

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 002**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/77 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/70 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2019 PCT/EP2019/068780**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2020 WO20016116**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2019 E 19739284 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022 EP 3824009**

54 Título: **Poliisocianatos iónicamente hidrofiliados con secado mejorado**

30 Prioridad:

20.07.2018 WO PCT/CN2018/096488
23.07.2018 EP 18185060

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
30.05.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LAAS, HANS-JOSEF;
IRLE, CHRISTOPH;
TEJADA ROSALES, EVA;
XU, NA y
YANG, LING

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 913 002 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

Poliisocianatos iónicamente hidrofílicos con secado mejorado

La invención se refiere a una mezcla de poliisocianato y al uso de la misma para producir plásticos de poliuretano. La invención también se refiere a las composiciones de recubrimiento que comprenden al menos una de estas mezclas de poliisocianato y también a los sustratos recubiertos con estas composiciones de recubrimiento.

Los sistemas de recubrimiento acuosos están hoy en día firmemente establecidos para diversos campos de aplicación como una alternativa ecológica a las composiciones de recubrimiento a base de disolventes. En este caso, los poliisocianatos modificados hidrofílicamente desempeñan un papel particular como materia prima para recubrimientos acuosos de alto valor cualitativo, ya que, como componentes reticulantes dispersables en agua, permiten la formulación de recubrimientos acuosos de poliuretano de dos componentes (2K-PUR).

Los recubrimientos acuosos de 2K-PUR son ciertamente comparables, y a veces incluso superiores, a los materiales de recubrimiento a base de disolvente con respecto a la resistencia mecánica y química. Su principal desventaja, que impide una mayor penetración en el mercado, especialmente en los materiales de recubrimiento de madera y muebles, es su comportamiento de secado notablemente más lento. En el campo de los sistemas 2K-PUR a base de disolvente, a menudo se confía en los reticulantes de poliisocianato aromáticos o mixtos aromáticos/alifáticos para acelerar el secado. Tampoco han faltado los intentos de acortar los tiempos de secado de los recubrimientos acuosos de 2K-PUR mediante el uso de poliisocianatos altamente reactivos que tienen grupos isocianatos aromáticos.

Por ejemplo, el documento EP-A 0 645 410 describe poliisocianatos basados en 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (diisocianato de tolueno, TDI) que comprenden grupos de uretano modificados hidrofílicamente por reacción con poliéteres de óxido de polietileno monofuncionales y su uso como componentes reticulantes para recubrimientos acuosos 2K-PUR. Los sistemas de recubrimiento acuosos formulados con estos poliisocianatos aromáticos puros presentan el secado rápido necesario para los recubrimientos de madera y muebles, pero una compatibilidad insuficiente con los aglutinantes acuosos habituales en el mercado, por lo que generalmente sólo pueden producir películas de barniz muy apagadas. Además, los reticulantes de poliisocianato descritos en esta publicación comprenden cantidades considerables de alcoholes de poliéter hidrofílicos que dan lugar a una hidrofiliidad permanente de los recubrimientos y, al mismo tiempo, reducen la dureza.

Para mejorar la compatibilidad, el documento EP-A 0 680 983 propuso utilizar poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos, que comprenden tanto TDI como 1,6-diisocianatohexano (diisocianato de hexametileno, HDI), en lugar de los poliisocianatos TDI aromáticos puros, en la reacción con alcoholes poliéter de óxido de polietileno. Sin embargo, estos reticulantes hidrofílicos mixtos alifático-aromáticos no iónicos no pudieron superar las desventajas asociadas al alto contenido de poliéter que se requiere para una adecuada emulsificabilidad, por lo que estos productos tampoco han podido imponerse en el mercado.

El asunto objeto de CN 105949436 es un proceso para producir poliisocianatos mixtos de HDI/TDI hidrofílicos mediante la reacción de mezclas de TDI/HDI con polietilenglicoles, la trimerización catalítica de la mezcla de reacción y la posterior reacción con ácido dimetilolpropiónico y dimetiletanolamina. De este modo, se obtienen productos libres de disolventes, comparativamente de baja viscosidad que tienen un alto contenido de isocianato, que sin embargo no son bajos en monómeros y tienen una estabilidad de almacenamiento totalmente inadecuada debido al conocido efecto catalítico de los grupos carboxilato de amonio intrínsecamente presentes.

El documento US 5 652 300 describe poliisocianatos dispersables en agua de secado más rápido, producidos mediante la reacción de mezclas específicas de poliisocianatos, que consisten en poliisocianatos de HDI modificados con diol y poliisocianurato poliisocianatos basados en 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI) o TDI, con sustancias con actividad de superficie no iónicas hidrofílicas, tal como los metoxipolietilenglicoles, por ejemplo, y opcionalmente compuestos alifáticos reactivos NCO adicionales o derivados de ésteres de ácidos grasos. Estos productos también manifiestan la principal desventaja de la hidrofiliidad permanente, causada por los alcoholes de poliéter hidrofílicos, en forma de una baja resistencia al agua y una dureza comparativamente baja de los recubrimientos obtenidos.

Para evitar esta desventaja principal, en los últimos años se han desarrollado poliisocianatos emulsionables en agua que han sido modificados hidrofílicamente mediante la incorporación de grupos iónicos, especialmente grupos sulfonato.

De acuerdo con la enseñanza de WO 2001/88006 los poliisocianatos hidrofílicos pueden obtenerse haciendo reaccionar poliisocianatos alifáticos, alicíclicos, aromáticos o aralifáticos con ácido 2-(ciclohexilamino)etanosulfónico (CHES) o ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (CAPS) que, como reticulantes en sistemas de recubrimiento acuosos, dan lugar a recubrimientos de gran dureza y excelente resistencia química y a los disolventes. Estos poliisocianatos iónicos hidrofílicos pueden mezclarse opcionalmente con poliisocianatos no hidrofílicos adicionales antes de la emulsión, en la que las proporciones modificadas con sulfonato de la mezcla asumen la función de emulsionantes, incluso para los poliisocianatos hidrófobos que se mezclan posteriormente.

Lo mismo ocurre con WO 2015/035673 que describe los ácidos aminopropano-, aminobutano- y/o aminoisobutanosulfónico, sustituidos además por cicloalifáticos en el nitrógeno, como agentes hidrofílicos para poliisocianatos alifáticos, alicíclicos, aromáticos o aralifáticos. El uso de estos ácidos aminosulfónicos requiere un proceso de preparación en dos fases en el que inicialmente sólo se hace reaccionar una cantidad parcial de un poliisocianato y posteriormente se mezcla con otro poliisocianato.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar nuevos poliisocianatos modificados hidrofílicamente que tengan grupos isocianatos aralifáticos y/o aromáticos, que sean adecuados como componentes reticulantes para aglutinantes acuosos en numerosas aplicaciones diferentes y que den lugar, en particular, a un secado más rápido en comparación con los poliisocianatos emulsionables en agua conocidos de la técnica anterior. Los novedosos poliisocianatos deben tener largos tiempos de procesamiento a pesar de su alta reactividad y deben curar para dar películas de recubrimiento claras y, en la medida de lo posible, no turbias, de alta resistencia mecánica y química.

Este objeto se ha logrado, sorprendentemente, con el suministro de las mezclas de poliisocianato, que se describen con más detalle a continuación.

La presente invención se basa en la sorprendente observación de que las mezclas de poliisocianatos, consistentes en poliisocianatos HDI hidrofílicos con un contenido mínimo definido de grupos sulfonato y cantidades deficitarias de poliisocianatos aralifáticos y/o aromáticos, en combinación con los aglutinantes de recubrimiento acuosos habituales, dan lugar a recubrimientos que se secan significativamente más rápido que los que se han preparado utilizando los poliisocianatos de la técnica anterior, y al mismo tiempo no son inferiores a éstos en ningún sentido con respecto a otras propiedades de recubrimiento. De forma especialmente sorprendente y en virtud de la conocida alta reactividad de los grupos isocianatos aralifáticos y/o aromáticos con respecto al agua, se pueden conseguir de forma totalmente inesperada mayores espesores de capa sin ampollas utilizando las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención que con los reticulantes de poliisocianato alifático puro habituales en el mercado.

La presente invención proporciona mezclas de poliisocianato que comprenden un componente de poliisocianato A) que tiene grupos de isocianato enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente y un componente de poliisocianato B) que tiene grupos de isocianato enlazados aralifáticamente y/o aromáticamente, caracterizado porque el componente de poliisocianato A) comprende al menos 0,85 % en peso de grupos sulfonato (calculados como SO_3 ; peso molar = 80 g/mol) en forma químicamente enlazada y la proporción del componente DE poliisocianato B) es del 7 al 43 % en peso de la cantidad total de los componentes A) y B).

La invención también proporciona un proceso para producir estas mezclas de poliisocianato hidrofílico y utilizarlas como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano, particularmente como reticulantes para aglutinantes de pintura solubles en agua o dispersables o componentes de aglutinantes de pintura que tienen grupos que son reactivos a los grupos de isocianato.

Preferentemente, las expresiones "que comprende" o "que contiene" de acuerdo con la invención significan "que consiste esencialmente en" y particularmente preferentemente "que consiste en".

Los componentes de poliisocianato A) para producir las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención son cualesquiera poliisocianatos que tengan grupos de isocianato enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente que comprendan al menos el 0,85 % en peso, preferentemente al menos el 0,90 % en peso, más preferentemente al menos 0,95 % en peso, incluso más preferentemente de 1,00 a 3,00 % en peso y más preferentemente de 1,10 a 1,80 % en peso de grupos sulfonato (calculados como SO_3 ; peso molar = 80 g/mol) en forma químicamente enlazada.

Se conocen componentes de poliisocianato A) de este tipo que comprenden grupos sulfonato. Se trata preferentemente de productos de reacción de al menos un poliisocianato C) con al menos un compuesto orgánico que tenga grupos ácido sulfónico y/o sulfonato D) que tenga al menos un grupo que es reactivo a los grupos isocianato y opcionalmente compuestos no iónicos hidrofílicos o hidrófobos E), opcionalmente en presencia de otros auxiliares y aditivos F).

