

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 783 798**

51 Int. Cl.:

C08G 18/77	(2006.01)	C08G 18/80	(2006.01)
C08G 18/18	(2006.01)	C09D 175/04	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/08	(2006.01)
C09D 201/00	(2006.01)	C08G 18/73	(2006.01)
C09J 201/00	(2006.01)		
C09J 175/04	(2006.01)		
C08G 18/70	(2006.01)		
C08G 18/62	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2013 PCT/CN2013/084311**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15035673**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2013 E 13893530 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3045485**

54 Título: **Poliisocianato modificado con ácido sulfámico, procedimiento de preparación y utilización del mismo**

30 Prioridad:

13.09.2013 CN 201310416013

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.09.2020

73 Titular/es:

**WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD. (33.3%)
No. 17, Tianshan Rd, YEDA
Yantai, Shandong 264000, CN;
WANHUA CHEMICAL (GUANGDONG) CO., LTD.
(33.3%) y
WANHUA CHEMICAL (NINGBO) CO., LTD. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**JI, XUESHUN;
JIN, YUNQUAN;
LIN, ZHENGCHAO;
WANG, ZHEN y
QI, RUIQUAN**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 783 798 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

Poliisocianato modificado con ácido sulfámico, procedimiento de preparación y utilización del mismo

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a poliisocianatos modificados y una mezcla de los mismos, al procedimiento de preparación de los mismos y a la utilización de los mismos en la producción de poliuretanos, especialmente la utilización como componentes de reticulación en el sector de revestimientos y adhesivos acuosos que comprenden grupos capaces de reaccionar con grupos isocianato.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Recientemente, con la creciente atención hacia la protección del medio ambiente, los poliisocianatos dispersables en agua se han utilizado cada vez más en cada sector porque son respetuosos con el medio ambiente. En primer lugar, se pueden utilizar como agentes de reticulación para preparar revestimientos acuosos de dos componentes con buenas propiedades; en segundo lugar, se pueden utilizar en adhesivos de dispersión acuosa como aditivos; además, se pueden utilizar para reticular otras dispersiones acuosas en el acabado e impresión de textiles, y se pueden utilizar como auxiliares para el tratamiento de humectación de papel.

En la actualidad, los poliisocianatos modificados dispersables en agua se pueden dividir de manera general en dos categorías: poliisocianatos modificados no iónicamente y poliisocianatos modificados iónicamente. Los poliisocianatos modificados no iónicamente utilizan principalmente poliéteres como materias primas para la modificación. Aunque los poliisocianatos modificados con poliéteres han sido ampliamente aceptados en el mercado, todavía tienen muchos defectos: por ejemplo, se debe utilizar una gran cantidad de poliéteres para proporcionar a los poliisocianatos una buena dispersión en agua, lo que disminuye significativamente la concentración de isocianatos en el sistema de poliisocianato; en segundo lugar, se requiere la ayuda de una gran fuerza de cizalla para que los poliisocianatos modificados se dispersen completamente en agua; además, estará presente una enorme cantidad de poliéteres en las películas de revestimiento solidificadas, lo que influirá en la resistencia al agua de las películas de revestimiento de forma permanente.

Para resolver estos problemas, se han conseguido modificaciones hidrófilas de poliisocianatos mediante la adición de grupos iónicos hidrófilos en poliisocianatos, y se han conseguido amplios éxitos.

En las Patentes EP0443138A y EP0548669A, se da conocer un procedimiento para introducir grupos carboxi para modificar poliisocianatos. Cuando los grupos carboxi se neutralizan, los poliisocianatos modificados se pueden dispersar en agua fácilmente sin una gran fuerza de cizalla. Pero los defectos son que los poliisocianatos modificados con ácidos carboxílicos no se pueden dispersar en el sistema con un pH inferior a 5; además, los iones formados después de la neutralización mediante aminas terciarias son buenos catalizadores para la autopolimerización de los isocianatos, lo que dará como resultado una disminución de la estabilidad en almacenamiento de los poliisocianatos modificados. Por lo tanto, los poliisocianatos modificados con grupos carboxi solo se pueden almacenar en formas no neutralizadas, y se neutralizarán antes de utilizarse, lo cual es difícil y tedioso de operar.

En la Patente CN101754990A, se da a conocer un procedimiento de utilización de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico para modificar poliisocianatos, dichos poliisocianatos modificados se pueden disolver en agua muy fácilmente después de la neutralización. Sin embargo, en dicho procedimiento se requiere utilizar una cierta cantidad de poliéteres, lo que da como resultado la disminución de la resistencia al agua de las películas de revestimiento; además, los ácidos sulfónicos utilizados comprenden un anillo de benceno, lo que da como resultado una disminución de las propiedades de resistencia al amarilleamiento de los revestimientos.

En la Patente DE4433929A, se da a conocer una preparación de poliisocianatos modificados con ácido sulfónico utilizando ácido sulfónico de tamaño molecular pequeño (ácido 2-hidroxiopropanosulfónico) y un ácido sulfónico de tamaño molecular grande (ácido poliétersulfónico terminado en hidroxilo, tal como los productos de la serie Tegomer) que, después de la ionización, dichos poliisocianatos modificados se pueden dispersar bien en agua. Sin embargo, el ácido 2-hidroxiopropanosulfónico utilizado en el presente documento es cancerígeno, y los sulfonatos de tamaño molecular grande especiales se proporcionan en la industria de manera general en forma de sales de sodio, y dado que un ácido sulfónico neutralizado mediante una base fuerte es poco compatible con el otro componente en el revestimiento de dos componentes, da como resultado un sistema opaco de dos componentes y un revestimiento no homogéneo. Y el ion sodio permanecerá en las películas de revestimiento e influirá en la resistencia al agua de las películas de revestimiento de forma permanente.

En la Patente CN1190450C, los poliisocianatos modificados se preparan utilizando ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico y ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico, los poliisocianatos modificados obtenidos se pueden dispersar en agua de manera homogénea sin una fuerza de cizalla elevada, y los poliisocianatos modificados con sulfonatos neutralizados mediante aminas terciarias poseen muy buena estabilidad

en almacenamiento. Sin embargo, el tiempo de reacción de la preparación de poliisocianatos modificados con ácidos sulfámicos del procedimiento de dicha patente es largo, los tipos de ácidos sulfámicos que se pueden utilizar para llevar a cabo las modificaciones hidrófilas de los poliisocianatos mediante una reacción de este tipo son muy limitados, solo se describen el ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico y el ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico, y se menciona explícitamente que muchos otros ácidos sulfámicos con estructuras muy similares no pueden reaccionar con poliisocianatos, incluso en condiciones más drásticas.

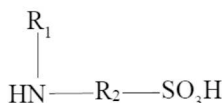
CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Uno de los objetivos de la presente invención es dar a conocer un poliisocianato modificado con ácido sulfámico sustituido con cicloalquilo, dicho poliisocianato modificado con ácido sulfámico posee ventajas de buena dispersión en agua y estabilidad en almacenamiento adecuada, los revestimientos de dos componentes producidos mediante dicho poliisocianato modificado con ácido sulfámico sustituido con cicloalquilo tienen una vida útil larga, y las películas de revestimiento tienen buenas propiedades y las ventajas de resistencia frente al agua y resistencia frente al ácido y resistencia frente a las bases y un brillo elevado.

