

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 517**

51 Int. Cl.:
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09745515 .8**
- 96 Fecha de presentación: **05.05.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2283055**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2011**

54 Título: **Poliisocianatos estables que contienen nanopartículas**

30 Prioridad:
16.05.2008 EP 08009064

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.05.2012

73 Titular/es:
**Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:
**NENNEMANN, Arno;
DÖRR, Sebastian y
PYRLIK, Oliver**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 380 517 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 estables que contienen nanopartículas

La presente invención se refiere a poliisocianatos modificados con nanopartículas no bloqueados que destacan por una estabilidad aumentada en el contenido en NCO.

5 En una serie de patentes se describen partículas funcionalizadas en su superficie con grupos potencialmente reactivos frente a goma laca y su uso en recubrimientos (documentos EP-A 0 872 500, WO 2006/018144, DE-A 10 2005 034348, DE-A 199 33 098, DE 102 47 359). Entre otras cosas, se trata a este respecto de nanopartículas que portan grupos isocianato bloqueados y sus dispersiones, que se usan en mezcla con aglutinantes. Estas son, respecto a su contenido en NCO, estables incluso en almacenamiento a largo plazo y no se degradan.

10 Por los documentos EP-A 0 872 500 y WO 2006/018144 se conocen, por ejemplo, óxidos metálicos coloidales, en los que la superficie de sus nanopartículas se ha modificado mediante la unión covalente de alcoxisilanos. Los alcoxisilanos que se usan para dicha modificación son productos de adición de aminoalcoxisilanos e isocianatos monoméricos bloqueados. Los óxidos metálicos modificados de este modo se mezclan después con los aglutinantes y endurecedores o se usan como componente de isocianato para la fabricación de barnices. Según la invención, en este caso, la presencia de agua y alcohol en el procedimiento de preparación es esencial para la hidrólisis de los grupos alcoxi con condensación posterior en las superficies de las partículas, con lo que se logra una unión covalente. También es esencial según la invención un bloqueo de grupos NCO libres para evitar la reacción con agua y disolvente alcohólico. En este caso se trata, por lo tanto, de nanopartículas modificadas y no de poliisocianatos que contienen nanopartículas. Por lo tanto, las nanopartículas se unen covalentemente a la matriz del barniz mediante reacción y, por ello, son dominantes en la matriz del barniz, lo que según el procedimiento pueden provocar una pérdida de flexibilidad. También supone una desventaja el que en este procedimiento sea esencial el uso de agua y disolvente alcohólico, no pudiendo usarse poliisocianatos no bloqueados.

25 En Farbe und Lack 7 (2007), página 40 y siguientes se describe la coagulación de partículas de sílice a escala nanométrica mediante la adición de poliisocianatos para dar una formulación de barniz de dos componentes. Las partículas de sílice se encuentran en la fase poliol, el poliisocianato se introduce como segundo componente. Mediante la adición de ácidos carboxílicos en la mezcla de poliol y partículas de sílice se inhibe la coagulación después de mezclar con poliisocianatos. Las formulaciones correspondientes no están descritas como productos estables en almacenamiento con respecto al poliisocianato en los que el contenido en isocianato no se reduzca con el transcurso del tiempo. Los ácidos carboxílicos pueden reaccionar por reacción con poliisocianato y causar reacciones secundarias no deseadas y, con ello, influir en las propiedades del barniz. Por las solicitudes DE 10 2006 054289 y EP 07021690.2 se conocen poliisocianatos que contienen nanopartículas coloidalmente estables, transparentes o traslúcidos que se obtienen mediante la modificación de poliisocianatos con aminoalcoxisilanos o aminoalcoxisilanos y polidimetilsiloxanos y la adición de nanopartículas. Dichos poliisocianatos que contienen nanopartículas, sin embargo, no son estables en almacenamiento con respecto al contenido en NCO, dependiendo del disolvente usado.

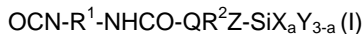
35 Partiendo del estado de la técnica, se tenía ahora el objetivo de proporcionar poliisocianatos que contengan nanopartículas no bloqueados, en particular para aplicaciones de poliuretanos de 2 componentes.