Los poliisocianatos C) adecuados para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son cualesquiera diisocianatos y/o poliisocianatos que tengan grupos isocianato enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente.

Los diisocianatos C) adecuados son cualesquiera diisocianatos accesibles de diversas maneras, por ejemplo por fosgenación en fase líquida o gaseosa o por una ruta sin fosgeno, por ejemplo por escisión térmica del uretano. Los diisocianatos preferidos son los del intervalo de peso molecular de 140 a 400 que tienen grupos de isocianato enlazados alifática o cicloalifáticamente, siendo ejemplos el 1,4-diisocianatobutano, el 1,5-diisocianatopentano (diisocianato de pentametileno, PDI), 1,6-diisocianatohexano (diisocianato de hexametileno, HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (H_{12} -MDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianatometilciclohexano, bis(isocianatometil)norbornano o mezclas de al menos dos de estos diisocianatos.

Los poliisocianatos adecuados C) son cualesquiera poliisocianatos que tengan estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazinadiona y/u oxadiazinatriona, preparados por modificación de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos simples, por ejemplo los del tipo mencionado anteriormente, como se describe por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en 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 EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299 o por mezclas de al menos dos de estos poliisocianatos. En el transcurso de la producción de estos poliisocianatos, la reacción de modificación propiamente dicha suele ir seguida de otra etapa del proceso para eliminar el exceso de diisocianatos monoméricos que no han reaccionado. Los monómeros se eliminan mediante procesos conocidos per se, preferentemente por destilación en capa fina a alto vacío o por extracción con disolventes adecuados inertes a los grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

Para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato, se utilizan preferentemente poliisocianatos del tipo mencionado como componente de partida C) que tienen un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso, particularmente preferentemente inferior al 0,3 % en peso. El contenido de monómero residual se mide de acuerdo con la norma DIN EN ISO 10283:2007-11 mediante cromatografía de gases con un estándar interno.

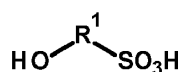
Los poliisocianatos C) particularmente preferidos para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son poliisocianatos que comprenden grupos isocianurato del tipo mencionado.

Se da una preferencia muy especial a los poliisocianatos C) a base de PDI, HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, dándose la mayor preferencia a los poliisocianatos C) a base de PDI y/o HDI.

Los poliisocianatos C) mencionados anteriormente como adecuados, preferidos, particularmente preferidos y muy particularmente preferidos tienen una funcionalidad NCO media de 2,3 a 5,0, preferentemente de 2,5 a 4,5, y un contenido de grupos isocianato de 6,0 a 26,0 % en peso, preferentemente de 8,0 a 25,0 % en peso, particularmente preferentemente de 10,0 a 24,0 % en peso.

Los compuestos de partida D) para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son cualesquiera compuestos orgánicos que tengan al menos un grupo que es reactivo a los grupos isocianato y al menos un grupo ácido sulfónico o sulfonato. Se trata de ácidos sulfónicos hidroxi-, mercapto- o amino-funcionales y/o sales de los mismos conocidos per se o son mezclas de al menos dos de estos compuestos.

Los compuestos de partida adecuados D) son, por ejemplo, ácidos hidroxisulfónicos de la fórmula general (I)



(I),

en la que R¹ es un radical alquilo o arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, que puede comprender grupos éster, grupos carbonilo, hasta dos grupos amino terciarios y/o grupos hidroxilo, o es un radical cicloalifático de cinco o seis miembros, que puede comprender opcionalmente átomos de nitrógeno o de oxígeno y también puede estar sustituido por otros grupos hidroxilo.

Ejemplos de ácidos hidroxisulfónicos adecuados incluyen: ácido 2-hidroxietanosulfónico, ácido 3-hidroxipropanosulfónico, ácido 4-hidroxibutanossulfónico, ácido 5-hidroxipentanosulfónico, ácido 6-hidroxihexanosulfónico, ácidos fenolsulfónicos isoméricos, especialmente el ácido 4-hidroxibencenosulfónico, el ácido 2-(hidroximetil)bencenosulfónico, el ácido 3,5-bis(hidroximetil)bencenosulfónico, el ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinaetanosulfónico (HEPES), el ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinapropanosulfónico (HEPPS) y el ácido 2-hidroxí-4-morfolinopropanosulfónico (MOPSO).

Los ácidos hidroxisulfónicos adecuados son también ácidos polietersulfónicos específicos, como los descritos como detergentes, por ejemplo, en EP-A 0 592 073, US 3 102 893 y US 2 989 547.

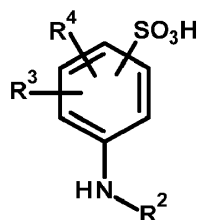
Los ácidos hidroxisulfónicos D) preferidos para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son los de la fórmula general (I), en la que R¹ es un grupo alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

Los ácidos hidroxisulfónicos D) particularmente preferidos son el ácido 2-hidroxietano-sulfónico, el ácido 3-hidroxipropano-sulfónico, el ácido 4-hidroxibencenosulfónico y/o el ácido 2-(hidroximetil)bencenosulfónico.

Los compuestos de partida adecuados D) son también los ácidos mercaptosulfónicos, como el ácido 2-mercaptoetano-sulfónico y el ácido 3-mercaptopropano-1-sulfónico.

Los compuestos aminofuncionales adecuados como componente de partida D) son, por ejemplo, ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos, que pueden llevar hasta tres grupos de ácido sulfónico y comprenden hasta tres, preferentemente hasta dos, particularmente preferentemente precisamente un grupo amino primario o secundario, preferentemente precisamente un grupo amino primario, en el que las posiciones en el anillo aromático en la posición orto al grupo amino no están sustituidas.

Se trata preferentemente de ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos de la fórmula general (II)



(II),

en la que R^2 , R^3 y R^4 son cada uno de ellos radicales idénticos o diferentes de forma independiente y denotan hidrógeno o radicales orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que pueden comprender adicionalmente heteroátomos en la cadena, en la que R^3 y R^4 pueden formar juntos también un anillo, preferentemente un anillo aromático fusionado, en combinación entre sí, con la condición de que al menos uno de los radicales R^3 y R^4 no sea hidrógeno.

Los radicales alifáticos o aralifáticos R^2 , R^3 y R^4 de la fórmula (II) son preferentemente los que tienen de 1 a 18 átomos de carbono como, por ejemplo un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-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, benzhidrido, p-toluilmetilo, 1-(p-butilfenilo) etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonilo, 2-etoxicarbonilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di(metoxicarbonilo)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-metoxi-isopropilo, butiltiomatilo, 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 radicales cicloalifáticos R^2 , R^3 y R^4 de la fórmula (II) son preferentemente los que tienen de 5 a 12 átomos de carbono como, por ejemplo un radical ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo y también sistemas bicíclicos saturados o insaturados tales como, por ejemplo, un radical norbornilo o norbornenilo.

Los radicales aromáticos R^2 , R^3 y R^4 en la fórmula (II) son preferentemente los que tienen de 6 a 12 átomos de carbono como, por ejemplo un radical fenilo, toluilo, xililo, o-naftilo, β -naftilo, 4-difenilo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, isopropilfenilo, tert-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexilfenilo, 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 radicales R^3 y R^4 en la fórmula (II) forman juntos un anillo, R^3 y R^4 son preferentemente una cadena de butil-1,4-ileno o particularmente preferentemente una cadena de 1,3-butadien-1,4-ileno, lo que significa que los ácidos sulfónicos aromáticos en este caso tienen preferentemente una estructura de tetrahidronaftaleno o particularmente preferentemente de naftaleno.

El radical R^2 es particularmente preferible hidrógeno, un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, terc-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo, especialmente preferible hidrógeno.

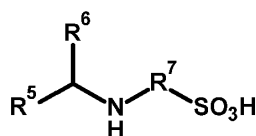
Los radicales R^3 y R^4 son particularmente preferidos, cada uno de ellos de forma independiente, hidrógeno, un radical metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, fenilo o naftilo, especialmente preferidos

hidrógeno y/o un grupo metilo. En este caso, preferentemente uno de los radicales R^4 y R^5 es hidrógeno mientras que el otro es distinto de hidrógeno.

El grupo ácido sulfónico de la fórmula (II), así como los sustituyentes R^3 y R^4 , se encuentran en la posición para o meta del anillo aromático basado en el grupo amino primario o secundario, estando el grupo ácido sulfónico preferentemente en este caso en la posición meta.

Los ácidos aminosulfónicos aromáticos adecuados de la fórmula general (II) son, por ejemplo, el ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico, el ácido 5-aminotolueno-2-sulfónico o el ácido 2-aminonaftaleno-4-sulfónico, dándose especial preferencia al ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico.

Otros compuestos de partida D) para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son finalmente también ácidos sulfónicos aminofuncionales de la fórmula general (III)



(III),

en la que R^5 y R^6 son cada uno independientemente radicales idénticos o diferentes y son hidrógeno o radicales orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o aromáticos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, que están sustituidos o no sustituidos y/o comprenden heteroátomos en la cadena, en los que R^5 y R^6 , en combinación entre sí y opcionalmente con otro átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno, pueden formar anillos cicloalifáticos o heterocíclicos de 3 a 8 átomos de carbono, que pueden estar opcionalmente sustituidos, y R^7 es un radical alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

En la fórmula general (III), R^5 y R^6 son cada uno, de forma independiente, preferentemente radicales orgánicos saturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, que también pueden formar anillos cicloalifáticos en combinación con otros, y R^7 es un radical alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono.

