, las mezclas de poliisocianato que contienen grupos sulfonato obtenidos son adecuadas de manera excelente como agente reticulador para adhesivos de dispersión acuosos, revestimientos de cuero y material textil o pastas de impresión textiles, como coadyuvantes de papel libres de AOX o también como aditivos para materiales de construcción minerales, por ejemplo masas de cemento o mortero.

Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración de la presente invención, sin embargo no deben entenderse de ningún modo como limitación del alcance de protección.

Ejemplos

Todos los datos de porcentaje se refieren, a menos que se indique lo contrario, al peso.

La determinación de los contenidos de NCO se llevó a cabo volumétricamente según la norma DIN EN ISO 11909:2007-05.

Todas las mediciones de viscosidad se produjeron con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (DE) según la norma DIN EN ISO 3219:1994-10 con una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹.

Los contenidos de monómeros residuales se midieron según la norma DIN EN ISO 10283:2007-11 por cromatografía de gases con un patrón interno.

Los contenidos en agua se determinaron mediante titulación volumétrica según Karl Fischer según la norma DIN 53715 (elaborada de acuerdo con la norma DIN 51777 parte 1 (edición 1973)) usando un dispositivo automático de titulación Titrand 841 de la empresa Methrom. El intervalo de medición de este procedimiento se encuentra en del 0,01 al 99 % en peso.

Como medida de la capacidad de emulsión de los poliisocianatos hidrófilos sirven los tamaños de partícula promedio (MTG) de emulsiones acuosas al 25 %. Para ello se mezclaron en cada caso 25 g de la mezcla de poliisocianato obtenida en un matraz Erlenmeyer con 75 g de agua desionizada, de manera correspondiente a un contenido en sólidos de en cada caso el 25 % en peso, y a continuación se agitó en cada caso durante 1 min con ayuda de un agitador magnético con 900 r/min. A continuación se determinaron los tamaños de partícula promedio [nm] de las emulsiones acuosas obtenidas de esta manera con un Zetasizer, tipo DTS 5100, de la empresa Malvern Instruments GmbH (DE). Cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula promedio, más fina es la distribución de un agente reticulador en la fase acuosa (aglutinante de laca) y más claras y brillantes son las películas de laca obtenidas.

La medición del índice colorimétrico Hazen tuvo lugar por espectrofotometría según la norma DIN EN ISO 6271-2:2005-03 con un espectrofotómetro LICO 400 de la empresa Lange, DE.

Compuestos de partida

Poliisocianatos A)

Poliisocianato de partida A1)

HDI-poliisocianato que contiene grupos isocianurato, preparado mediante trimerización catalítica de HDI de acuerdo con el ejemplo 11 del documento EP-A 330 966, con la modificación de que la reacción se detuvo con un contenido en NCO de la mezcla bruta del 40 % mediante adición de fosfato de dibutilo. A continuación se separó el HDI que no había reaccionado mediante destilación de capa fina a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,2 mbar.

Contenido de NCO:	21,7 %
Funcionalidad NCO:	3,4
HDI monomérico:	0,1 %
Viscosidad (23 °C):	3080 mPas
Índice colorimétrico (Hazen):	18

Poliisocianato de partida A2)

IPDI-poliisocianato que contiene grupos isocianurato, preparado mediante trimerización catalítica de IPDI según el ejemplo 2 del documento EP-A-0 003 765. La reacción se desactivó con un contenido en NCO de la mezcla bruta del 30,1 % mediante adición de una cantidad equimolar de fosfato de dibutilo, con respecto a la cantidad de catalizador usada, y agitación posterior durante 30 minutos a 80 °C. A continuación se separó el IPDI que no había reaccionado

mediante destilación de capa fina a una temperatura de 170 °C y una presión de 0,3 mbar y la resina sólida obtenida con acetato de butilo se diluyó hasta un contenido en sólidos del 70 %.

Contenido de NCO:	11,9 %
Funcionalidad NCO:	3,3
IPDI monomérico:	0,28 %
Viscosidad (23 °C):	620 mPas
Índice colorimétrico (Hazen):	14

Poliisocianato de partida A3)

- 5 PDI-poliisocianato que contiene grupos isocianurato, preparado mediante trimerización catalítica de PDI según el procedimiento descrito en el documento WO 2016/146579 para el componente poliisocianato A2). La reacción se desactivó con un contenido en NCO de la mezcla bruta del 36,7 % mediante adición de una cantidad equimolar de fosfato de dibutilo, con respecto a la cantidad de catalizador usada, y agitación posterior durante 30 minutos a 80 °C. A continuación se separó el PDI que no había reaccionado mediante destilación de capa fina a una temperatura de 140 °C y una presión de 0,5 mbar.