Otro objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento de preparación de dicho poliisocianato modificado con ácido sulfámico, y el sesgo que se mencionó en el estado de la técnica anterior, de que otros ácidos sulfámicos con estructuras similares, excepto el ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico y el ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico, no pueden reaccionar con el poliisocianato, se puede superar mediante la mejora del proceso en la presente invención. El proceso del procedimiento es fácil de operar, de este modo, puede acortar el tiempo de reacción del ácido sulfámico y los poliisocianatos y las condiciones de reacción pueden ser más suaves.

Para conseguir los objetivos de la presente invención, la presente invención da a conocer las siguientes soluciones técnicas:

Desde un aspecto, la presente invención da a conocer dicho poliisocianato modificado con ácido sulfámico, que se prepara mediante una reacción de poliisocianato y ácido sulfámico con la fórmula de



En la fórmula anterior, R_1 es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R_2 es butilo;

o R_1 es uno de metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R_2 es propilo;

o R_1 es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R_2 es isobutilo;

preferentemente, R_1 es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo y cicloheptilo, R_2 es butilo; o R_1 es metilciclohexilo, p-metilciclohexilo y 3,3,5-trimetilciclohexilo, R_2 es propilo; o R_1 es ciclohexilo y metilciclohexilo, R_2 es isobutilo.

La cantidad de dicho ácido sulfámico es del 0,5-20 % en peso, preferentemente, del 1-10 % en peso del peso total de los poliisocianatos y el ácido sulfámico.

Los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico de la presente invención poseen las siguientes características:

- a) la funcionalidad promedio de isocianatos es, como mínimo, 1,8,
- b) el contenido de grupos isocianato es del 4,0-35,0 % en peso,
- c) el contenido de SO_3^- es del 0,1-6,8 % en peso, y opcionalmente
- d) el contenido de unidades etoxi que se unieron a la cadena de poliéter es del 0-15 % en peso, dicha cadena de poliéter comprende un promedio de unidades etoxi de 5-30;

preferentemente, los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico de la presente invención poseen las siguientes características:

- a) la funcionalidad promedio de isocianatos es de 2,0-4,8,
- b) el contenido de grupos isocianato es del 6,0-31,0 % en peso,
- c) el contenido de SO_3^- es del 0,2-4,8 % en peso,

y opcionalmente

d) el contenido de unidades etoxi que se unieron a la cadena de poliéter es del 4-12 % en peso, dicha cadena de poliéter comprende un promedio de unidades etoxi de 10-20.

5 El poliisocianato que se utiliza para preparar los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico, de la presente invención, es uno o más de poliisocianatos alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aralifáticos y poliisocianatos modificados con una funcionalidad promedio de 2,0-5,0 y un contenido de grupos isocianato del 7,0-32,0 % en peso.

10 Son preferentes uno o más de poliisocianatos alifáticos, alicíclicos y poliisocianatos modificados con una funcionalidad promedio de 2,0-5,0, y un contenido de grupos isocianato del 12,0-25,0 % en peso.

15 Los poliisocianatos modificados anteriores se prepararon mediante la modificación de, como mínimo, dos diisocianatos alifáticos, alicíclicos, aromáticos y/o aralifáticos simples y comprenden estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazinadiona y/o oxadiazinatriona. Los ejemplos específicos se pueden encontrar en los siguientes documentos de Patente: DE1670666A, DE1954093A, DE2414413A, DE2452532A, DE2641380A, DE3700209A, DE3900053A, DE3928503A, EP0336205A, EP0339396A y EP0798299A, etc.;

20 Los poliisocianatos modificados que comprenden grupos isocianurato, que se basan en uno o más de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y 4,4'-d ciclohexilmetandiisocianato (H₁₂MDI), son los más preferentes.

25 Los diisocianatos adecuados para la preparación de los poliisocianatos modificados anteriores que comprenden estructuras uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazinadiona y/o de oxadiazinatriona son aquellos que se pueden obtener mediante el procedimiento de fosgeno o el procedimiento libre de fosgeno, por ejemplo, mediante una escisión térmica de uretano. Los diisocianatos preferentes son aquellos con un peso molecular de 100-500 con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tales como 1,4-butandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2-metil-1,5-pentandiisocianato, 2,2-dimetil-1,5-pentandiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato y 2,4,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 1,10-decandiisocianato, 1,3-hexandiisocianato y 1,4-hexandiisocianato, 1,3-bis(isocianato-metil)-ciclohexano y 1,4-bis(isocianato-metil)-ciclohexano, isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-d ciclohexilmetandiisocianato (H₁₂MDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianato-metilciclohexano, bis(metiloisocianato)-norbornano, 1,3-bis(2-isocianato-propan-2-il)-benceno y 1,4-bis(2-isocianato-propan-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4-toluendiisocianato y 2,6-toluendiisocianato (TDI), 2,4'-difencilmetandiisocianato y 4,4'-difencilmetandiisocianato (MDI) y 1,5-naftalendiisocianato o una mezcla de estos diisocianatos.

35 Además, se pueden utilizar también como fuente de poliisocianatos los diisocianatos (o poliisocianatos) dispersables en agua modificados con poliéteres que contienen unidades etoxi.

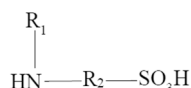
40 Los poliisocianatos modificados con ácidos sulfámicos, de la presente invención, se pueden preparar en presencia de poliéter monohídrico, el peso molecular promedio en número es de 300-1000, preferentemente, de 400-800, el número de unidades etoxi es de 5-30, preferentemente, de 10-20.

45 En la presente invención, el componente de partida que se puede utilizar en la preparación de dicho poliéter puede ser: un alcohol monohídrico saturado, tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, secbutanol, pentanol isomérico, hexanol, octanol, nonanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, ciclohexanol, hidroxilmetilciclohexano y 3-etil-3-hidroxilmetiloxetano; alcoholes insaturados, tales como alcoholes alílicos, alcoholes 1,1-dimetil-alílicos o alcohol oleílico; alcoholes aromáticos, tales como fenoles, metilfenol isomérico o metoxifenol; alcoholes aralifáticos, tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico; monoaminas secundarias, tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, bis(2-etilhexil)-amina, N-metil-ciclohexilamina y N-etil-ciclohexilamina o d ciclohexilamina; aminas secundarias heterocíclicas, tales como morfolina, pirrolidina, piperidinoetil pirazol, etc.; un componente de partida preferente es un alcohol monohídrico saturado con, como máximo, 4 carbonos, el metanol es especialmente preferente como componente de partida.

55 Los monómeros poliméricos son uno o dos de óxido de propileno y óxido de etileno, en los que la cantidad de óxido de etileno es, como mínimo, el 40 % molar, preferentemente, como mínimo, el 50 % molar, basado en los moles totales de los monómeros poliméricos.

60 El poliéter monohídrico opcionalmente se utiliza conjuntamente para preparar los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico de la presente invención. El contenido de unidades etoxi unidas a la cadena de poliéter monohídrico en los poliisocianatos modificados es del 0-15 % en peso, preferentemente, del 4-12 % en peso, basado en el peso total del poliisocianato, el ácido sulfámico y el poliéter.