Los ácidos aminosulfónicos adecuados de la fórmula general (III) son, por ejemplo, el ácido 2-aminoetano-sulfónico, el ácido 3-aminopropano-1-sulfónico, el ácido 4-aminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-aminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-amino-2-metilpropano-1-sulfónico, el ácido 4-aminobutano-2-sulfónico, el ácido 2-metilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-etilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-propilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-isopropilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-n-butilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-(tert-butil)aminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-pentilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-hexilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-octilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-anilinoetano-1-sulfónico, el ácido 2-ciclopropilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-ciclobutilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-ciclopentilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-ciclohexilaminoetano-1-sulfónico, los ácidos isoméricos 2-(metilciclohexil)aminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-(2,3-dimetilciclohexil)aminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-(3,3,5-trimetilciclohexilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-(4-terc-butilciclohexil)aminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-cicloheptilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-ciclooctilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-(2-norbornil)aminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-(1-adamantil)aminoetano-1-sulfónico, el ácido 2-(3,5-dimetil-1-adamantil)aminoetano-1-sulfónico, el ácido 3-metilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-etilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-propilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-isopropilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-n-butilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-(terc-butil)aminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-pentilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-hexilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-octilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-anilino-1-sulfónico, el ácido 3-ciclopropilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclobutilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclopentilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclohexilaminopropano-1-sulfónico, los ácidos isoméricos 3-(metilciclohexilo)aminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-(2,3-dimetilciclohexilo)aminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-(4-terc-butilciclohexilo)aminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-cicloheptilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclooctilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-(2-norbornil)aminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-(1-adamantil)aminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-(3,5-dimetil-1-adamantil)aminopropano-1-sulfónico, el ácido 3-metilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-etilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-propilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-isopropilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-n-butilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-(terc-butil)aminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-pentilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-hexilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-octilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-anilino-1-sulfónico, el ácido 3-ciclobutilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclopentilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclohexilaminobutano-1-sulfónico, los ácidos isoméricos 3-(metilciclohexilo)aminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-(2,3-dimetilciclohexilo)aminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-(4-terc-butilciclohexilo)aminobutano-1-sulfónico, el ácido 3-cicloheptilaminobutano-1-sulfónico, el 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, 5 ácido 4-hexilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-octilaminobutano-1-sulfónico, ácido 4-anilino-1-sulfónico, el ácido 4-ciclopropilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 4-ciclobutilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 4-ciclopentilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 4-ciclohexilaminobutano-1-sulfónico, los ácidos isoméricos 4-(metilciclohexil)aminobutano-1-sulfónico, el ácido 4-(2,3-dimetilciclohexilo)aminobutano-1-sulfónico, el ácido 4-(3,3,5-trimetilciclohexilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 4-(4-terc-butilciclohexilo)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, 10 ácido 3-metilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-etilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-propilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-isopropilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-n-butilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-(terc-butil)amino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-pentilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-hexilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-octilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-anilino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-ciclopropilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-ciclobutilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclopentilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclohexilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, los ácidos isoméricos 3-(metilciclohexilo)amino-2-metilpropano-1-sulfónico, el ácido 3-(2,3-dimetilciclohexilo)amino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, 20 ácido 3-(4-terc-butilciclohexilo)amino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-cicloheptilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-ciclooctilamino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-(2-norbornil)amino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-(1-adamantil)amino-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-(3,5-dimetil-1-adamantil)amino-2-metilpropano-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, el ácido 3-(terc-butil)aminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-pentilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-hexilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-octilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-anilino-2-sulfónico, el ácido 3-ciclopropilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-ciclobutilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-ciclopentilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-ciclohexilaminobutano-2-sulfónico, los ácidos isoméricos 3-(metilciclohexil)aminobutano-2-sulfónicos, el ácido 3-(2,3-dimetilciclohexilo)aminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-(4-terc-butilciclohexilo)aminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-cicloheptilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-ciclooctilaminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-(2-norbornil)aminobutano-2-sulfónico, el ácido 3-(1-adamantil)amino-2-sulfónico y el ácido 3-(3,5-dimetil-1-adamantil)aminobutano-2-sulfónico.

Los ácidos aminosulfónicos D) particularmente preferidos para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son los de la fórmula general (III), en los que ninguno de los radicales R⁵ y R⁶ es hidrógeno. 35

Los ácidos aminosulfónicos D) muy particularmente preferidos son el ácido 2-isopropilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 3-isopropilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 4-isopropilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 2-ciclohexilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclohexilaminopropano-1-sulfónico y el ácido 4-ciclohexilaminobutano-1-sulfónico.

Para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos de sulfonato, los poliisocianatos C) se hacen reaccionar con al menos un ácido sulfónico D) que tiene al menos un grupo que es reactivo a los grupos de isocianato en cantidades tales que el componente de poliisocianato A) resultante comprende al menos 0,85 % en peso, preferentemente al menos 0,90 % en peso, más preferentemente al menos 0,95 % en peso, incluso más preferentemente de 1,00 a 3,00 % en peso y más preferentemente de 1,10 a 1,80 % en peso de grupos sulfonato (calculados como SO₃; peso molar = 80 g/mol) en forma químicamente enlazada. 40

Para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato, los ácidos sulfónicos D) que tienen al menos un grupo que es reactivo a los grupos isocianato se neutralizan al menos parcialmente antes, durante o después de la reacción con el componente de poliisocianato C) y de esta manera se convierten en grupos sulfonato. 45

Los agentes neutralizantes adecuados en este caso son cualquier base, tal como los hidróxidos de metales alcalinos o los hidróxidos de metales alcalinotérreos, pero preferentemente las aminas, especialmente las monoaminas terciarias como, por ejemplo la trimetilamina, la trietilamina, las tripropilaminas isoméricas y las tributilaminas, la N,N-dimetiletilamina, la N,N-dimetilpropilamina, la N,N-dimetilisopropilamina, la N,N-dimetilbutilamina, la N,N-dimetilisobutilamina, N,N-dimetiloctilamina, N,N-dimetil-2-etilhexilamina, N,N-dimetil-laurilamina, N,N-dietilmetilamina, N,N-dietilpropilamina, N,N-dietilbutilamina, N,N-dietilhexilamina, N,N-dietiloctilamina, N,N-dietil-2-etilhexilamina, N,N-dietil-laurilamina, N,N-diisopropilmetilamina, N,N-diisopropilmetilamina, N,N-diisopropilbutilamina, N,N-diisopropil-2-etilhexilamina, N,N-diocetilmetilamina, 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(dimetilamino)butano y N,N'-dimetilpiperazina, o mezclas de al menos dos de estas aminas terciarias. 50 55 60

Las aminas neutralizantes adecuadas, pero menos preferidas, son también adicionalmente aminas terciarias que tienen grupos reactivos a los grupos isocianato, por ejemplo las alcanolaminas como la dimetiletanolamina, la metildietanolamina o la trietanolamina.

- 5 Las aminas neutralizantes preferidas para los ácidos sulfónicos D) son la N,N-dimetilbutilamina, la N,N-dimetil-2-etilhexilamina, la N,N-dietilmetilamina, la N,N-diisopropiletilamina, la N,N-diisopropil-2-etilhexilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-diciclohexilmetilamina, N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-isobutilmorfolina o mezclas de ellas.

Se da especial preferencia a la N,N-dimetilbutilamina, la N,N-dietilmetilamina, la N,N-diisopropiletilamina, la N,N-dimetilciclohexilamina, la N-metilpiperidina, la N-etilmorfolina o sus mezclas.

- 10 Los agentes neutralizantes especificados para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato se añaden en cantidades tales que los grupos de ácido sulfónico de los compuestos de partida D) en los productos de procedimiento resultantes de acuerdo con la invención se neutralizan en una medida de al menos 20 % en moles, preferentemente en una medida de al menos 50 % en moles, particularmente preferentemente en una medida de al menos 90 % en moles y especialmente preferentemente se neutralizan completamente y están presentes en forma de grupos sulfonato.

15 Los compuestos de partida E) para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son cualesquiera compuestos hidrofílicos o hidrófobos no iónicos que comprenden al menos un grupo que es reactivo a los isocianatos.

- 20 Los compuestos hidrofílicos no iónicos adecuados E) son, por ejemplo, los alcoholes poliéter de óxido de polialquileo monohídricos o polihídricos que tienen una media estadística de 5 a 50 unidades de óxido de etileno por molécula, que se obtienen de una manera conocida por sí misma mediante la alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, véase Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38). Las moléculas iniciadoras de este tipo pueden ser, por ejemplo, alcoholes monohídricos o polihídricos del intervalo de peso molecular de 32 a 300, como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el isobutanol, el sec-butanol, los pentanoles isoméricos, los hexanoles los octanoles y nonanoles, el n-decanol, el n-dodecanol, el n-tetradecanol, el n-hexadecanol, el n-octadecanol, el ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, el hidroximetilciclohexano, el 3-metil-3-hidroxiloxetano, el alcohol bencílico, el fenol, los cresoles isoméricos los octilfenoles, los nonilfenoles y los naftoles, el alcohol furfurílico, el alcohol tetrahidrofurfurílico, el 1,2-etanodiol, el 1,2- y el 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, los pentanodiolos, los hexanodiolos, los heptanodiolos y los octanodiolos, el 1,2- y el 1,4-ciclohexanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el 4,4'-(1-metiletilideno)bisciclohexanol, el 1,2,3-propanotriol, el 1,1,1-trimetiletano, el 1,2,6-hexanotriol, el 1,1,1-trimetilolpropano, el 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol o el 1,3,5-tris(2-hidroxietil)isocianurato.

- 35 Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son especialmente el óxido de etileno y el óxido de propileno, que pueden utilizarse en la reacción de alcoxilación en cualquier secuencia o bien en una mezcla. Los alcoholes poliéter adecuados son alcoholes poliéter de óxido de polietileno puros o poliéteres de óxido de polialquileo mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo consisten en un grado de al menos 70 % en moles, preferentemente en un grado de al menos 80 % en moles, de unidades de óxido de etileno.

- 40 Los alcoholes poliéter de óxido de polialquileo preferidos E) son los que se han producido utilizando los monoalcoholes antes mencionados del intervalo de peso molecular de 32 a 150 como moléculas de partida. Los alcoholes poliéteres particularmente preferidos son los alcoholes monometálicos de polietilenglicol puros que tienen una media estadística de 5 a 50, especialmente preferida de 5 a 25 unidades de óxido de etileno.