40 Se ha hallado ahora, sorprendentemente que pueden obtenerse dichos poliisocianatos, en los que antes de poner en contacto las nanopartículas con el poliisocianato que se desea modificar, se ha modificado la superficie de las mismas de una forma especial.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de poliisocianatos con grupos NCO libres modificados con nanopartículas, en el que

A) se hacen reaccionar nanopartículas con un tamaño de partícula promedio determinado mediante difracción dinámica de la luz inferior a 200 nm con

45 B) aductos que contienen grupos alcoxisililo y NCO de la fórmula (I)



en la que R¹ es un grupo alifático lineal o cíclico C₁-C₁₄ o un grupo aralifático o aromático C₆-C₁₄,

R² se aplica para Q = N y representa hidrógeno, grupo alquilo C₁-C₁₂ o un grupo arilo o aralquilo C₆-C₂₀ o un resto éster de ácido aspártico, Q es oxígeno, azufre, nitrógeno,

50 X es un grupo hidrolizable,

Y es grupos alquilo iguales o diferentes,

Z es un grupo alquileo C₁-C₁₂ y a es un número entero de 1 a 3,

y a continuación se mezclan con

C) poliisocianatos con grupos NCO libres.

55 Las partículas que se usan en A) se usan en el procedimiento según la invención preferentemente en forma de dispersión. Estas dispersiones son preferentemente en un disolvente orgánico como dispersante.

60 Por ejemplo, disolventes adecuados son metanol, etanol, i-propanol, acetona, 2-butanona, metil-isobutilcetona, y los disolventes habituales por sí mismos en la química de poliuretanos tales como acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, xileno, disolvente nafta, 1,4-dioxano, alcohol diacetónico, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o mezclas discrecionales de dichos disolventes.

Disolventes orgánicos preferentes son los de la técnica anterior sin grupos reactivos frente a grupos NCO. Éstos son, por ejemplo, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, xileno, disolvente nafta, 1,4-dioxano, alcohol diacetónico, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o mezclas discretionales de dichos disolventes.

- 5 Disolventes orgánicos particularmente preferentes son acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de etilo, tolueno, xileno, disolvente nafta, metiletilcetona y sus mezclas.

Las partículas que se usan en A) son normalmente óxidos, óxidos mixtos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, carburos, boruros y nitruros inorgánicos de los elementos de los grupos principales II a IV y/o elementos de los grupos secundarios I a VIII del sistema periódico, incluidos los lantánidos. Son preferentes óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de niobio y óxido de titanio. Son muy particularmente preferentes las nanopartículas de óxido de silicio.

Las partículas que se usan en A) presentan preferentemente tamaños promedio de partícula determinados mediante difracción dinámica de la luz en dispersión como valor promedio Z de 5 a 100 nm, de modo particularmente preferente de 5 a 50 nm.

- 15 Preferentemente al menos el 75 %, de modo particularmente preferente al menos el 90 %, de modo muy particularmente preferente al menos el 95 % de todas las partículas que se usan en A) presentan los tamaños definidos anteriormente.

Son preferentes las partículas que se usan en A) ya modificadas en su superficie de otra manera, por ejemplo mediante silanización según los documentos DE-A 19846660 o WO 03/44099.

- 20 Además de lo anterior o en su lugar, la superficie de las partículas que se usan en A) puede estar modificada adsorbidamente/asociativamente mediante tensioactivos con grupos de cabeza de interacciones correspondientes a las superficies de partículas o copolímeros de bloque, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2006/008120 o en Foerster, S. y Antonietti, M., *Advanced Materials*, 10, N° 3, (1998), 195.

La modificación de superficie preferente es la silanización con alcoxisilanos y/o clorosilanos. De modo muy particularmente preferente se trata de silanos que además de grupos alcoxi portan restos alquilo o aralquilo pero que no tienen otros grupos funcionales.