Contenido de NCO:	21,8 %
Funcionalidad NCO:	3,5
PDI monomérico:	0,09 %
Viscosidad (23 °C):	9850 mPas
Índice colorimétrico (Hazen):	34

10 Ácidos aminosulfónicos B)

Como ácidos aminosulfónicos se usaron ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Múnich, DE), contenido en agua de la forma de suministro: 1,7 %, y ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico (Santa Cruz Biotechnology, Inc., Heidelberg, DE), contenido en agua de la forma de suministro: 4,5 %.

- 15 Partiendo de estas formas de suministro se ajustaron distintos contenidos en agua en cada caso mediante secado a vacío (100 °C / aprox. 0,5 mbar) durante tiempos de 30 min hasta 12 h. Los contenidos en agua de los ácidos aminosulfónicos usados en los ejemplos están indicados allí en cada caso a continuación.

Compuesto orgánico hidrófilo de manera no iónica C)

Metoxipoliethylenglicol MPEG 500 (Ineos Oxide, Colonia, DE), contenido en agua del 0,02 %.

Amina terciaria D)

- 20 Como amina terciaria se usa en todos los ejemplos N,N-dimetilciclohexilamina (Merck Chemicals GmbH, Darmstadt, DE) con un contenido en agua del 0,03 %.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

- 25 Se agitaron 968,5 g (5,01 val) del poliisocianato de partida A1) que contiene grupos isocianurato junto con 20,0 g (0,09 val) de ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (CAPS), contenido en agua del 0,03 %, 11,5 g (0,09 mol) de dimetilciclohexilamina y 0,05 g (50 ppm) de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol bajo nitrógeno seco a 100 °C hasta que tras 5:30 horas se encontraba una mezcla de poliisocianato que contiene grupos sulfonato en gran parte transparente. Tras enfriamiento hasta temperatura ambiente y filtración a través de una capa de filtro T 5500 (empresa Seitz) se determinaron los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO:	20,6 %
Funcionalidad NCO:	3,3
Viscosidad (23 °C):	6400 mPas
Índice colorimétrico (Hazen):	22
Capacidad de emulsión (MTG):	731 nm

30 Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

El ensayo del ejemplo 1 se repitió usando CAPS con un contenido en agua del 0,15 %. Tras un tiempo de reacción de 4:15 horas se obtuvo una mezcla de poliisocianato transparente, que contiene grupos sulfonato, que presenta tras la filtración los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO:	20,7 %
Funcionalidad NCO:	3,3
Viscosidad (23 °C):	6440 mPas
Índice colorimétrico (Hazen):	19
Capacidad de emulsión (MTG):	329 nm

La comparación de los ejemplos 1 (no de acuerdo con la invención) y 2 (de acuerdo con la invención) muestra que la reacción con el uso de acuerdo con la invención del ácido aminosulfónico con contenido en agua más alto discurre de manera claramente más rápida y se obtiene a este respecto un poliisocianato hidrófilo, que presenta con datos característicos similares una capacidad de emulsión claramente mejor.

5 **Ejemplo 3 a 15** (de acuerdo con la invención y comparación)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 y 2 se hicieron reaccionar distintos poliisocianatos A) usando ácidos aminosulfónicos B) con distintos contenidos en agua. La siguiente tabla 1 muestra la composición de las mezclas de reacción en partes en peso así como los datos característicos de los productos obtenidos.