- 45 Los compuestos hidrofílicos no iónicos E) para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato se utilizan, si es que se utilizan, en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 25 % en peso, más preferentemente hasta el 20 % en peso y más preferentemente hasta el 15 % en peso, basándose en el poliisocianato C) de partida.

Los compuestos hidrófobos adecuados E) son, por ejemplo, alcoholes alifáticos o alcoholes de ésteres de ácidos grasos que tienen en cada caso al menos 8 átomos de carbono.

- 50 Los alcoholes hidrófobos alifáticos adecuados son, por ejemplo, el 1-octanol, el 2-etil-1-hexanol, los nonanoles isoméricos, los decanoles, los undecanoles, los dodecanoles, los tridecanoles, los tetradecanoles, los pentadecanoles hexadecanoles y 3-fenil-2-propenol (alcohol cinamílico), así como alcoholes de óxido de polialquileo hidrófobos iniciados por estos alcoholes, cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas en una proporción de al menos 80 % en moles, preferentemente de al menos 90 % en moles, particularmente preferentemente de unidades de óxido de propileno.

- 55 Los alcoholes ésteres de ácidos grasos adecuados E) son, por ejemplo, los productos de esterificación de los ácidos grasos hidroxifuncionales, como el ácido hidroxiaacético, el ácido 3-hidroxipropiónico, el ácido 3 y 4-hidroxibutírico, el ácido 2-hidroxisuccínico (ácido málico), el ácido 2,3-dihidroxisuccínico (ácido tartárico), el ácido 2-hidrox-1,2,3-propanotricarboxílico (ácido cítrico) el ácido hidroxisteárico, el ácido ricinoleico, el ácido salicílico y el ácido mandélico,

con alcoholes como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el isobutanol, el sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, el n-decanol o el n-dodecanol, en los que la suma total de átomos de carbono del ácido graso y del alcohol de esterificación es al menos 8.

- 5 Los compuestos hidrófobos E) para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato se utilizan, en su caso, en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, particularmente preferentemente hasta el 10 % en peso, en base al poliisocianato C) de partida.

En la producción del componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato, también pueden utilizarse opcionalmente otros auxiliares y aditivos F) como antioxidantes y/o catalizadores.

- 10 Los antioxidantes adecuados F) son, por ejemplo, compuestos que tienen efecto antioxidante conocidos por sí mismos en la química de los plásticos, como los fenoles preferidos con impedimentos estéricos y/o los fosfitos di o trisustituídos.

- 15 Los fenoles con impedimentos estéricos F) adecuados son, por ejemplo, 2,6-di-tert-butilfenol, 2,4-dimetil-6-tert-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, tetrakis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, ésteres del ácido 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes alifáticos ramificados de C7 a C9, como el 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de isoheptilo, 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de isooctilo o 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de isononilo, 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de isotridecilo, bis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietilo, N,N'-hexametenbis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionamida, 1,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionico)hidrazida, 2,4-di-tert-butilfenil 4'-hidroxi-3',5'-di-tert-butilbenzoato, ésteres del ácido (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)metiltioacético con alcoholes alifáticos ramificados C10- a C14, 2,2'-tiobis(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-tert-butil-4-hidroxibencil)isocianurato y 2,5-di-tert-amil-hidroquinona, que se utilizan opcionalmente en combinación con el 3,3'-tiodipropionato de didodecilo o el 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo.

- 25 Los fosfitos adecuados F) son, por ejemplo, los fosfitos di- o preferentemente trisustituídos, como el fosfito de dibutilo y el fosfito de dibutilo, el fosfito de tritilo y el fosfito de tributilo. Los antioxidantes F) de tipo fosfito son preferentemente fosfitos trisustituídos en los que al menos uno de los sustituyentes es un radical aromático opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 18 átomos de carbono o un radical alifático lineal o ramificado que tiene de 9 a 18 átomos de carbono, por ejemplo fosfitos de arilo como el fosfito de trifenilo, el fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) o el fosfito de tris(nonilfenilo), fosfitos de alquilo-arilo como el fosfito de difenilisooctilo, fosfito de difenilisodecilo, fosfito de diisodecilfenilo, fosfito de diisooctilfenilo, fosfito de fenil neopentilglicol o fosfito de 2,4,6-tri-terc-butilfenilo(2-butil-2-etil-1,3-propanodiol), fosfitos de alquilo como fosfito de triisodecilo fosfito de trilaurilo o fosfito de tris(tridecilo), o difosfitos aromáticos o alifáticos sustituidos como difosfito de diisodecilo pentaeritritol, difosfito de distearilo pentaeritritol, bis(2,4-di-tert.-butilfenil) difosfito de pentaeritritol o difosfito de tetrafenil dipropilenglicol.

- 35 Los antioxidantes F) preferidos para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son fenoles con impedimento estérico que comprenden estructuras de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, y también fosfitos trisustituídos que llevan al menos un sustituyente alifático lineal o ramificado que tiene de 10 a 16 átomos de carbono o un radical fenilo. Los antioxidantes F) particularmente preferidos son el 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, los ésteres del ácido 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes alifáticos ramificados C7- a C9, el 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, el fosfito de triisodecilo, el fosfito de fenildiisodecilo y/o el fosfito de difenilisodecilo.

- 40 Los antioxidantes F) muy particularmente preferidos para producir el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato son el 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol y los ésteres del ácido 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes alifáticos ramificados C7- a C9.

- 45 En la producción del componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato, los antioxidantes F) se utilizan, en su caso, tanto individualmente como en cualquier combinación deseada entre sí en cantidades de 0,001 a 3,0 % en peso, preferentemente de 0,002 a 2,0 % en peso, particularmente preferentemente de 0,005 a 1,0 % en peso, especialmente preferentemente de 0,01 a 0,5 % en peso, calculado como la cantidad total de antioxidantes utilizados, en base a la cantidad de poliisocianato C).

- 50 Los antioxidantes F) en este caso pueden añadirse en la cantidad especificada anteriormente a uno o más de los asociados de la reacción, al poliisocianato C), a los ácidos sulfónicos D) que tengan al menos un grupo que es reactivo a los grupos isocianato y/o a los compuestos no iónicos hidrofílicos o hidrófobos E) que se utilizarán opcionalmente, ya antes del inicio de la reacción real. Sin embargo, también pueden añadirse a la mezcla de reacción en cualquier momento que se desee durante la adición dosificada de los asociados de reacción o después, preferentemente al inicio de la adición dosificada.

- 55 El antioxidante F) se añade al poliisocianato C), si es que lo hace, antes del inicio de la reacción.

La reacción de los componentes C), D) y opcionalmente E), en la producción del componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato, generalmente procede con suficiente rapidez pero, para acelerar la reacción, como

auxiliares y aditivos F) pueden utilizarse opcionalmente los catalizadores habituales conocidos en la química de los poliuretanos, por ejemplo, otras tertaminas como la trietilamina, la piridina, la metilpiridina, la bencidimetilamina, la N,N'-endoetileno piperazina, la N-metilpiperidina, la pentametildietilentriamina, el N,N'-dimetilaminociclohexano, el N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro(III), tri(etilacetoacetato) de aluminio, cloruro de zinc, n-octanoato de zinc(II), 2-etil-1-hexanoato de zinc(II), 2-etilcaproato de zinc(II), estearato de zinc(II), naftenato de zinc(II), acetilacetato de zinc(II), n-octanoato de estaño(II), 2-etil-1-hexanoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), laurato de estaño(II), palmitato de estaño(II), óxido de dibutilestaño(IV), dicloruro de dibutilestaño(IV), diacetato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño (IV), dilaurato de dibutilestaño (IV), diacetato de dioctilestaño (IV), glicolato de molibdeno o mezclas de al menos dos de estos catalizadores.

- 10 Estos catalizadores F) se utilizan en la producción del componente de poliisocianato A) que comprende grupos de sulfonato, en su caso, en una cantidad del 0,001 al 2 % en peso, preferentemente del 0,005 al 0,5 % en peso, basándose en el peso total de los asociados de reacción.

- 15 Los componentes de poliisocianato B) adecuados para producir las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención son cualesquiera diisocianatos, triisocianatos y/o poliisocianatos que tengan grupos de isocianato enlazados aralifáticamente y/o aromáticamente. En el contexto de la presente invención, se entiende que los grupos de isocianato enlazados aralifáticamente son grupos de isocianato que están enlazados a un anillo aromático a través de un radical alquileo opcionalmente ramificado, preferentemente un radical metileno, mientras que los grupos de isocianato enlazados aromáticamente son aquellos enlazados directamente a un anillo aromático.

- 20 Los diisocianatos y triisocianatos B) adecuados son cualesquiera diisocianatos y triisocianatos aralifáticos y/o aromáticos accesibles de diversas maneras, por ejemplo por fosgenación en fase líquida o gaseosa o por una vía sin fosgeno, por ejemplo por escisión térmica del uretano, preferentemente los del intervalo de pesos moleculares de 160 a 600, como el 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)benceno (diisocianato de xilileno, XDI), 1,3- y 1,4-bis(2-isocianatopropan-2-il)benceno (diisocianato de tetrametilxilileno, TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)-4-metilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4-etilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-5-metilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4,5-dimetilbenceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,5-dimetilbenceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-5-terc-butilbenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4-clorobenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-4,5-diclorobenceno, 1,3-bis(isocianatometil)-2,4,5,6-tetraclorobenceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 1,4-bis(isocianatometil)-2,3,5,6-tetrabromobenceno, 1,4-bis(2-isocianatoetil)benceno y 1,4-bis(isocianatometil)naftaleno, 1,2-, 1,3- y 1,4-diisocianatobenceno (diisocianato de fenileno), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (diisocianato de tolueno, TDI), 2,3,5,6-tetrametil-14-diisocianatobenceno, los diisocianatos isoméricos de dietilfenileno, los diisocianatos de diisopropilfenileno, los diisododecilfenileno y los diisocianatos de bifenilo, 3,3'-dimetoxibifenil-4,4'-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 3,3'-dimetil difenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianatodifeniletano, 1,5-diisocianatonaftaleno (NDI), diisocianato de difeniléter, diisocianato de difeniléter de etilenglicol, diisocianato de difeniléter de dietilenglicol, diisocianato de difeniléter de 1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, triisocianatobenceno, 2,4,6-trisocianatotolueno, triisocianato de trimetilbenceno, difenilmetano-2,4,4'-trisocianato, 3-metildifenilmetano-4,6,4'-trisocianato, los triisocianatos isoméricos de naftaleno y los diisocianatos de metilnaftaleno, el triisocianato de trifenilmetano, el 2,4-diisocianato-1-[(5-isocianato-2-metilfenil)metil]benceno, el 4-metil-difenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaisocianato o las mezclas de al menos dos de estos diisocianatos.