- 30 Ejemplos de dispersiones de partículas comerciales que son adecuadas para A) son Organosilicasol™ (Nissan Chemical America Corporation, EEUU), Nanobyk® 3650 (BYK Chemie, Wesel, Alemania), Hanse XP21/1264 o Hanse XP21/1184 (Hanse Chemie, Hamburgo, Alemania), HIGHLINK® Nano G (Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania). Los organosoles adecuados presentan un contenido sólido del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso.

Los aductos B de la fórmula (I) se pueden obtener, por ejemplo, mediante reacción de alcoxisilanos $HQR^2Z-SiX_aY_{3-a}$ (III) con diisocianatos monoméricos no bloqueados $OCN-R'-NCO$ (II).

- 35 Preferentemente, el grupo C de la fórmula (III) y, por ello, también de la fórmula (I) es un grupo alcoxi o hidroxilo, de modo particularmente preferente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

Preferentemente, Y representa en la fórmula (III) y, por ello, también en la fórmula (I) un grupo alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, preferentemente metilo o etilo.

Z, en la fórmula (III) y, por ello, también en la fórmula (I), es preferentemente un grupo alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado.

- 40 Preferentemente, a representa en la fórmula (III) y, por ello, también en la fórmula (I), 1 ó 2.

Preferentemente, en la fórmula (III), el grupo QH es un grupo que reacciona frente a isocianatos con formación de urato, urea o tiourea. Éste es preferentemente un grupo OH, SH o NH, de modo particularmente preferente un grupo NH.

- 45 Si Q es un grupo oxígeno o azufre, R^2 no está presente. En el caso de que Q sea nitrógeno, los grupos amino que corresponden a (III) tienen la fórmula NHR_2 .

R^2 representa hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{12} o un grupo arilo o aralquilo C_6-C_{20} o un resto de ácido aspártico. Preferentemente R^2 es un grupo alquilo C_1-C_{12} , en el presente documento de modo particularmente un grupo alquilo C_1-C_4 o un éster de ácido aspártico. De modo muy particularmente preferente, R^2 es un resto de éster de ácido aspártico de la fórmula $R_3OOC-CH_2-CH(COOR^+)$.

- 50 R^3, R^4 son preferentemente restos alquilo iguales o diferentes que, dado el caso, también pueden estar ramificados, con 1 a 22 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. De modo particularmente preferente, R^3, R^4 son en cada caso restos metilo o etilo.

Ésteres de ácido aspártico alcoxisilanofuncionales de este tipo pueden obtenerse, tal como se describe en el documento US 5364955, de un modo conocidos por sí mismo mediante la adición de alcoxisilanos aminofuncionales a ésteres de ácido maleico o fumárico.

- 55 Alcoxisilanos aminofuncionales que pueden usarse como compuestos de la fórmula (III) o para la preparación de ésteres de ácido aspártico alcoxisilofuncionales son, por ejemplo, 2-aminoetil dimetilmetoxisilano, 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-aminopropil metil dimetoxisilano, aminopropil metil dietoxisilano.

- 60 Además, también pueden usarse en B) como aminoalcoxisilanos con grupos amino secundarios de la fórmula (III) N-metil-3-aminopropil trimetoxisilano, N-metil-3-aminopropil trietoxisilano, N-fenil-3-aminopropil trimetoxisilano, bis-

(gamma-trimetoxisililpropil)amina, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-etil-3-aminoisobutiltrimetoxisilano, N-etil-3-aminoisobutiltriethoxisilano o N-etil-3-aminoisobutilmetildimetoxisilano, N-etil-3-aminoisobutilmetildietoxisilano y los análogos alcoxi C₂-C₄-silanos.

5 Ésteres de ácido maleico o fumárico adecuados para la preparación de los ésteres de ácido aspártico son el éster metílico de ácido maleico, el éster etílico de ácido maleico, el éster n-butílico de ácido maleico y los ésteres fumáricos correspondientes. El éster metílico del ácido maleico y el éster dietílico del ácido maleico son particularmente preferentes.

El aminosilano preferente para la preparación de ésteres de ácido aspártico es 3-aminopropiltrimetoxisilano o 3-aminopropiltriethoxisilano.