65 En otro aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento de preparación de poliisocianatos modificados con ácido sulfámico, dicho procedimiento comprende: la reacción de poliisocianatos con ácido sulfámico con la fórmula de



en presencia de aminas terciarias.

- 5 En la fórmula anterior, R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es butilo;
o R₁ es uno de metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es propilo;
10 o R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es isobutilo;
preferentemente, R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo y cicloheptilo, R₂ es butilo; o R₁ es uno de metilciclohexilo, p-metilciclohexilo y 3,3,5-trimetilciclohexilo, R₂ es propilo; o R₁ es uno de ciclohexilo y metilciclohexilo, R₂ es isobutilo;
15 la cantidad de ácido sulfámico es del 0,5-20 % en peso, preferentemente, del 1-10 % en peso del peso total de los poliisocianatos y el ácido sulfámico; y
en el que en dicha reacción dichos poliisocianatos se aplican mediante un proceso de adición en dos etapas, en el que la primera parte de los poliisocianatos se mezclan con el ácido sulfámico, la amina terciaria y el poliéter opcional, posteriormente, reaccionan durante 3-5 horas a 95-110 °C, posteriormente, se añade la parte restante de poliisocianatos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtienen poliisocianatos modificados con ácido sulfámico; en los que la primera parte de poliisocianatos representa el 30-90 % en peso, preferentemente, el 50-80 % en peso del peso total de los poliisocianatos.

25 Opcionalmente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en presencia de poliéter que comprende unidades etoxi, y/o el poliisocianato utilizado ya comprende unidades etoxipoliéter.

30 En el procedimiento de la presente invención, los poliisocianatos que se utilizan para preparar los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico de la presente invención son uno o más de poliisocianatos alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aralifáticos con una funcionalidad promedio de 2,0-5,0 y un contenido de grupos isocianato del 7,0-32,0 % en peso.

35 Son preferentes uno o más de los poliisocianatos alifáticos, alicíclicos y poliisocianatos modificados con una funcionalidad promedio de 2,0-5,0, un contenido de grupos isocianato del 12,0-25,0 % en peso.

Los poliisocianatos modificados anteriores pueden ser poliisocianatos que se prepararon mediante la modificación de, como mínimo, dos de diisocianatos alifáticos, alicíclicos, aromáticos y/o aralifáticos simples y comprenden estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazinadiona y/o oxadiazinatriona, los ejemplos específicos se pueden encontrar en los siguientes documentos de Patente: DE1670666A, DE1954093A, DE2414413A, DE2452532A, DE2641380A, DE3700209A, DE3900053A, DE3928503A, EP0336205A, EP0339396A y EP0798299A, etc.;

45 Los diisocianatos adecuados para la preparación de los poliisocianatos modificados anteriores que comprenden estructuras uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazinadiona y/o de oxadiazinatriona son aquellos que se pueden obtener mediante el procedimiento de fosgeno o procesos libres de fosgeno, por ejemplo, mediante una escisión térmica de uretano. Los diisocianatos preferentes son aquellos con un peso molecular de 100-500 con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tales como 1,4-butandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2-metil-1,5-pentandiisocianato, 2,2-dimetil-1,5-pentandiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato y 2,4,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 1,10-decandiisocianato, 1,3-hexandiisocianato y 1,4-hexandiisocianato, 1,3-bis(isocianato-metil)-ciclohexano y 1,4-bis(isocianato-metil)-ciclohexano, isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-diclohexilmetandiisocianato (H₁₂MDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianato-metilciclohexano, bis(metiloisocianato)-norbornano, 1,3-bis(2-isocianato-propan-2-il)-benceno y 1,4-bis(2-isocianato-propan-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4-toluendiisocianato y 2,6-toluendiisocianato (TDI), 2,4'-difenilmetandiisocianato y 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) y 1,5-naftalendiisocianato o una mezcla de estos diisocianatos.

50 Son más preferentes los poliisocianatos modificados que contienen grupos isocianurato que se basan en uno o más de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y 4,4'-diclohexilmetandiisocianato (H₁₂MDI).

60 Además, también se pueden utilizar los diisocianatos (o poliisocianatos) dispersables en agua modificados con poliéteres que contienen unidades etoxi, como fuente de poliisocianatos.

En el procedimiento de la presente invención, dicho poliéter es un poliéter monohídrico, el peso molecular promedio en número es de 300-1.000, preferentemente, de 400-800, el número de unidades etoxi es de 5-30, preferentemente, de 10-20.

- 5 El componente de partida que se puede utilizar en la preparación del poliéter del procedimiento de la presente invención puede ser: un alcohol monohídrico saturado, tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, secbutanol, pentanol isomérico, hexanol, octanol, nonanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, ciclohexanol, hidroximetilciclohexano y 3-etil-3-hidroximetiloxetano; alcoholes insaturados, tales como alcoholes alílicos, alcoholes 1,1-dimetil-alílicos o alcohol oleílico; alcoholes aromáticos, tales como fenoles, metilfenol isomérico o metoxifenol; alcoholes aralifáticos, tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico; monoaminas secundarias, tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, bis(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etil-ciclohexilamina o dicitlohexilamina; aminas secundarias heterocíclicas, tales como morfolina, pirrolidina, piperidinoetil pirazol, etc.;
- 10
- 15 Un componente de partida preferente es un alcohol monohídrico saturado con, como máximo, 4 carbonos, el metanol es especialmente preferente.

Los monómeros poliméricos son uno o más de óxido de propileno y óxido de etileno, en los que la cantidad de óxido de etileno es, como mínimo, el 40 % molar, preferentemente, como mínimo, el 50 % molar, basado en los moles totales de los monómeros poliméricos.

20

En el procedimiento de la presente invención, el poliéter monohídrico opcionalmente se utiliza conjuntamente para preparar los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico, de la presente invención, el contenido de las unidades etoxi unidas a la cadena de poliéter monohídrico en el poliisocianato modificado es del 0-15 % en peso, preferentemente, del 4-12 % en peso, basado en el peso total del poliisocianato, el ácido sulfámico y el poliéter.

25

En el procedimiento de la presente invención, dicha amina terciaria es una amina terciaria alifática y/o alicíclica sustituida, no cíclica y/o cíclica, que comprende monoaminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N-metilquinolina, N-etilquinolina, etc.; o diamina terciaria, tal como 1,3-bis-(dimetilamino)-propano y N,N-dimetilpiperazina, etc.; son preferentes una o más de trietilamina, dimetilciclohexilamina y N-metilmorfolina.

30

En el procedimiento de la presente invención, la proporción molar de dicha amina terciaria respecto al grupo SO_3^- de ácido sulfámico es de 0,2-2,0:1, preferentemente, de 0,5-1,5:1.

35

En el procedimiento de la presente invención, la proporción molar de grupos isocianato respecto a grupos que son reactivos frente a grupos isocianato se mantiene a 4-300:1, la proporción molar de grupos isocianato respecto a grupos que son grupos reactivos frente a isocianato se mantiene a 6-200:1.

40

En el procedimiento de la presente invención, en un aspecto, dicha amina terciaria se utiliza para neutralizar el grupo ácido sulfónico en el ácido sulfámico para formar sulfonato, en otro aspecto, dicha amina terciaria se utiliza como catalizador de transición de fase de la reacción de los poliisocianatos y el ácido sulfámico.