- 40 Los componentes de poliisocianato B) también son los homólogos polinucleares del diisocianato-difenilmetano conocidos como "polímero-MDI".

- 45 Los componentes de poliisocianato B) especialmente adecuados son los poliisocianatos que tienen estructuras de uretano y/o isocianurato obtenidas a partir de 2,4- y/o 2,6-TDI monomérico por reacción con polioles y/u oligomerización, preferentemente trimerización, que se obtienen por cualquier procedimiento conocido, descrito por ejemplo en DE-A 870 400, DE-A 953 012, DE-A 1 090 196, EP-A 0 546 399, CN 105218780, CN 103881050, CN 101717571, US 3 183 112, EP-A 0 416 338, EP-A 0 751 163, EP-A 1 378 529, EP-A 1 378 530, EP-A 2 174 967, JP 63260915 o JP 56059828 o son mezclas de al menos dos de estos poliisocianatos.

- 50 Por último, los componentes de poliisocianato B) adecuados son también los que tienen grupos isocianatos aromáticos y alifáticos, por ejemplo los trímeros mixtos o alofonatos de 2,4- y/o 2,6-TDI con HDI descritos en DE-A 1 670 667, EP-A 0 078 991, EP-A 0 696 606 y EP-A 0 807 623.

- 55 Para producir las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, se utilizan preferentemente componentes de poliisocianato B) a base de 2,4- y/o 2,6-TDI con estructura de uretano y/o isocianurato, que comprenden un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1,5 % en peso, preferentemente inferior al 1,0 % en peso, particularmente preferentemente inferior al 0,5 % en peso, basado en el contenido de sólidos del poliisocianato. El contenido de monómero residual se mide de acuerdo con la norma DIN EN ISO 10283:2007-11 mediante cromatografía de gases con un estándar interno.

Los componentes de poliisocianato B) particularmente preferidos para producir las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención son poliisocianatos de TDI que comprenden grupos de uretano del tipo mencionado,

particularmente productos de reacción de bajo monómero de 2,4- y/o 2,6-TDI con 1,1,1-trimetilolpropano (TMP) y opcionalmente más preferentemente alcoholes de bajo peso molecular como el dietilenglicol.

Los componentes de poliisocianato B) utilizados en la producción de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención están preferentemente en forma hidrófoba. Sin embargo, también es posible modificar opcionalmente los componentes de poliisocianato B) de forma hidrofílica, por ejemplo mediante el procedimiento descrito anteriormente en la producción de los componentes de poliisocianato A), haciendo reaccionar con compuestos orgánicos que tengan grupos de ácido sulfónico y/o sulfonato D) que sean reactivos a los grupos de isocianato y/o a los alcoholes de poliéter hidrofílicos no iónicos especificados como compuesto E). Los ácidos sulfónicos D) que tienen al menos un grupo que es reactivo a los grupos isocianato se utilizan en este caso, si es que se utilizan, en cantidades tales que los componentes de poliisocianato B) resultantes comprenden del 0,60 al 2,00 % en peso, preferentemente del 0,80 al 1,80 % en peso, particularmente preferentemente del 1,00 al 1,60 % en peso, de grupos sulfonato (calculados como SO_3 ; peso molar = 80 g/mol) en forma químicamente ligada. Los compuestos hidrofílicos no iónicos E) pueden utilizarse en este caso, si es que se utilizan, en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 25 % en peso, particularmente preferentemente hasta el 20 % en peso, en base al componente DE poliisocianato B).

Para mejorar la compatibilidad, los componentes de poliisocianato B) también pueden modificarse opcionalmente por reacción con alcoholes alifáticos o alcoholes de ésteres de ácidos grasos, como se ha descrito anteriormente como compuestos hidrófobos E) en la producción de los componentes de poliisocianato A). Tales compuestos hidrófobos E) se utilizan en este caso, si acaso, en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, particularmente preferentemente hasta el 10 % en peso, en base a los componentes de poliisocianato B).

Para producir las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, el componente de poliisocianato A) que comprende grupos sulfonato y el componente de poliisocianato B) se mezclan y homogeneizan a temperaturas de 20 a 200 °C preferentemente, particularmente preferentemente de 30 a 160 °C, especialmente preferentemente de 35 a 120 °C con la ayuda de aparatos de mezcla adecuados, donde las proporciones se seleccionan de manera que la proporción del componente de poliisocianato B) sea del 7 al 43 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, más preferentemente del 15 al 35 % en peso y más particularmente preferentemente del 20 al 30 % en peso de la cantidad total de los componentes A) y B).

Los componentes de poliisocianato A) y B) pueden mezclarse sin disolventes. Preferiblemente, antes, durante o después de la mezcla real, se añaden a los componentes de poliisocianato A) y/o B), especialmente al componente de poliisocianato B), disolventes orgánicos adecuados que son inertes a los grupos reactivos de los componentes de partida, especialmente a los grupos de isocianato. Ejemplos de disolventes adecuados son los disolventes de pintura habituales que se conocen per se, como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monometilo o éter monoetilico de etilenglicol, acetato de 1-metoxi-2-propilo (MPA), acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, aguarrás mineal, aromáticos relativamente altamente sustituidos, del tipo comercializado, por ejemplo, bajo los nombres de nafta solvente, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), ésteres carbónicos como el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo, el carbonato de 1,2-etileno y el carbonato de 1,2-propileno, lactonas como la β -propiolactona, la γ -butirolactona, la ϵ -caprolactona y la ϵ -metilcaprolactona, y también disolventes como el diacetato de propilenglicol, el éter dimetilico de dietilenglicol, el éter dimetilico de dipropilenglicol, el acetato de butilglicol, el acetato de butildiglicol, el 1,3-dioxolano, la N-metilpirrolidona y la N-metilcaprolactama, o mezclas de al menos dos de estos disolventes.

En la producción de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, los disolventes orgánicos se utilizan, si es que se utilizan, en cantidades tales que los productos del procedimiento resultantes tienen preferentemente un contenido de sólidos (fracciones no volátiles) del 40 al 95 % en peso, particularmente preferentemente del 50 al 90 % en peso, especialmente preferentemente del 60 al 85 % en peso.

Los productos del procedimiento de acuerdo con la invención son mezclas de poliisocianato que comprenden grupos sulfonato, opcionalmente disueltos en disolvente orgánico, que pueden convertirse fácilmente en dispersiones preferentemente estables a la sedimentación, sin utilizar altas fuerzas de cizallamiento, simplemente agitando en agua.

Opcionalmente, antes de la emulsión, se añaden a las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención otros poliisocianatos no hidrofílicos, por ejemplo los del tipo especificado como poliisocianatos adecuados C) y/o como componente de poliisocianato B), con lo que se obtienen mezclas de poliisocianatos que siempre que se respeten las especificaciones hechas anteriormente con respecto al contenido de grupos sulfonato y la proporción de componentes de poliisocianato que tienen grupos isocianato enlazados aralifáticamente y/o aromáticamente, son también mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, ya que éstas consisten generalmente en mezclas de

- (i) mezclas de poliisocianato modificadas hidrofílicamente con grupos sulfonato de acuerdo con la invención y
- (ii) poliisocianatos no modificados del tipo mencionado a modo de ejemplo.

En tales mezclas, los componentes de poliisocianato A) que comprenden grupos sulfonato presentes en las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención asumen la función de un emulsionante para los poliisocianatos no hidrofílicos que se mezclan posteriormente.

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

Para ello, las mezclas de poliisocianato se utilizan preferentemente en forma de emulsiones acuosas que pueden reaccionar en combinación con compuestos de polihidroxilo dispersos en agua en el contexto de sistemas acuosos de dos componentes.

Las mezclas de poliisocianato que comprenden grupos sulfonato de acuerdo con la invención se utilizan particularmente de forma preferente como reticulantes para aglutinantes de pintura o componentes de aglutinantes de pintura, disueltos o dispersos en agua, que tienen grupos reactivos a los grupos isocianato, especialmente grupos hidroxilo alcohólicos, en la producción de recubrimientos utilizando composiciones de recubrimiento acuosas basadas en dichos aglutinantes o componentes de aglutinantes. El reticulante, opcionalmente en forma emulsionada, puede combinarse aquí con los aglutinantes o componentes aglutinantes mediante una simple agitación por cualquier procedimiento antes de procesar las composiciones de recubrimiento o incluso utilizando pistolas de pulverización de dos componentes.

Los aglutinantes de pintura o los componentes de aglutinantes de pintura que pueden mencionarse en este contexto incluyen: poliacrílatos que comprenden grupos hidroxilos, disueltos o dispersos en agua, especialmente los del intervalo de peso molecular de 1000 a 20 000, que son valiosos aglutinantes de dos componentes con poliisocianatos orgánicos como reticulantes, u opcionalmente resinas de poliéster modificadas con uretano que comprenden grupos hidroxilos, dispersos en agua, del tipo conocido por la química de resinas de poliéster y alquídicas. En principio, son adecuados como asociados de reacción para las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención cualquier aglutinante, disuelto o disperso en agua, que comprenda grupos reactivos a los isocianatos. También incluyen, por ejemplo, poliuretanos o poliureas dispersas en agua, que pueden reticularse con poliisocianatos debido a los átomos de hidrógeno activos presentes en los grupos uretano o urea.

La presente invención proporciona además una composición de recubrimiento que comprende al menos una mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención.