10 La reacción de los ésteres de ácido maleico o de ácido fumárico con los aminoalquilalcoxisilanos se realiza dentro de un intervalo de temperatura de 0 °C a 100 °C, seleccionándose la relación de cantidades, generalmente, de modo que los compuestos de partida se usen en una relación molar de 1:1. La reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o también en presencia de disolventes tales como, por ejemplo, dioxano. El uso de disolventes es, no obstante, menos preferente. Por supuesto, también pueden hacerse reaccionar mezclas de distintos 3-aminoalquilalcoxisilanos con mezclas de ésteres de ácido fumárico y/o de ácido maleico.

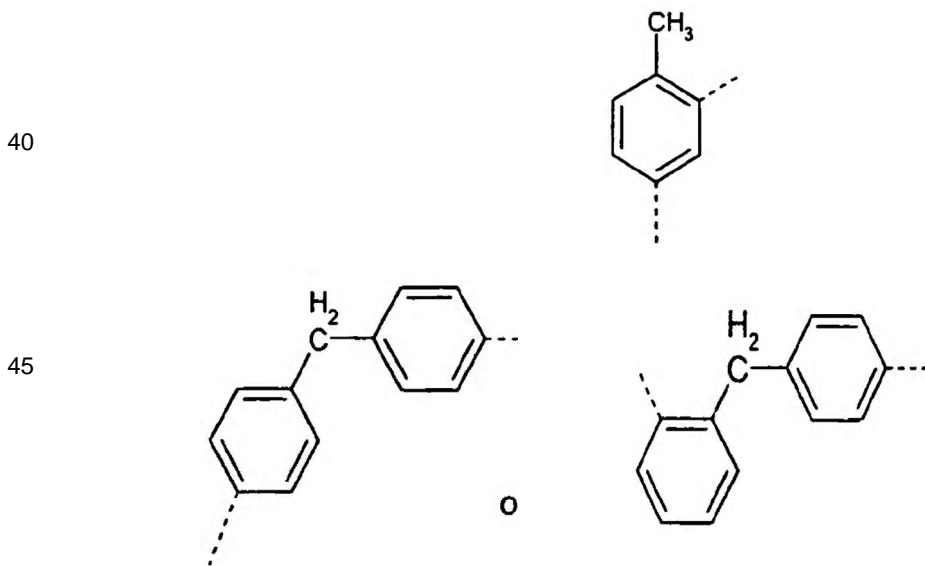
Alcoxisilanos (III) preferidos para la modificación de diisocianatos con aminosilanos secundarios con R₂ = C₁-C₁₂ de la técnica descrita anteriormente, de modo particularmente preferente ésteres de ácido aspártico con R₂ = R₃OOC-CHCH(COOR₄)- de la técnica descrita anteriormente y di- o monolalcoxisilanos. Los alcoxisilanos mencionados anteriormente pueden usarse para la modificación solos, pero también en mezclas.

20 Diisocianatos de la fórmula (II) adecuados son cualquier diisocianato dentro de un intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática que pueda obtenerse por fosgenación o por procedimientos exentos de fosgeno, por ejemplo por disociación térmica de uretano, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- ó 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), m-xililendiisocianato (XDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftalina o mezclas discrecionales de dichos diisocianatos.

30 Preferentemente se usan en B) aductos de la técnica mencionada anteriormente a base de IPDI, MDI, TDI, HDI o sus mezclas. Son particularmente preferentes aductos a base de IPDI y HDI, de modo muy particularmente preferente a base de HDI.

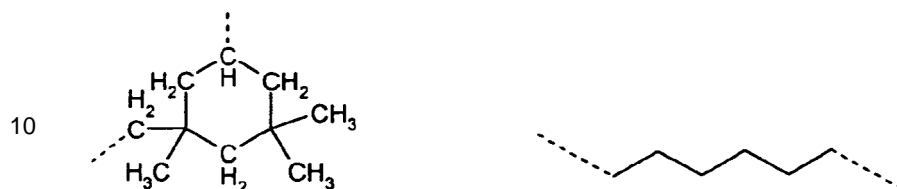
35 Correspondientemente, R¹ en la fórmula (II) y en la formula (I) es, por lo tanto, un grupo alifático, lineal, ramificado o cíclico C₁-C₁₄ o un grupo aralifático o aromático C₆-C₁₄. Preferentemente R¹ es un grupo C₄-C₁₄, de modo particularmente preferente un grupo C₆-C₁₃ alifático lineal o cíclico, aralifático o aromático.