45

Dicha amina terciaria también se puede utilizar en combinación con los catalizadores que se utilizan comúnmente en la química del poliuretano, tales como piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-dimetilpiperazina; catalizadores organometálicos: tri(acetato de etilacetilo) aluminio, octoato de estaño, octoato de zinc, hexanoato de 2-etil-1-estaño (II), dicloruro de dibutil estaño (IV), diacetato de dibutil estaño (IV), dilaurato de dibutil estaño (IV), diacetato de dioctil estaño (IV) o glicolato de molibdeno, o cualquier mezcla deseada de estos catalizadores. Y la cantidad de utilización de estos catalizadores comunes es de 10-2.000 ppm, preferentemente, de 100-500 ppm del peso total del material de reacción.

50

En el procedimiento de la presente invención, en presencia de amina terciaria, se pueden elegir poliisocianatos y ácido sulfámico para reaccionar en disolventes que son inertes frente a los grupos isocianato, tales como uno o una mezcla de más de los disolventes: acetona, butanona, ciclopentanona, acetato de etilo, acetato de butilo, N-etilpirrolidona, N-metilpirrolidona, tolueno, xileno, clorobenceno, acetato de propilenglicol metil éter, acetato de 1-metoxilprop-2-ilo, acetato de 3-metoxil-butilo, compuestos aromáticos (tales como Solvesso[®], Isopar[®], Nappar[®] nombre del aceite disolvente), carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, butirolactona, caprolactona y metil caprolactona, etc.

55

Se revela que, según el proceso descrito en la Patente CN1190450C, dicho ácido sulfámico (tal como ácido ciclohexilamino butanosulfónico, ácido ciclohexilmetilamino propanosulfónico, ácido 4-metilciclohexilamino propanosulfónico, etc.) de la presente invención no reacciona con poliisocianatos a 80 °C, incluso cuando la temperatura de reacción aumenta a 110 °C, quedan muchos sólidos en suspensión después de 10 horas de reacción. Esto se debe principalmente a que la diferencia en la estructura molecular entre dicho ácido sulfámico utilizado en la presente invención y el ácido ciclohexilamino propanosulfónico y el ácido ciclohexilamino etanosulfónico, da como resultado la disminución de la actividad de la reacción. Dicho ácido sulfámico mencionado

60

65

no puede reaccionar con poliisocianatos en el sistema de proceso de síntesis común. Incluso en condiciones más drásticas al aumentar la temperatura, quedará una gran cantidad de sólidos en suspensión. Estos resultados cumplen con la opinión descrita en la Patente CN1190450C de que "muchos otros ácidos sulfámicos con estructuras muy similares no pueden reaccionar con poliisocianatos incluso en condiciones más drásticas".

5 Sorprendentemente, en otro aspecto, se revela que, si se añaden poliisocianatos no modificados mediante un proceso de adición en dos etapas, es decir, los poliisocianatos se dividen en dos partes, en el que la primera parte reacciona con el ácido sulfámico sustituido con cicloalquilo de la presente invención por completo, posteriormente, el resto del poliisocianato se añade a la mezcla. La reacción general se puede completar en 3-5 horas, finalmente se puede obtener poliisocianato modificado transparente que es estable para el almacenamiento. Y cuanto menor es la proporción de la primera parte de poliisocianatos, más rápida es la velocidad de reacción.

15 Los poliisocianatos no son compatibles con el monómero de ácido sulfámico (tal como ácido ciclohexilamino butanosulfónico, ácido ciclohexilmetilamino propanosulfónico, ácido 4-metilciclohexilamino propanosulfónico) de la presente invención. Los reactivos se dividen en dos fases en el sistema de reacción, es decir, la fase de monómero de ácido sulfámico sólido y la fase de poliisocianatos líquidos. De esta manera, la reacción es una reacción heterogénea típica, lo que significa una velocidad de reacción muy lenta o incluso ninguna reacción. Los catalizadores de transición de fase adecuados hacen que los sistemas heterogéneos que originalmente tienen una velocidad de reacción muy lenta o que incluso no tienen reacción, reaccionen fácilmente. La concentración de los catalizadores (basada en el peso total de los materiales de reacción) determina directamente la velocidad de reacción. Después de muchos estudios, se revela que las aminas terciarias no solo tienen una muy buena compatibilidad con los poliisocianatos, sino que también tienen cierta compatibilidad con los monómeros de ácido sulfámico, lo que cumple con las características de los catalizadores de transición de fase. Por lo tanto, las aminas terciarias en el sistema no solo desempeñan la función de agente neutralizante, sino que también actúan como catalizadores de transición de fase. Solo a través de la doble función de las aminas terciarias, el monómero de ácido sulfámico sólido puede reaccionar con los poliisocianatos no modificados en la fase líquida. Mientras que, sin aminas terciarias, los poliisocianatos no reaccionan con los ácidos sulfámicos de la presente invención. Se puede concluir que las aminas terciarias no solo son agentes neutralizantes, sino también catalizadores de transición de fase.

20 Según la presente invención, la concentración de los catalizadores de transición de fase (aminas terciarias) en la primera etapa del nuevo proceso de adición de dos etapas es mayor que la del proceso común, lo que da como resultado una velocidad de reacción aumentada y un tiempo de reacción más corto. Mientras más baja es la proporción de poliisocianatos utilizados en la primera etapa respecto al total de poliisocianatos, mayor es la concentración de los catalizadores de transición de fase (aminas terciarias) y más rápida es la velocidad de reacción. Teóricamente, en un proceso común de una sola etapa, el aumento de la concentración de amina terciaria simultáneamente también puede acortar el tiempo de reacción. Pero cuanto mayor sea la concentración de la amina terciaria añadida, mayor será la concentración de la amina terciaria que queda en el sistema después de que se complete la reacción, lo que disminuirá la estabilidad en almacenamiento de los poliisocianatos modificados. Por lo tanto, mediante el nuevo proceso de adición de dos etapas dado a conocer en la presente invención, el monómero de ácido sulfámico, que apenas reacciona, puede reaccionar con poliisocianatos, se pueden preparar poliisocianatos modificados que pueden autoemulsionarse en agua sin añadir agente emulsionante ni fuerzas de cizalla de velocidad elevada. Además, dichos poliisocianatos modificados se preparan fácilmente. Las materias primas no son muy tóxicas, y los agentes neutralizantes (catalizadores de transición de fase) se pueden elegir libremente, se obtienen isocianatos modificados que son muy compatibles con los hidroxipoliuretanos dispersables en agua comunes.

Los ácidos sulfámicos sustituidos con cicloalquilo, dados a conocer en la presente invención, enriquecen los tipos de ácido sulfámico que se pueden utilizar en la modificación hidrófila de poliisocianatos.