En el caso del uso de acuerdo con la invención como componente reticulante para aglutinantes de pintura acuosos, las mezclas de poliisocianato que comprenden grupos sulfonato de acuerdo con la invención se utilizan generalmente en cantidades tales que corresponden a una relación de equivalencia de grupos NCO a grupos que son reactivos a los grupos NCO, especialmente grupos hidroxilos alcohólicos, de 0,5:1 a 2:1.

Las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención pueden mezclarse opcionalmente en cantidades menores, sin embargo, con aglutinantes de pintura acuosos no funcionales, con el fin de lograr propiedades muy específicas, como un aditivo para mejorar la adhesión, por ejemplo.

Las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención también pueden utilizarse, por supuesto, en una forma en la que se bloquean con agentes de bloqueo conocidos per se de la química del poliuretano, en combinación con los citados aglutinantes de pintura acuosos o componentes de aglutinantes de pintura, como sistemas acuosos de cocción de PUR de un componente. Los agentes bloqueadores adecuados son, por ejemplo, el malonato de dietilo, el acetoacetato de etilo, la oxima de acetona, la oxima de butanona, la ϵ -caprolactama, el 3,5-dimetilpirazol, el 1,2,4-triazol, el dimetil-1,2,4-triazol, el imidazol o mezclas de al menos dos de estos agentes bloqueadores.

Los sustratos contemplados para los recubrimientos acuosos formulados con las mezclas inventivas de poliisocianato que comprenden grupos sulfonato incluyen cualquier sustrato deseado, como, por ejemplo, metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos rígidos y flexibles, textiles, cuero y papel, que antes del recubrimiento pueden ser provistos opcionalmente de las imprimaciones habituales. Un campo de aplicación preferido para las mezclas de poliisocianato que comprenden grupos sulfonato de acuerdo con la invención son los barnices acuosos de dos componentes para el barnizado de madera y muebles.

En general, las composiciones acuosas de recubrimiento formuladas con las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, a las que se pueden incorporar opcionalmente los auxiliares y aditivos habituales en el sector de los recubrimientos, siendo ejemplos los auxiliares de control de flujo, los colorantes, los pigmentos de color, los agentes de carga, agentes de matificación o los emulsionantes, especialmente los denominados emulsionantes externos no reactivos con los grupos isocianato, como se describe por ejemplo en EP-A 0 486 881 y en WO 97/31960 tienen propiedades técnicas de recubrimiento que son buenas incluso en el caso de secado a temperatura ambiente.

Por supuesto, pueden secarse alternativamente en condiciones forzadas a temperatura elevada o por cocción a temperaturas de hasta 260 °C.

La presente invención proporciona además un sustrato recubierto con una composición de recubrimiento de acuerdo con la invención opcionalmente curada por la acción del calor.

Como componente reticulante en composiciones de recubrimiento acuosas, las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención ofrecen la ventaja de un secado claramente más rápido, con una vida útil práctica igualmente larga, en comparación con los poliisocianatos que comprenden grupos sulfonato conocidos hasta la fecha del arte previo.

Gracias a su excelente emulsionabilidad en agua, que permite una distribución homogénea y especialmente fina en los aglutinantes de pintura acuosos, proporcionan recubrimientos con excelentes propiedades ópticas, en particular un alto brillo superficial, fluidez y alta transparencia, e incluso permiten también una aplicación sin ampollas en espesores de capa mayores de lo que es posible con los reticulantes de poliisocianato alifático puro disponibles en el mercado.

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención muestran un secado sorprendentemente rápido incluso a temperatura ambiente, de manera que se recomiendan especialmente para su uso en las industrias de la madera y el mueble, donde son deseables propiedades como tiempos de ciclo cortos y una lijabilidad lo más rápida posible.

Además del uso preferente como componentes reticulantes para recubrimientos acuosos de 2K-PUR, las mezclas de poliisocianato que comprenden grupos sulfonato de acuerdo con la invención son extraordinariamente adecuadas como reticulantes para adhesivos de dispersión acuosos, recubrimientos de cuero y textiles o pastas de impresión textil, como auxiliares de papel sin AOX o incluso como aditivos para materiales de construcción minerales, por ejemplo, hormigón o mortero.

Las características especificadas como preferidas para la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención son también preferidas para los demás objetos de la invención.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la presente invención, pero no deben entenderse en modo alguno como una restricción del alcance de la protección.

Ejemplos

Todos los porcentajes se basan en el peso, a menos que se indique lo contrario.

El contenido de NCO se determinó por titrimetría de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909:2007-05.

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

El contenido de monómero residual se midió de acuerdo con la norma DIN EN ISO 10283:2007-11 mediante cromatografía de gases con un estándar interno.

El contenido de agua se determinó por titulación volumétrica de Karl Fischer de acuerdo con la norma DIN 53715 (creada en base a la norma DIN 51777 Parte 1 (edición de 1973)) utilizando una unidad de titulación automática Titrand 841 de Methrom. El intervalo de medición de este procedimiento es de 0,01 a 99 % en peso.

El brillo de los recubrimientos obtenidos se midió por reflectometría de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2813:2015-02 en el ángulo de 60° y 20°. Cuanto mayor sea el valor de la medición, mayor será el brillo.

La turbidez se midió de acuerdo con la norma DIN EN ISO 13803:2015-02 en el ángulo de 20°. Cuanto más bajo sea el valor de la turbidez, más libre de nubosidad es el recubrimiento.

La amortiguación del péndulo según König se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1522; 2007-04 en placas de vidrio.

Las propiedades de secado de los sistemas de recubrimiento se determinaron de acuerdo con la norma DIN 53150:2002-09.

El espesor máximo de la capa sin ampollas (grado de formación de ampollas) se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2:2016-07.

La resistencia a los productos químicos se determinó mediante el procedimiento descrito en la norma DIN EN 12720:2014-02 utilizando café, vino tinto, agua, mostaza y etanol como líquidos de prueba.

Compuestos de partida

Poliisocianatos C)

Poliisocianato C1

Poliisocianato de HDI que comprende grupos isocianurato, producido por trimerización catalítica de HDI basada en el Ejemplo 11 de EP-A 330 966, con la modificación de que la reacción se detuvo mediante la adición de fosfato de dibutilo a un contenido de NCO de la mezcla cruda del 40 %. Posteriormente, el HDI no convertido se eliminó por destilación en capa fina a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,2 mbar.

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

Poliisocianato C2

- 5 Poliisocianato de PDI que comprende grupos isocianurato, producido por trimerización catalítica de PDI por el procedimiento descrito en WO 2016/146579 para el componente de poliisocianato A2). La reacción se desactivó a un contenido de NCO de la mezcla cruda del 36,7 % mediante la adición de una cantidad equimolar de fosfato de dibutilo, basada en la cantidad de catalizador utilizado, y una agitación adicional durante 30 minutos a 80 °C. Posteriormente, el PDI no convertido se eliminó por destilación en capa fina a una temperatura de 140 °C y una presión de 0,5 mbar.

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

10 **Ácidos aminosulfónicos D)**

Como ácido aminosulfónico se utilizó el ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Munich, DE), que tenía un contenido de agua del 0,4 % después de 3 horas de secado al vacío (100 °C / ca. 0,5 mbar).

Componente de poliisocianato A1)

- 15 Se agitaron 943,9 g (4,88 val) del poliisocianato de partida que contiene grupo isocianato C1) junto con 36,0 g (0,16 val) de ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (CAPS), 20,1 g (0,16 mol) de dimetilciclohexilamina y 0,05 g (50 ppm) de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol bajo nitrógeno seco a 100 °C durante 4:00 horas hasta que prevaleció una mezcla de poliisocianato sustancialmente clara que comprende grupos sulfonato. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente y la filtración sobre una capa de filtro T 5500 (Seitz), se determinaron los siguientes datos característicos:

| | |
|--------------------------------|---|
| Contenido de NCO: | 19,8 % |
| Funcionalidad de NCO: | 3,3 |
| Viscosidad (23 °C): | 8210 mPas |
| Número de color (Hazen): | 18 |
| Contenido del grupo sulfonato: | 1.30 % (calculado como SO ₃ ; peso molar % = 80 g/mol) |

- 20
- Componente de poliisocianato A2)**
- 25 Se agitaron 960,7 g (4,92 val) del poliisocianato de partida que contiene grupo isocianato C1) junto con 25,0 g (0,11 val) de ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (CAPS), 14,3 g (0,11 mol) de dimetilciclohexilamina y 0,05 g (50 ppm) de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol bajo nitrógeno seco a 100 °C durante 3:30 horas hasta que prevaleció una mezcla de poliisocianato sustancialmente clara que comprende grupos sulfonato. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente y la filtración sobre una capa de filtro T 5500 (Seitz), se determinaron los siguientes datos característicos:

| | |
|--------------------------------|---|
| Contenido de NCO: | 20,2 % |
| Funcionalidad de NCO: | 3,3 |
| Viscosidad (23 °C): | 4050 mPas |
| Número de color (Hazen): | 18 |
| Contenido del grupo sulfonato: | 0.90 % (calculado como SO ₃ ; peso molar % = 80 g/mol) |

Componente de poliisocianato A3)

- 5 Se agitaron 965,3 g (4,99 val) del poliisocianato de partida que contiene grupo isocianato C1) junto con 22,1 g (0,10 val) de ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (CAPS), 12,6 g (0.10 mol) de dimetilciclohexilamina y 0,05 g (50 ppm) de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol bajo nitrógeno seco a 100 °C durante 3:30 horas hasta que prevaleció una mezcla de poliisocianato sustancialmente clara que comprende grupos sulfonato. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente y la filtración sobre una capa de filtro T 5500 (Seitz), se determinaron los siguientes datos característicos:

| | |
|--------------------------------|---|
| Contenido de NCO: | 20,5 % |
| Funcionalidad de NCO: | 3,3 |
| Viscosidad (23 °C): | 3740 mPas |
| Número de color (Hazen): | 20 |
| Contenido del grupo sulfonato: | 0.80 % (calculado como SO ₃ ; peso molar % = 80 g/mol) |