R¹ corresponde, por lo tanto, preferentemente, a una de las fórmulas estructurales:





De modo particularmente, R¹ corresponde, por lo tanto, a una de las fórmulas:



En principio también pueden usarse en la reacción de (II) y (III), en vez de diisocianatos de la fórmula (II), isocianatos oligoméricos tales como los que se describen para C), lo que, sin embargo, no es preferente.

15 En la reacción entre el isocianato de la fórmula (II) y el alcóxisilano de la fórmula (III), la relación de grupos NCO libres de (II) con respecto a los grupos Q reactivos con NCO (III) es preferentemente de 1 : 0,01 a 1 : 0,75, de modo particularmente preferente de 1 : 0,05 a 1 : 0,5, de modo particularmente preferente 1:0,1 a 1:0,4.

20 En principio es también posible, naturalmente, modificar grandes proporciones de grupos NCO con los alcóxisilanos mencionados, pero debe tenerse en cuenta que no se genere ninguna gelificación o que en la dilución se opere con disolventes inertes frente a isocianatos.

La reacción de aminosilano (III) y diisocianato (II) se realiza a de 0 a 100 °C, aproximadamente a de 0 a 50 °C, de modo particularmente preferente a de 15 a 40 °C. La reacción exotérmica, dado el caso, puede controlarse mediante refrigeración.

25 La modificación de las nanopartículas que se usan en A) con el modificador B) se realiza con una relación en peso de modificador B) con respecto a la suma de modificador B) y sólido en las nanopartículas de A) normalmente del 1 al 50 %, preferentemente del 10 al 50 %, de modo particularmente preferente del 20 al 40 %.

Si las partículas se usan en A) como dispersión, el organosol modificado obtenido de este modo después de la reacción de A) con B) tienen un contenido en cuerpos sólidos del 1 al 70 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, de modo particularmente preferente del 10 al 40 % en peso.

30 La reacción de A) con B) se realiza a temperaturas normalmente de 0 °C a 100 °C, preferente de 20 a 90 °C, de modo particularmente preferente de 40 a 80 °C. El tiempo de reacción es normalmente de 1 a 24 horas, preferentemente de 2 a 12 horas, de modo particularmente preferente de 4 a 10 horas.

35 En C) pueden usarse todos los compuestos NCO-funcionales conocidos por sí mismos por el experto con más de un grupo NCO por molécula. Estos presentan preferentemente funcionalidades NCO de 2,3 a 4,5, un contenido en grupos NCO del 11,0 al 24,0 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos preferentemente inferior al 1 % en peso, de modo particularmente preferente inferior al 0,5 % en peso.

40 Los poliisocianatos de este tipo se pueden obtener por modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos y pueden presentar estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona. Además pueden usarse los poliisocianatos como prepolímeros que contienen grupos NCO. Poliisocianatos de este tipo se describen, por ejemplo, por Laas y col. (1994) en J. prakt. Chem. 336, 185-200 o por Bock (1999) en Polyurethane für Lacke und Beschichtungen, Vincentz Verlag, Hannover, páginas 21-27.

45 Diisocianatos adecuados para la preparación de dichos poliisocianatos son cualquier diisocianato dentro de un intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática que pueda obtenerse por fosgenación o por procedimientos exentos de fosgeno, por ejemplo por disociación térmica de uretano, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- ó 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3) isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftalina o mezclas discrecionales de dichos diisocianatos.

55 También es posible el uso de poliisocianatos que presenten una modificación inorgánica por medio de siloxanos o alcóxisilanos reactivos con NCO. Estos se describen, por ejemplo, en las solicitudes N^o DE 10 2006 054289 y EP 07021690.2.

A este respecto se hacen reaccionar poliisocianatos descritos en C) adicionalmente con alcóxisilanos de la fórmula (III) tal como se indicado para los isocianatos monoméricos de la fórmula (II). La preferencia es correspondiente. No obstante, es preferente el uso de poliisocianatos no modificados.