50 Además, en comparación con las moléculas de surfactante formadas utilizando la reacción del ácido sulfámico y el poliisocianato, dadas a conocer en la Patente CN1190450C, las moléculas de surfactante poseen grupos hidrófobos más grandes que se obtuvieron mediante la reacción del ácido sulfámico que posee una estructura espacial más grande con los poliisocianatos. Esto significa una menor concentración micelar crítica en agua, una mejor capacidad de emulsión y un mejor rendimiento de película del revestimiento de dos componentes aplicado en dispersiones de hidroxilo dispersable en agua, y mejores rendimientos de resistencia frente al agua y resistencia frente a las bases. Además, en comparación con el poliisocianato modificado preparado en la Patente CN1190450C, el poliisocianato modificado preparado mediante el proceso de adición de dos etapas en la presente patente, posee una vida útil más larga mientras se utiliza en un sistema de revestimiento de dos componentes (aproximadamente, 4 horas).

60 Según otro aspecto de la presente invención, la presente invención da a conocer también dicho poliisocianato modificado con ácido sulfámico y la utilización de los poliisocianatos modificados como componentes de partida en el poliuretano sintetizado dispersable en agua, especialmente la utilización como agentes de reticulación en revestimientos y adhesivos de dos componentes dispersables en agua.

65 Los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico obtenidos en la presente invención son transparentes e incoloros (o de color amarillo claro), poseen buena estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente y buena

- capacidad de dispersión en agua. La composición se ha descrito anteriormente. Además, dichos poliisocianatos modificados con ácido sulfámico poseen una funcionalidad promedio y un contenido de isocianato elevados. Aunque la concentración de SO_3^- es baja, los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico en la presente invención siguen teniendo muy buena capacidad de dispersión. Esto ofrece grandes ventajas en la aplicación de revestimientos acuosos de dos componentes. Los revestimientos de dos componentes preparados mediante el isocianato modificado con ácidos sulfámicos de la presente invención tienen muy buenos rendimientos en resistencia frente a disolventes y resistencia química; la resistencia al agua también es excelente como resultado del bajo contenido de grupos hidrófilos.
- Los poliisocianatos modificados con ácidos sulfámicos en la presente invención, como agentes de reticulación o pareja sintética, se pueden dispersar y aplicar en agentes aglutinantes acuosos, dichos agentes aglutinantes comprenden grupos que son capaces de reaccionar con isocianatos, especialmente hidroxilos.
- Los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico en la presente invención se utilizan como componentes de reticulación en aglutinantes de revestimiento en aquellas cantidades que corresponden a una proporción molar equivalente de grupos isocianato respecto a grupos que son reactivos frente a grupos isocianato de 0,5-2,5:1,0, preferentemente, de 0,8-1,8:1; el poliisocianato modificado con ácido sulfámico de la presente invención también se puede mezclar en aglutinantes de revestimiento acuosos en pequeña cantidad para obtener propiedades especiales.
- Finalmente, la presente invención da a conocer también que los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico se pueden utilizar como componente de partida para preparar dispersión de poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o poliisocianatos bloqueados que se pueden dispersar en agua.
- El poliisocianato modificado con ácido sulfámico de la presente invención también se puede bloquear mediante un agente de bloqueo y se puede utilizar para preparar una emulsión de poliisocianato modificada que se puede utilizar en sistemas de un solo componente. Agentes de bloqueo adecuados son, por ejemplo, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, 3,5-dimetilpirazol, imidazol, ϵ -caprolactama, etc., o una mezcla de estos agentes de bloqueo.
- Los poliisocianatos modificados con ácidos sulfámicos de la presente invención se pueden dispersar homogéneamente en revestimientos o aglutinantes acuosos debido a su excelente capacidad de dispersión en agua, lo que conduce a películas de revestimiento con excelentes propiedades ópticas, especialmente alto brillo superficial, alta fluidez y alta transparencia.
- Los poliisocianatos modificados con ácidos sulfámicos de la presente invención, excepto que se utilicen como componentes de reticulación de revestimientos y adhesivos de dos componentes, también pueden ser muy adecuados como agentes de reticulación en acabado textil, aglutinantes de revestimiento de impresión y se pueden utilizar para reticular otras dispersiones acuosas o como auxiliares para el tratamiento de humectación de papel.
- Con fuerte agitación mecánica, se pueden preparar emulsiones azules estables mediante el poliisocianato modificado bloqueado mediante agentes de bloqueo, que se hace dispersable en agua.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- La presente invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, debe observarse que los ejemplos no son limitantes del alcance de la protección de la presente invención.

Materias primas

Componente a)

- Poliisocianato 1 (Wannate HT-100, Wanhua, Ningbo, poliisocianatos basados en HDI, contenido de grupos isocianato del 21,5-22,5 % en peso, funcionalidad promedio de 3,3-3,8);
 Poliisocianato 2 (Bayer NZ1, poliisocianato basado en HDI e IPDI, contenido de grupos isocianato del 20 % en peso, funcionalidad promedio de 3,3-3,5);

Componente b)

- Ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico: se mezclan ciclohexilamina y 1,4-butilsulfona, correspondientes a una proporción molar equivalente de 3:1, con el disolvente dioxano, y posteriormente reaccionan a 80 °C durante 6 h, se obtienen sólidos mediante el lavado con acetona hasta que se vuelven blancos (por ejemplo, véase la Patente US2007010573 A1);
 Ácido 4-(ciclohexilmetilamino)-butanosulfónico: se prepara mediante ciclohexanometilamina y 1,4-butilsulfona, según el procedimiento anterior;
 Ácido 4-(p-metilciclohexilamino)-butanosulfónico: se prepara mediante p-metilciclohexanoamina y 1,4-butilsulfona, según el procedimiento anterior;

Ácido 4-(cicloheptil)-butanosulfónico: se prepara mediante cicloheptano y 1,4-butilsulfona, según el procedimiento anterior;

Ácido 3-(ciclohexilmetilamino)-propanosulfónico: se prepara mediante ciclohexilmetilamina y 1,3-propanosulfona, según el procedimiento anterior;

5 Ácido 3-(p-metilciclohexilamino)-propanosulfónico: se prepara mediante p-metilciclohexilamina y 1,3-propanosulfona, según el procedimiento anterior;

Ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilamino)-propanosulfónico: se prepara mediante 3,3,5-trimetilciclohexilamina y 1,3-propanosulfona, según el procedimiento anterior;

10 Ácido 3-(ciclohexilamino)-2-metil-1-propanosulfónico: se prepara mediante ciclohexilamina y 1,3-butilsulfona, según el procedimiento anterior;

Ácido 3-(ciclohexilmetilamino)-2-metil-1-propanosulfónico: se prepara mediante ciclohexilmetilamina y 1,3-butilsulfona, según el procedimiento anterior;

Componente c)

15 Poliéter monohídrico que comprende unidades etoxi (GEP-105, Wan hua rong wei, peso molecular de 500-600, un valor promedio de hidroxilo de 100-110 mg de KOH/g, número de unidades etoxilo de 11-13);

20 Téngase en cuenta que los siguientes ejemplos solo se utilizan para atestiguar la presente invención, pero no para limitar la presente invención. A menos que se defina lo contrario, todos los porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

Ejemplo 1:

25 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina a 133 g de poliisocianato 1 (0,70 mol). La reacción duró 5 h a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 57 g (0,29 mol) de poliisocianato 1 y se mezclaron homogéneamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtienen los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

30 contenido de sólidos: 100 %

35 contenido de grupos isocianato: 19,3 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 5.000 mPa · s

40 contenido de SO_3^- : 1,65 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 2:

45 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina a 95 g de poliisocianato 1 (0,50 mol). La reacción duró 3 horas a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 95 g (0,50 mol) de poliisocianato 1 y se mezclaron homogéneamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

50 contenido de sólidos: 100 %

55 contenido de grupos isocianato: 19,3 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 5.000 mPa · s

60 contenido de SO_3^- : 1,65 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 3:

5 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 2 g (0,008 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 1,08 g (0,008 mol) de dimetilciclohexilamina a 138 g de poliisocianato 1 (0,73 mol). La reacción duró 5 h a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 60 g (0,32 mol) de poliisocianato 1 y se mezclaron homogéneamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

10 contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 21,2 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,5

15

viscosidad (25 °C): 3.500 mPa · s

contenido de SO₃⁻: 0,33 % en peso

20

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 4:

25 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 20 g (0,084 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 10,8 g (0,084 mol) de dimetilciclohexilamina a 126 g de poliisocianato 1 (0,69 mol). La reacción duró 5 h a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 54 g (0,30 mol) de poliisocianato 1 y se mezclaron homogéneamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

30

contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 17,0 % en peso

35

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,2

viscosidad (25 °C): 6.300 mPa · s

contenido de SO₃⁻: 3,23 % en peso

40

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 5:

45 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina, 22,8 g (0,041 mol) de poliéter monohídrico GEP-105 a 133 g de poliisocianato 1 (0,70 mol). La reacción duró 5 h a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 57 g (0,29 mol) de poliisocianato 1 y se mezclaron homogéneamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

50

contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 16,6 % en peso

55

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,3

viscosidad (25 °C): 5.700 mPa · s

60

contenido de SO₃⁻: 1,48 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 9,4 % en peso

Ejemplo 6:

5 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina, 28 g (0,050 mol) de poliéter monohídrico GEP-105 a 133 g de poliisocianato 1 (0,70 mol). La reacción duró 5 h a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 57 g (0,29 mol) de poliisocianato 1 y se mezclaron homogéneamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

10 contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 16,0 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,1

15

viscosidad (25 °C): 3.700 mPa · s

contenido de SO_3^- : 1,43 % en peso

20

contenido de unidades etoxilo: 11,3

Ejemplo 7:

25 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo de condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,084 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 5,4 g (0,084 mol) de dimetilciclohexilamina, 51,4 g de acetato de propilenglicol metiléter a 133 g de poliisocianato 1 (0,90 mol). La reacción duró 3 horas a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 57 g (0,29 mol) de poliisocianato 1 y se mezclaron homogéneamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

30

contenido de sólidos: 80 %

contenido de grupos isocianato: 15,2 % en peso

35

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 1.200 mPa · s

contenido de SO_3^- : 1,32 % en peso

40

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 8:

45 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo de condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,084 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 5,4 g (0,084 mol) de dimetilciclohexilamina a 133 g de poliisocianato 2 (0,63 mol). La reacción duró 3 horas a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 57 g (0,27 mol) de poliisocianato 2 y se mezclaron homogéneamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

50

contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 17,6 % en peso

55

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 4.800 mPa · s

60

contenido de SO_3^- : 1,65 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 9:

Se aplicaron 10 g (0,042 mol) de ácido 3-(ciclohexilmetilamino)-propanosulfónico para reemplazar los 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

5 contenido de sólidos: 100 %

10 contenido de grupos isocianato: 19,2 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 4.700 mPa · s

15 contenido de SO_3^- : 1,65 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 10:

20 Se utilizaron 10 g (0,042 mol) de ácido 3-(p-metilciclohexilamino)-propanosulfónico para reemplazar los 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

25 contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 19,3 % en peso

30 funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,3

viscosidad (25 °C): 5.000mPa · s

contenido de SO_3^- : 1,65 % en peso

35 contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 11:

40 Se utilizaron 10 g (0,038 mol) de ácido 3-(3,3,5-trimetilciclohexilamino)-propanosulfónico y 4,8 g (0,038 mol) de dimetilciclohexilamina para reemplazar los 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico y los 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

45 contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 19,4 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

50 viscosidad (25 °C): 4.500 mPa · s

contenido de SO_3^- : 1,44 % en peso

55 contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 12:

60 Se utilizaron 10 g (0,040 mol) de ácido 4-(p-metilciclohexilamino)-butanosulfónico y 5,1 g (0,040 mol) de dimetilciclohexilamina para reemplazar los 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico y los 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina del ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

contenido de sólidos: 100 %

65 contenido de grupos isocianato: 19,2 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 4.900 mPa · s

5 contenido de SO₃⁻: 1,57 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 13:

10 Se utilizaron 10 g (0,040 moles) de ácido 4-(cicloheptilamino)-butanosulfónico y 5,1 g (0,040 moles) de dimetilciclohexilamina para reemplazar los 10 g (0,042 moles) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico y los 5,4 g (0,042 moles) de dimetilciclohexilamina en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

15 contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 19,0 % en peso

20 funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 4.800 mPa · s

25 contenido de SO₃⁻: 1,57 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 14:

30 Se utilizaron 10 g (0,040 mol) de ácido 4-(ciclohexilmetilamino)-butanosulfónico y 5,1 g (0,040 mol) de dimetilciclohexilamina para reemplazar los 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico y 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

35 contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 19,4 % en peso

40 funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 4.700 mPa · s

45 contenido de SO₃⁻: 1,57 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 15:

50 Se utilizaron 10 g (0,042 mol) de ácido 3-(ciclohexilamino)-2-metil-1-propanosulfónico para reemplazar los 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

contenido de sólidos: 100 %

55 contenido de grupos isocianato: 19,2 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 5.100 mPa · s

60 contenido de SO₃⁻: 1,65 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo 16:

5 Se utilizaron 10 g (0,040 mol) de ácido 3-(ciclohexilmetilamino)-2-metil-1-propanosulfónico y 5,1 g (0,040 mol) de dimetilciclohexilamina para reemplazar los 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico y los 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

contenido de sólidos: 100 %

10 contenido de grupos isocianato: 19,3 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

15 viscosidad (25 °C): 5.000mPa · s

contenido de SO₃⁻: 1,64 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

20 **Ejemplo 17:**

Se utilizaron 2,7 g (0,021 mol) de dimetilciclohexilamina para reemplazar los 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina en el ejemplo 1, y el tiempo de reacción se prolongó a 6 h, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

contenido de sólidos: 100 %

30 contenido de grupos isocianato: 19,3 % en peso

funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 4.900 mPa · s

35 Contenido de SO₃⁻: 1,65 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

40 **Ejemplo 18:**

Se utilizaron 8,1 g (0,063 mol) de dimetilciclohexilamina para reemplazar los 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

45 contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos de isocianato: 19,1 % en peso

50 funcionalidad promedio de grupos de isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 4.700 mPa · s

Contenido de SO₃⁻: 1,65 % en peso

55 contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo comparativo 1:

60 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina a 190 g de poliisocianato 1 (0,99 mol). La reacción duró 20 horas a 80 °C. El sistema de reacción estaba turbio, lo que indicaba que, a dicha temperatura, el ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico no reaccionó con los poliisocianatos.