Tabla 1

Ejemplo	3 Comparación	4	5	6	7	8	9 Comparación
Polisocianato de partida A1)	957,3 [partes en peso]	957,3	957,3	957,3	957,3	957,3	957,3
Polisocianato de partida A2)	- [partes en peso]	-	-	-	-	-	-
Polisocianato de partida A3)	- [partes en peso]	-	-	-	-	-	-
CAPS	27,1 [partes en peso]	27,1	27,1	27,1	27,1	27,1	27,1
CABS	- [partes en peso]	-	-	-	-	-	-
Contenido en agua de ácido aminosulfónico	0,03 [%]	0,05	0,15	0,50	0,90	1,5	1,7
Dimetilciclohexilamina	15,6 [partes en peso]	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6
2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol	50 [ppm]	50	50	50	-	50	50
MPEG 500	- [partes en peso]	-	-	-	-	-	-
Acetato de butilo	- [partes en peso]	-	-	-	-	-	-
Diacetato de propilenglicol	- [partes en peso]	-	-	-	-	-	-
Tiempo de reacción a 100 °C	5,45 [horas]	4,30	3,10	2,50	3,20	3,50	5,15
Contenido de NCO:	20,2 [%]	20,1	20,1	20,1	20,0	19,9	19,8
Funcionalidad NCO:	3,3 calculada	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Viscosidad (23 °C):	6460 [mPas]	6100	6370	6310	6870	6880	8250
Contenido en sólidos	100 [%]	100	100	100	100	100	100
Índice colométrico (Hazen):	22	18	22	20	55	20	18
Capacidad de emulsión (MTG):	405 [mm]	283	228	236	269	318	417

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	10	11	12	13	14	15
	Comparación		Comparación		Comparación	
Polisocianato de partida A1)	956,6	956,6	-	-	-	-
Polisocianato de partida A2)	-	-	911,1	911,1	-	-
Polisocianato de partida A3)	-	-	-	-	858,0	858,0
CAPS	-	-	19,2	19,2	26,7	26,7
CABS	28,2	28,2	-	-	-	-
Contenido en agua de ácido aminosulfónico	0,04	0,3	0,03	0,15	0,03	0,15
Dimetilciclohexilamina	15,2	15,2	11,0	11,0	15,6	15,6
2,6-Di- <i>tert</i> -butil-4-metilfenol	50	50	50	50	50	50
MPEG 500	-	-	32,0	32,0	-	-
Acetato de butilo	-	-	26,7	26,7	-	-
Diacetato de propilenglicol	-	-	-	-	100,0	100,0
Tiempo de reacción a 100 °C	6,15	4,45	5,50	4,30	5,45	4,10
Contenido de NCO:	20,0	20,1	10,2	10,2	18,1	18,2
Funcionalidad NCO:	3,3	3,3	3,1	3,1	3,4	3,4
Viscosidad (23 °C):	6620	6800	6350	5940	5130	4990
Contenido en sólidos	100	100	70	70	90	90
Índice colorimétrico (Hazen):	23	26	18	22	30	27
Capacidad de emulsión (MTG):	475	173	390	288	310	205

Los ejemplos 3 a 15 muestran que la reacción de poliisocianatos con ácidos aminosulfónicos, que presentan contenidos en agua muy bajos de <0,05 % (ejemplos 3, 10, 12, 14), requiere tiempos de reacción más largos que la reacción con ácidos aminosulfónicos, cuyo contenido en agua se encuentra en el intervalo definido de acuerdo con la invención. Los poliisocianatos hidrófilos obtenidos a este respecto muestran, en comparación con productos producidos de acuerdo con la invención con composición de producto por lo demás igual, una capacidad de emulsión claramente peor. El uso de un ácido aminosulfónico con un contenido en agua >1,5 % (ejemplo 9) conduce debido a la formación de urea acrecentada a un producto con contenido en NCO más bajo y viscosidad elevada, que igualmente puede emulsionar en agua claramente peor que los poliisocianatos, que se produjeron usando ácidos aminosulfónicos con contenidos en agua en el intervalo reivindicado.

10 **Ejemplo 16** (no de acuerdo con la invención)

Se mezclaron 50,0 g de dimetilciclohexilamina, contenido en agua del 0,03 %, a temperatura ambiente con 1,3 g de agua y se homogeneizó la mezcla mediante agitación durante 10 minutos. El contenido en agua de la dimetilciclohexilamina ascendió a continuación al 2,56 %.