Componente de poliisocianato A4)

- 10 Se agitaron 937,2 g (4,86 val) del poliisocianato de partida que contiene grupo isocianato C2) junto con 40,0 g (0,18 val) de ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (CAPS), 22,8 g (0,18 mol) de dimetilciclohexilamina, 0.05 g (50 ppm) de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol y 250 g de MPA bajo nitrógeno seco a 100 °C durante 3:15 horas hasta que prevalezca una mezcla de poliisocianato sustancialmente clara que comprenda grupos sulfonato. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente y la filtración sobre una capa de filtro T 5500 (Seitz), se determinaron los siguientes datos característicos:

| | |
|--------------------------------|--|
| Contenido de NCO: | 15,7 % |
| Funcionalidad de NCO: | 3,4 |
| Contenido de sólidos | 80 % |
| Viscosidad (23 °C): | 3420 mPas |
| Número de color (Hazen): | 17 |
| Contenido del grupo sulfonato: | 1.45 % (calculado como SO ₃ ; peso molar % = 80 g/mol, sobre sólidos) |

Componente de poliisocianato B1)

- 20 Poliisocianato TDI que contiene grupo uretano, producido según el ejemplo 4 de EP-A 0 546 399, con la modificación de que se utiliza una mezcla de 80 % de 2,4-TDI y 20 % de 2,6-TDI y la resina amarilla pálida resultante se disuelve en concentración al 60 % en acetato de 1-metoxi-2-propilo (MPA).

| | |
|--------------------------|----------|
| Contenido de NCO: | 10,6 % |
| Funcionalidad de NCO: | 3,3 |
| 2,4-TDI monomérico: | 0,13 % |
| 2,6-TDI monomérico: | 0,14 % |
| Viscosidad (23 °C): | 370 mPas |
| Número de color (Hazen): | 34 |

Ejemplos 1 a 10 (inventivo y comparativo)

5 Los componentes de poliisocianato A1), A2) y A3) se mezclaron con el componente de poliisocianato B1) a 30 °C en proporciones variables y se homogeneizaron mediante agitación durante 30 minutos. El contenido de sólidos de las mezclas de poliisocianato se ajustó posteriormente con MPA al 70 % en cada caso.

La tabla 1 siguiente muestra las composiciones respectivas y los datos característicos de las mezclas de poliisocianato obtenidas.

Ejemplos 11 a 20 (inventivo y comparativo)

10 Se mezclaron 100 partes en peso de una dispersión acuosa comercial de poliácido hidroxifuncional que tiene un contenido de sólidos del 40 % y un contenido de OH del 3,0 %, basado en los sólidos de la resina, obtenible bajo el nombre de Bayhydrol A 2651 (Covestro AG, Leverkusen), con 2,6 partes en peso de un agente humectante no iónico comercial (Surfynol AD01, Evonik Materials Netherlands BV, Utrecht), 0,16 partes en peso de un aditivo comercial de control de flujo (TEGO Flow 425, Evonik Resource Efficiency GmbH, Essen) y 0,16 partes en peso de un espesante comercial (OPTIFLO-TVS VF, BYK-Chemie GmbH, Wesel). A este material de recubrimiento transparente se le añadieron las mezclas de poliisocianato de los Ejemplos 1 a 10, en cada caso en las cantidades especificadas en la Tabla 2 (en cada caso correspondientes a una relación equivalente de grupos isocianato a grupos hidroxilo alcohólicos de 1,5: 1) y la mezcla se homogeneizó agitando a 1000 rpm durante 5 minutos. A continuación, el contenido de sólidos de los recubrimientos transparentes se ajustó al 45 % mediante la adición de agua.

20 A modo de comparación, utilizando el mismo procedimiento, se produjo igualmente un recubrimiento transparente a partir de 100 partes en peso de Bayhydrol A 2651 y 32,12 partes en peso del componente de poliisocianato A1) en MPA o 32,4 partes en peso de una solución al 70 % del componente de poliisocianato A4) (en cada caso correspondiente a una relación equivalente de grupos isocianato a grupos hidroxilo alcohólicos de 1,5: 1).

25 Los recubrimientos se aplicaron con la ayuda de un marco de estirado en un espesador de capa de película húmeda de 200 µm (aprox. 90 µm en seco) sobre placas de vidrio y láminas de plexiglás negro y se secaron en cada caso a temperatura ambiente (aprox. 25 °C) y una humedad relativa del aire del 50 %. La tabla 2 muestra las propiedades relacionadas con la pintura de los recubrimientos obtenidos.

El tiempo de procesamiento de las mezclas listas para la aplicación fue > 6 horas en todos los casos.

Tabla 1

| Ejemplos | 1 Comparativo | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 Comparativo | 7 | 8 Comparativo | 9 | 10 |
|--|---------------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------|---------------|-------|-------|
| Componente de poliisocianato A1) | 664,7 | 630,1 | 559,8 | 489,9 | 420,0 | 385,0 | - | - | 525,0 | - |
| Componente de poliisocianato A2) | - | - | - | - | - | - | 630,1 | - | - | - |
| Componente de poliisocianato A3) | - | - | - | - | - | - | - | 630,1 | - | - |
| Componente de poliisocianato A4) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 743,9 |
| Componente de poliisocianato B1) | 58,9 | 116,4 | 233,6 | 350,2 | 466,7 | 525,0 | 116,4 | 116,4 | 291,7 | 174,9 |
| MPA | 276,4 | 253,4 | 206,6 | 159,9 | 113,3 | 90,0 | 253,4 | 253,4 | 183,3 | 81,2 |
| Contenido de NCO [%] | 13,8 | 13,7 | 13,6 | 13,4 | 13,3 | 13,2 | 14,0 | 14,1 | 13,5 | 13,5 |
| Viscosidad (23°C): [mPas] | 115 | 125 | 222 | 261 | 326 | 342 | 193 | 188 | 256 | 305 |
| Contenido de sólidos [%] | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| SO ₃ ; contenido en A1) ^{a)} [%] | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 0,90 | 0,80 | 1,30 | 1,45 |
| Proporción de B1) ^{b)} [%] | 5,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 45,0 | 10,0 | 10,0 | 25,0 | 15,0 |

^{a)} calculado como SO₃; peso molar = 80 g/mol (en sólidos)

^{b)} basado en la cantidad total de los componentes A1) y B1), (en cada caso sólido/sólido)

Tabla 2:

| Ejemplo | 11 Comparativo | 12 Comparativo | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 Comparativo |
|--|------------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| Componente de poliisocianato A1) | [partes en peso] ^{a), b)} | | | | | | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 1 | [partes en peso] ^{a)} | 32,30 | | | | | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 2 | | | 32,47 | | | | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 3 | [partes en peso] ^{a)} | | | 32,83 | | | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 4 | [partes en peso] ^{a)} | | | | 33,19 | | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 5 | [partes en peso] ^{a)} | | | | | 33,50 | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 6 | [partes en peso] ^{a)} | | | | | | 33,75 |
| Brillo a 20°/60 °C | | 86/92 | 85/90 | 85/91 | 83/90 | 84/91 | 19/54 |
| Turbidez | | 8 | 7 | 11 | 12 | 33 | 303 |
| Secado c) | T1 | [mín a 23 °C] | 53 | 52 | 50 | 48 | 48 |
| | T4 | [mín a 23 °C] | 360 | 276 | 249 | 216 | 224 |
| Dureza del péndulo ^{d)} [s] | | después de 3 h/23°C | 10 | 35 | 40 | 48 | 16 |
| | | después de 6 h/23°C | 51 | 44 | 61 | 61 | 21 |
| | | después de 1 h/23°C | 76 | 58 | 79 | 71 | 34 |
| | | después de 7 h/23°C | 91 | 80 | 91 | 88 | 61 |

a) basado en 100 partes en peso de Bayhydrol A 2651

b) como solución al 70 % en MPA

c) determinación del secado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9117-5:2012-11

d) dureza del péndulo de König (DIN 53157, medida en películas de recubrimiento secadas a RT

Tabla 2 (continuación):

| Ejemplo | 18 | 19 Comparativo | 20 | 21 | 22 Comparativo |
|--|-------|-------------------|-------|-------|-------------------|
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 7 [partes en peso] ^{a)} | 31,8 | | | | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 8 [partes en peso] ^{a)} | | 31,6 | | | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 9 | | | 33,0 | | |
| Mezcla de poliisocianato del ejemplo 10 [partes en peso] ^{a)} | | | | 33,0 | |
| Componente de poliisocianato A4) [partes en peso] ^{a)} | | | | | 32,4 |
| Brillo a 20°/60 °C | 79/88 | 59/81 | 84/90 | 83/90 | 85/90 |
| Turbidez | 23 | 167 | 10 | 13 | 9 |
| Secado c) T1 [mín a 23 °C] | 54 | 51 | 53 | 56 | 55 |
| T4 [mín a 23 °C] | 265 | 272 | 230 | 255 | 383 |
| Dureza del péndulo ^{d)} [s] después de 3 h/23°C | 27 | 25 | 37 | 32 | 18 |
| después de 6 h/23°C | 50 | 48 | 64 | 64 | 54 |
| después de 1 h/23°C | 65 | 62 | 79 | 80 | 76 |
| después de 7 h/23°C | 84 | 81 | 92 | 91 | 95 |

a) basado en 100 partes en peso de Bayhydrol A 2651

b) como solución al 70 % en MPA

c) determinación del secado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9117-5:2012-11

d) dureza del péndulo de König (DIN 53157, medida en películas de recubrimiento secadas a RT

Los ejemplos 13 a 16 y 20 muestran que el uso de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención de los ejemplos 2 a 5 y 9 en combinación con el aglutinante acuoso dan películas de recubrimiento brillantes, claras y prácticamente sin turbidez que, en comparación con los recubrimientos reticulados con el poliisocianato alifático puro A1) (Ejemplo 11) y con la mezcla de poliisocianato del Ejemplo 1, que comprende sólo un 5 % en peso de poliisocianato aromático (Ejemplo 12), tienen la ventaja de un secado claramente más rápido (T4) a una larga vida útil sin cambios de > 6 horas. El ejemplo comparativo 17 muestra que la mezcla de poliisocianato que tiene una proporción del 45 % en peso de poliisocianato aromático B1) es incompatible con la dispersión acuosa de aglutinante y da una película de recubrimiento muy turbia reconocible por el bajo brillo.