Ejemplo comparativo 2:

5 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina a 190 g de poliisocianato 1 (0,99 mol). La reacción duró 10 h. Todavía había una gran cantidad de material en suspensión en el sistema, lo que significa que el ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico apenas había reaccionado con los poliisocianatos en estas condiciones.

Ejemplo comparativo 3:

10 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico a 190 g de poliisocianato 1 (0,99 mol). La reacción duró 10 h a 110 °C. El sistema estaba turbio, lo que indicaba que el ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico no reaccionaba con los poliisocianatos sin la presencia de la amina terciaria.

Ejemplo comparativo 4:

20 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 10 g (0,084 mol) de ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico, 5,4 g (0,084 mol) de dimetilciclohexilamina a 190 g de poliisocianato 1 (0,99 mol). La reacción duró 10 h a 80 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtienen los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico con los siguientes datos característicos:

25 contenido de sólidos: 100 %

contenido de grupos isocianato: 19,2 % en peso

30 funcionalidad promedio de grupos isocianato: 3,4

viscosidad (25 °C): 4.600 mPa · s

35 contenido de SO₃⁻: 1,76 % en peso

contenido de unidades etoxilo: 0

Ejemplo comparativo 5:

40 Se utilizaron 10 g de ácido 2-metilaminoetanosulfónico (0,08 mol) y 10,16 g de dimetilciclohexilamina (0,08 mol) para reemplazar los 10 g (0,042 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico y los 5,4 g (0,042 mol) de dimetilciclohexilamina en el ejemplo 1, el resto de los elementos se pueden referir al ejemplo 1. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 6 h. El sistema estaba turbio. Se aumentó incluso la temperatura a 120 °C, y un tiempo de reacción adicional de 4 h, el sistema todavía estaba turbio, lo que indicaba que el ácido 2-metilaminoetanosulfónico no reaccionaba con los poliisocianatos y estaba presente en forma de cristales en el sistema.

Ejemplo 19 (Aplicación en revestimientos acuosos de dos componentes)

50 Se mezclaron 47,12 g de resina hidroxilacrílica (Antkote[®] 2033) con un índice de hidroxilo de 3,3, contenido de sólidos del 46 %, pH de 7,5-8,0, 0,6 g de agente humectante (Surfynol 104BC), 2,22g de agente dispersante (Borchi[®] Gen SN 95), 0,16 g de agente de nivelación (Baysilone Paint Additive 3468) diluido al 10 % con etilenglicol butiléter, 27,65 g de blanco de titanio y 7,06 g de agua desionizada y posteriormente, se molieron hasta una finura de menos de 20 µm. Posteriormente, se añadieron 14,2 g de poliisocianatos modificados con ácidos sulfámicos, según la presente invención, a partir de dichos ejemplos o de los ejemplos comparativos. La mezcla de dos componentes obtenida se aplicó sobre diferentes sustratos y se secó durante 30 minutos a 80 °C después de secarla en la superficie. Se obtuvieron las películas de revestimiento con las propiedades que se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1 Propiedades de las películas de revestimiento

	Ejemplo 1	Ejemplo 6	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 16	Ejemplo comparativo 4
Pollisocianato modificado con ácido sulfámico										
Tiempo de procesamiento	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	3,5 h
Dureza con péndulo*(K), s	137	132	145	136	137	132	132	132	134	130
Dureza con lápiz* (rayado Mitsubishi)	≥H	≥H	≥H	≥H	≥H	≥H	≥H	≥H	≥H	≥H
Brillo* (20 °/60 °), %	74/89	78/85	76/82	78/81	75/89	72/83	72/83	72/83	70/89	73/88
Impacto* (1 kg), cm	50	50	62	52	56	52	52	52	54	54
Flexibilidad**, mm	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Adhesión** (trama)	Grado 0-1	Grado 0-1	Grado 0-1	Grado 0-1	Grado 0-1	Grado 0-1	Grado 0-1	Grado 0-1	Grado 0-1	Grado 0-1
Resistencia frente al agua desionizada, sin cambio	96 h	90 h	96 h	84 h	84 h	88 h	86 h	90 h	90 h	72 h
Resistencia frente a ácidos/ácido sulfúrico al 5 %, 24 h	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
Resistencia frente a bases/hidróxido sódico al 5 %, 24 h	8 h	8 h	7 h	8 h	8 h	7 h	8 h	8 h	7 h	6 h
Resistencia frente al agua salina/ cloruro sódico al 5 %, 72 h	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
Retardo de la corrosión por niebla salina	/5 % de cloruro sódico, 5 d	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa

PS: estándar de adhesión: 0 (muy bueno)-5 (insatisfactorio)
 * sustratos de paneles de vidrio, condición ensayada de 25 °C y 50 % de HR, el espesor de película húmeda de 100 µm
 ** sustratos de hojalata, espesor de película seca de 40 µm
 *** sustratos de acero al carbono, espesor de película seca de 40 µm

5 Los datos mostraron que, en comparación con el poliisocianato modificado con ácido sulfámico, según el ejemplo comparativo 4, los poliisocianatos modificados con ácido sulfámico según otros ejemplos, mediante el proceso de adición en dos etapas, poseen un tiempo de procesamiento más largo en el sistema de revestimiento de dos componentes, y las películas de revestimiento de dos componentes poseen mejor resistencia frente al agua y resistencia frente a las bases.

Ejemplo 20 (Preparación de poliisocianatos modificados bloqueados)

10 En un matraz de fondo redondo con cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, un tubo condensador, un termómetro y una entrada y una salida de nitrógeno, se añadieron 12,5 g (0,053 mol) de ácido 4-(ciclohexilamino)-butanosulfónico, 6,8 g (0,053 mol) de dimetilciclohexilamina a 166 g (0,87 mol) de poliisocianato 1. La reacción duró 3 horas a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 71 g (0,37 mol) de poliisocianato 1 y se mezclaron homogéneamente. Como la viscosidad del sistema de reacción era relativamente elevada, se añadieron 15 64,7 g de N-etil-pirrolidona para diluir la mezcla a 60-70 °C. Se añadieron 114 g (1,19 mol) del agente de bloqueo 3,5-dimetilpirazol en el transcurso de 0,5 h, hasta que el contenido de NCO del sistema fue inferior al 0,1 % en peso, se obtuvieron los poliisocianatos bloqueados modificados con ácido sulfámico.

20 En condiciones de agitación mecánica vigorosa, se añadieron lentamente 200 g de agua desionizada a los 200 g de poliisocianato modificado con ácido sulfámico bloqueado anterior, se prepararon emulsiones blancas estables con luz azul.

contenido de sólidos 40 % en peso

25 tamaño de partícula (nm): 89

contenido de grupos isocianato bloqueados (basado en la emulsión): 5,7 % en peso

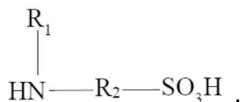
viscosidad (25 °C): 210 mPa · s

30 contenido de disolvente: 6,9 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Poliisocianato modificado con ácido sulfámico, que se prepara mediante una reacción de poliisocianato y ácido sulfámico con la fórmula de

5



en la que, R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es butilo;

10

o R₁ es uno de metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es propilo;

15

o R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es isobutilo;

preferentemente, R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo y cicloheptilo, R₂ es butilo; o R₁ es metilciclohexilo, p-metilciclohexilo y 3,3,5-trimetilciclohexilo, R₂ es propilo; o R₁ es ciclohexilo y metilciclohexilo, R₂ es isobutilo;

20

la cantidad de dicho ácido sulfámico es del 0,5-20 % en peso, preferentemente, del 1-10 % en peso del peso total del poliisocianato y del ácido sulfámico.