15 Se agitaron 956,9 g (4,94 val) del poliisocianato de partida A1) que contiene grupos isocianurato junto con 27,1 g (0,12 val) de ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (CAPS), contenido en agua del 0,03 %, 16,0 g (0,12 mol) de la dimetilciclohexilamina descrita anteriormente, contenido en agua del 2,56 %, y 0,05 g (50 ppm) de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol bajo nitrógeno seco a 100 °C durante 5:00 horas. Tras enfriamiento hasta temperatura ambiente y filtración a través de una capa de filtro T 5500 (empresa Seitz) se obtuvo un poliisocianato que contiene grupos sulfonato con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO:	20,0 %
Funcionalidad NCO:	3,3
Viscosidad (23 °C):	7210 mPas
Índice colorimétrico (Hazen):	18
Capacidad de emulsión (MTG):	576 nm

20 El contenido en agua total en la mezcla de reacción ascendía en el ejemplo 16 no de acuerdo con la invención al igual que en el ejemplo 8 de acuerdo con la invención en cada caso al 0,041 %. La comparación de los ejemplos muestra que la mezcla de poliisocianatos hidrófilos obtenida del ejemplo 16 con composición de producto por lo demás igual presenta una viscosidad más alta y presenta una capacidad de emulsión claramente peor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de poliisocianatos que contienen grupos sulfonato, que comprende una reacción de

A) al menos un componente poliisocianato con

B) al menos un ácido aminosulfónico, que presenta al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido sulfónico, y dado el caso

C) al menos un compuesto orgánico hidrófilo de manera no iónica o hidrófobo, que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, en presencia

D) al menos de una amina terciaria y dado el caso en presencia

E) de otros coadyuvantes y aditivos

caracterizado porque

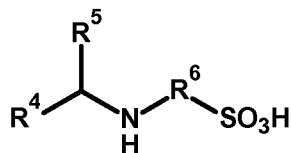
el ácido aminosulfónico B) presenta un contenido en agua del 0,05 al 1,5 % en peso.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del componente poliisocianato A) se trata de poliisocianatos con estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera alifática y/o cicloalifática.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el caso del ácido aminosulfónico B) se trata de ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos, que pueden llevar hasta tres grupos ácido sulfónico y presentan hasta tres grupos amino primarios o secundarios, estando no sustituidas las posiciones en el anillo aromático en posición orto con respecto al grupo amino.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** en el caso del componente de ácido aminosulfónico B) se trata de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico, ácido 5-aminotolueno-2-sulfónico y/o ácido 2-aminonaftaleno-4-sulfónico.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y 2, **caracterizado porque** en el caso del componente de ácido aminosulfónico B) se trata de ácidos sulfónicos con funcionalidad amino de fórmula general (II)



(II),

en la que R^4 y R^5 independientemente entre sí representan restos iguales o distintos y son hidrógeno o restos orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o aromáticos con 1 a 18 átomos de carbono, que están sustituidos o no sustituidos y/o presentan heteroátomos en la cadena, pudiendo formar R^4 y R^5 también en combinación entre sí y dado el caso con otro átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno anillos cicloalifáticos o heterocíclicos con 3 a 8 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar sustituidos adicionalmente, y R^6 representa un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** en el caso del componente ácido aminosulfónico B) se trata de ácido 2-isopropilaminoetano-1-sulfónico, ácido 3-isopropilaminopropano-1-sulfónico, ácido 4-isopropilaminobutano-1-sulfónico, ácido 2-ciclohexilaminoetano-1-sulfónico, ácido 3-ciclohexilaminopropano-1-sulfónico y/o ácido 4-ciclohexilaminobutano-1-sulfónico.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el componente ácido aminosulfónico B) se usa en una cantidad del 0,3 al 25,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 15,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1,0 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A) y B).

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en el caso de los compuestos hidrófilos de manera no iónica o hidrófobos C) se trata de poli(óxido de etileno)polieteralcoholes y/o poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas en al menos el 70 % en mol por unidades de óxido de etileno, y/o alcoholes alifáticos o alcoholes de éster de ácido graso, que presentan en cada caso al menos 8 átomos de carbono.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** en el caso de las aminas terciarias D) se trata de N,N-dimetilbutilamina, N,N-dimetil-2-etilhexilamina, N,N-diethylmetilamina, N,N-diisopropiletilamina, N,N-diisopropil-2-etilhexilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-diciclohexilmetilamina, N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-isobutilmorfolinas o sus

mezclas.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** en el caso de los coadyuvantes y aditivos E) se trata de antioxidantes y/o catalizadores.

- 5 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los ácidos aminosulfónicos B) presentan un contenido en agua del 0,1 al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,15 al 0,9 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,2 al 0,6 % en peso.