La comparación de los ejemplos 18 y 19 demuestra que para conseguir películas de recubrimiento claras y sin turbidez, se requiere una cierta cantidad mínima de grupos sulfonato en el componente A) de poliisocianato.

El ejemplo 21 y el ejemplo comparativo 22 muestran la ventaja del secado más rápido de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención mediante el ejemplo de un poliisocianato PDI que contiene isocianato.

Ejemplos 23 y 24 (comparativo)

Para determinar el grosor máximo de la capa sin ampollas, se aplicó el recubrimiento transparente del Ejemplo 20 y del Ejemplo comparativo 11 a láminas de plexiglás negro con la ayuda de un aplicador de película con separación por pasos y, en cada caso, se secó a temperatura ambiente (aprox. 25 °C) y una humedad relativa del aire del 55 %. La siguiente tabla muestra los grados de ampollamiento evaluados visualmente de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2:2016-07 (0 = mejor grado; 5 = peor grado) para varios espesores de capa aplicados.

Tabla 3

| Ejemplos | 23 | | | | | 24 Comparativo | | | | |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|-----|-----|-----|-----|
| Recubrimiento transparente de ejemplo | 20 | | | | | 11 | | | | |
| Espesor de la capa aplicada [µm] | 200 | 250 | 300 | 400 | 500 | 200 | 250 | 300 | 400 | 500 |
| Cantidad de ampollas | 0 | 0 | 0 | 2 | 2,5 | 0 | 0 | 1 | 4 | 4,5 |
| Tamaño de la ampolla | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 |

La comparación muestra que la película de recubrimiento (ejemplo 20) reticulada con la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención del ejemplo 9, a pesar de su proporción de grupos de isocianato aromático altamente reactivos al agua, con un espesor de capa de aplicación de 300 µm, sigue secándose completamente sin ampollas, e incluso con espesores de aplicación más elevados muestra una formación de ampollas claramente menor que el recubrimiento del ejemplo 11 reticulado con el componente de poliisocianato alifático puro A1).

Ejemplo 25 y 26 (inventivo y comparativo)

Se mezclaron 100 partes en peso de una dispersión acuosa comercial de poliacrilato hidroxifuncional que tiene un contenido de sólidos del 40 % y un contenido de OH del 3,0 %, basado en los sólidos de la resina, obtenible bajo el nombre de Bayhydrol A 2651 (Covestro AG, Leverkusen), con 2,8 partes en peso de un agente humectante no iónico comercial (Surfynol AD01, Evonik Materials Netherlands BV, Utrecht), 38,2 partes en peso de una dispersión acuosa de pigmento blanco comercial (White Aquamac 6, Proquimac PFC, S.A., Barcelona, España), 2,0 partes en peso de un espesante comercial (OPTIFLO-TVS VF, BYK-Chemie GmbH, Wesel) y 29,8 partes en peso de agua desionizada, para obtener un recubrimiento blanco. A esta mezcla madre se añadieron 37,4 partes en peso de la mezcla de poliisocianato del ejemplo 9 (lo que corresponde a una relación equivalente de grupos isocianato a grupos hidroxilo alcohólicos de 1,7: 1) y la mezcla se homogeneizó agitando a 1000 rpm durante 5 minutos.

A modo de comparación, utilizando el mismo procedimiento, se produjo un recubrimiento blanco a partir de 100 partes en peso de Bayhydrol A 2651 y 36,3 partes en peso de una solución al 70 % del componente de poliisocianato A1) en MPA (lo que corresponde a una relación equivalente de grupos isocianato a grupos hidroxilo alcohólicos de 1,7: 1).

Los recubrimientos se aplicaron con la ayuda de un marco de estirado de película en un espesor de capa húmeda de 200 µm (aprox. 90 µm en seco) sobre placas de vidrio y se secaron en cada caso a 50 °C durante 16 horas. Después de otras 24 horas a 23 °C, los recubrimientos blancos así obtenidos se sometieron a pruebas de resistencia química de acuerdo con la norma DIN EN 12720:2014-02. La Tabla 4 muestra los resultados de las pruebas tras diversos periodos de prueba.

Tabla 4

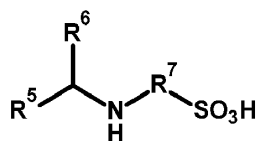
| Ejemplos | | | 25 | 26 Comparativo |
|---|----------------------|------------------|-----|----------------|
| | | Tiempo de prueba | | |
| Resistencia ^{a)} a | Café | 6 h | 5 | 5 |
| | | 16 h | 5 | 5 |
| | Vino tinto | 6 h | 5 | 5 |
| | | 16 h | 5 | 5 |
| | Agua | 6 h | 5 | 5 |
| | | 16 h | 5 | 5 |
| | Mostaza | 6 h | 5 | 5 |
| | | 16 h | 5 | 5 |
| | Etanol ^{b)} | 1 h | 4,5 | 4,5 |
| ^{a)} procedimiento conforme a la norma DIN EN 12720:2014-02, evaluación de 0 a 5 (0 = peor, 5 = mejor grado) | | | | |
| ^{b)} como solución acuosa al 48 % | | | | |

Los ejemplos muestran que la película de recubrimiento (Ejemplo 25) reticulada con la mezcla inventiva de poliisocianato del Ejemplo 9 tiene tan buena resistencia a los productos químicos domésticos como el recubrimiento reticulado con el componente de poliisocianato alifático puro A1).

5

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de poliisocianatos que comprende un componente de poliisocianato A) que tiene grupos de isocianato enlazados alifática y/o cicloalifáticamente y un componente de poliisocianato B) que tiene grupos de isocianato enlazados aralifática y/o aromáticamente, **caracterizada porque** el componente de poliisocianato A) comprende al menos el 0.85 % en peso de grupos sulfonato (calculados como SO₃; peso molar = 80 g/mol) en forma químicamente enlazada y la proporción del componente de poliisocianato B) es del 7 al 43 % en peso de la cantidad total de los componentes A) y B).
2. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente de poliisocianato A) es un producto de reacción de al menos un poliisocianato alifático y/o cicloalifático C) con al menos un compuesto orgánico D) que tiene al menos un grupo que es reactivo a los grupos isocianato y que comprende uno o más grupos ácido sulfónico y/o sulfonato y, opcionalmente, al menos un compuesto no iónico hidrofílico o hidrófobo E) que comprenda al menos un grupo que es reactivo a los grupos isocianato, que se haya preparado opcionalmente en presencia de otros auxiliares y aditivos F).
3. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** el poliisocianato C) es cualquier diisocianato y/o poliisocianato que tenga grupos isocianato enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente.
4. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, **caracterizada porque** el poliisocianato C) es de los basados en PDI, HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, preferentemente PDI y/o HDI.
5. Mezcla de poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizada porque** el compuesto orgánico D) es un ácido sulfónico hidroxí, mercapto y/o aminofuncional y/o una sal del mismo.
6. Mezcla de poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizada porque** el compuesto orgánico D) es un ácido sulfónico aminofuncional de la fórmula general (III) y/o una sal del mismo,



(III),

- en la que en la fórmula (III) R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente, radicales idénticos o diferentes y son hidrógeno o radicales orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o aromáticos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, que están sustituidos o no sustituidos y/o comprenden heteroátomos en la cadena, en los que R⁵ y R⁶, en combinación entre sí y opcionalmente con otro átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno, pueden formar anillos cicloalifáticos o heterocíclicos de 3 a 8 átomos de carbono, que pueden estar opcionalmente sustituidos, y R⁷ es un radical alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.
7. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizada porque** el compuesto orgánico D) es el ácido 2-isopropilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 3-isopropilaminopropano-1-sulfónico, el ácido 4-isopropilaminobutano-1-sulfónico, el ácido 2-ciclohexilaminoetano-1-sulfónico, el ácido 3-ciclohexilaminopropano-1-sulfónico y/o el ácido 4-ciclohexilaminobutano-1-sulfónico y/o sus sales.
8. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizada porque** el compuesto orgánico D) está presente en una proporción de al menos 20 % en moles en forma de grupos sulfonato neutralizados con N,N-dimetilbutilamina, N,N-dietilmetilamina, N,N-diisopropiletilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilpiperidina, N-etilmorfolina.
9. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizada porque** el compuesto orgánico no iónico hidrofílico o hidrófobo E) es alcoholes de poliéter de óxido de etileno puros y/o alcoholes de poliéter de óxido de alquileo mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo consisten en unidades de óxido de etileno en una proporción de al menos 70 % en moles, y/o alcoholes alifáticos o alcoholes de ésteres de ácidos grasos que comprenden en cada caso al menos 8 átomos de carbono.
10. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el componente de poliisocianato A) comprende al menos el 0,90 % en peso, preferentemente el 0,95 % en peso, más

preferentemente del 1,00 al 3,00 % en peso y más preferentemente del 1,10 al 1,80 % en peso de grupos sulfonato (calculados como SO_3 ; peso molar = 80 g/mol) en forma químicamente enlazada.

5 11. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** el componente de poliisocianato B) son poliisocianatos que tienen estructura de uretano y/o isocianato obtenibles a partir de 2,4- y/o 2,6-TDI monomérico por reacción con polioles y/u oligomerización.

12. Mezcla de poliisocianatos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** la proporción del componente de poliisocianato B) es del 10 al 40 % en peso, preferentemente del 15 al 35 % en peso y más preferentemente del 20 al 30 % en peso, de la cantidad total de los componentes A) y B).

10 13. Uso de al menos una mezcla de poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano.

14. Composición de recubrimiento que comprende al menos una mezcla de poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

15. Sustrato, recubierto con una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 14, opcionalmente curado por la acción del calor.