2. Poliisocianato modificado con ácido sulfámico, según la reivindicación 1, **caracterizado por que:**

25

a) la funcionalidad promedio de isocianato es, como mínimo, 1,8,

b) el contenido de grupos isocianato es del 4,0-35,0 % en peso,

c) el contenido de SO₃⁻ es del 0,1-6,8 % en peso,

y opcionalmente

d) el contenido de unidades etoxi que se unieron a la cadena de poliéter es del 0-15 % en peso, dicha cadena

30

de poliéter comprende un promedio de unidades etoxi de 5-30;

preferentemente,

35

a) la funcionalidad promedio de isocianato es de 2,0-4,8,

b) el contenido de grupos isocianato es del 6,0-31,0 % en peso,

c) el contenido de SO₃⁻ es del 0,2-4,8 % en peso,

d) el contenido de unidades etoxi que se unieron a la cadena de poliéter es del 4-12 % en peso, dicha cadena de poliéter comprende un promedio de unidades etoxi de 10-20.

40

3. Poliisocianato modificado con ácido sulfámico, según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado por que** dicho poliisocianato aplicado en la reacción es uno o más de poliisocianatos alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aralifáticos y poliisocianatos modificados con una funcionalidad de isocianato promedio de 2,0-5,0 y un contenido de grupos de isocianato del 7,0-32,0 % en peso;

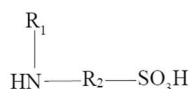
45

son preferentes uno o más de los poliisocianatos alifáticos, alicíclicos y poliisocianatos modificados con una funcionalidad de isocianato promedio de 2,0-4,0, y un contenido de grupos isocianato del 12,0-25,0 % en peso;

son más preferentes los poliisocianatos que comprenden grupos modificados con isocianurato que se basan en uno o más de 1,6-hexametilendiisocianato, isofofondiisocianato y 4,4'-diciclohexilmetandiisocianato.

50

4. Procedimiento de preparación de poliisocianatos modificados con ácido sulfámico, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado por que** dicho poliisocianato reacciona con ácido sulfámico con la fórmula de



en presencia de aminas terciarias.

55

en la que, R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es butilo;

- o R₁ es uno de metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es propilo;
- o R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,3-dimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 4-tercbutilciclohexilo, cicloheptilo, metilciclooctilo, 2-norcamfanilo, 2-adamantilo y 3,5-dimetil-1-adamantilo, R₂ es isobutilo;
- preferentemente, R₁ es uno de ciclohexilo, metilciclohexilo, p-metilciclohexilo y cicloheptilo, R₂ es butilo; o R₁ es uno de metilciclohexilo, p-metilciclohexilo y 3,3,5-trimetilciclohexilo, R₂ es propilo; o R₁ es uno de ciclohexilo y metilciclohexilo, R₂ es isobutilo;
- la cantidad de ácido sulfámico es del 0,5-20 % en peso, preferentemente, del 1-10 % en peso del peso total del poliisocianato y del ácido sulfámico; y
- en el que en dicha reacción, los poliisocianatos se añaden mediante un proceso de adición en dos etapas, en el que la primera parte del poliisocianato se mezcla con el ácido sulfámico, la amina terciaria y opcionalmente los poliéteres, y la reacción dura 3-5 horas a 95-110 °C, posteriormente, se añade la parte restante de poliisocianato, después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene el poliisocianato modificado con ácido sulfámico; en el que la primera parte del poliisocianato representa el 30-90 % en peso, preferentemente, el 50-80 % en peso del peso total del poliisocianato.
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, **caracterizado por que** dicha reacción se lleva a cabo en presencia de poliéter que comprende unidades etoxi, y/o el poliisocianato utilizado ya comprende unidades etoxipoliéter.
6. Procedimiento, según la reivindicación 4, **caracterizado por que** dicho poliisocianato es uno o más de poliisocianatos alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aralifáticos y poliisocianatos modificados con una funcionalidad promedio de grupos isocianato de 2,0-5,0 y un contenido de grupos isocianato del 7,0-32,0 % en peso;
- son preferentes uno o más de los poliisocianatos alifáticos, alicíclicos y poliisocianatos modificados con una funcionalidad de isocianato promedio de 2,0-4,0, y un contenido de grupos isocianato del 12,0-25,0 % en peso;
- son más preferentes los poliisocianatos que comprenden grupos modificados con isocianurato que se basan en uno o más de 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-díciclohexilmetandiisocianato.
7. Procedimiento, según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el contenido de las unidades etoxi unidas a la cadena de poliéter es del 0-15 % en peso, preferentemente, del 4-12 % en peso, basado en el peso total del poliisocianato, el ácido sulfámico y el poliéter, el poliéter es monohídrico, el peso molecular promedio en número es de 300-1.000, preferentemente, de 400-800, el número de unidades etoxi es de 5-30, preferentemente, de 10-20.
8. Procedimiento, según la reivindicación 4, **caracterizado por que** dicha amina terciaria es una amina terciaria alifática y/o alicíclica sustituida, no cíclica y/o cíclica;
- son preferentes una o más de trietilamina, dimetilciclohexilamina y N-metilmorfolina;
- la proporción molar de dicha amina terciaria respecto al grupo SO₃⁻ del ácido sulfámico es de 0,2-2,0:1, la proporción molar de grupos isocianato respecto a grupos que son reactivos frente a grupos isocianato se mantiene a 4-300:1;
- preferentemente, la proporción molar de dicha amina terciaria respecto al grupo SO₃⁻ es de 0,5-1,5:1, la proporción molar de grupos isocianato respecto a grupos que son grupos reactivos frente a grupos isocianato se mantiene a 6-200:1.
9. Utilización del poliisocianato modificado con ácido sulfámico, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, o del poliisocianato modificado con ácido sulfámico obtenido mediante el procedimiento de preparación, según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, como componente de partida en la preparación de poliuretano sintetizado dispersable en agua.
10. Utilización del poliisocianato modificado con ácido sulfámico, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, o del poliisocianato modificado con ácido sulfámico obtenido mediante el procedimiento de preparación, según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, como agente de reticulación en revestimientos acuosos de dos componentes y adhesivos dispersables en agua.
11. Utilización del poliisocianato modificado con ácido sulfámico, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, o del poliisocianato modificado con ácido sulfámico obtenido mediante el procedimiento de preparación, según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, como componente de partida en la preparación de poliuretanos bloqueados conocidos en la química de poliuretanos.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10

- EP 0443138 A
- EP 0548669 A
- CN 101754990 A
- DE 4433929 A
- CN 1190450C
- DE 1670666 A
- DE 1954093 A
- DE 2414413 A
- DE 2452532 A
- DE 2641380 A
- DE 3700209 A
- DE 3900053 A
- DE 3928503 A
- EP 0336205 A
- EP 0339396 A
- EP 0798299 A
- US 2007010573 A1