Preferentemente, en C) se usan poliisocianatos de la técnica mencionada anteriormente a base de IPDI, MDI, TDI, HDI o sus mezclas. De modo particularmente preferente se usan poliisocianatos a base de IPDI y HDI.

5 La relación de cantidades entre partículas modificadas y poliisocianatos C) se elige normalmente de modo que el contenido de partículas sea del 1 al 70 % en peso, preferentemente del 5 al 60, de modo particularmente preferente del 10 al 50 % en peso, en cada caso con respecto a los sólidos.

Los poliisocianatos modificados con organosoles protegidos de este tipo se caracterizan porque el contenido después de 90 días es superior al 80 % del valor inicial de NCO medido según la norma DIN EN ISO 11909, pero preferentemente superior al 90 %, de modo muy particularmente preferente superior al 95 %.

10 Otro objeto de la invención son los poliisocianatos que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención y su uso en agentes de recubrimiento, adhesivos y sellantes.

También son un objeto de la invención sustratos que se han recubierto o a los que se ha aplicado adhesivo usando los poliisocianatos según la invención.

Ejemplos

Todos los datos de porcentaje se entienden como porcentajes en peso mientras no se indique lo contrario.

15 **Desmodur[®] N 3300:** Trimerizado de hexametilendiisocianato; contenido de NCO: 21,8 +/- 0,3 % en peso, viscosidad a 23 °C: aproximadamente 3000 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania

Organosilicasol[™] MEK-ST: Sílice coloidal dispersada en metiletilcetona, tamaño de partícula: 10-15 nm (datos del fabricante), 30 % en peso de SiO₂, < 0,5 % en peso H₂O, < 5 mPa s de viscosidad, Nissan Chemical America Corporation, EEUU.

20 **Determinación del tamaño de partícula**

El tamaño de partícula se determinó mediante difracción dinámica de la luz con un analizador de tamaño de partícula HPPS (empresa Malvern, Worcestershire, Reino Unido). La valoración se realizó mediante el programa informático de tecnología de dispersión Dispersion Technology Software 4,10. Para evitar una difracción múltiple se preparó una dispersión muy diluida de nanopartículas. Se añadió una gota de la dispersión de nanopartículas a una cubeta que contenía 2 ml del mismo disolvente que la dispersión, se agitó y se realizó la medición en el analizador HPPS a de 20 a 25 °C. Los parámetros relevantes del medio de dispersión – temperatura, viscosidad e índice de rotura – se tuvieron en cuenta en la valoración. En caso de disolvente orgánico se usó una cubeta de vidrio. Como resultado se obtuvo una curva intensidad- o volumen-diámetro de partícula y el valor promedio de Z para el diámetro de partícula. Se tuvo en cuenta que el índice de polidispersión era < 0,5.

30 La determinación del contenido en NCO se realizó según la norma DIN EN ISO 11909.

Ejemplo 1a)

Se preparó éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspártico de forma correspondiente a las enseñanzas del documento US-A 5 364 955, ejemplo 5, mediante reacción de cantidades equimolares de 3-aminopropiltrimetoxisilano con éster dietílico del ácido maleico

35 **Ejemplo 1b): Preparación del modificador**

En un aparato de agitación estándar se dispusieron 546,1 g (1 val) de hexametilendiisocianato a temperatura ambiente y se pasó a través nitrógeno con un caudal de 2 l/h. Después, en un periodo de 2 h a temperatura ambiente se añadieron gota a gota 453,9 g (0,2 val) del alcoxisilano del ejemplo 1a. La temperatura se mantuvo a este respecto a 40 °C hasta que se logró el contenido teórico de NCO. Se obtuvo un aducto claro, ligeramente amarillento con un contenido en NCO del 21,6 %.

Ejemplo 1c): Preparación del organosol modificado

En un aparato de agitación estándar se dispusieron 144,4 g del aducto del ejemplo 1b a temperatura ambiente, se pasó a través nitrógeno con un caudal de 2 l/h y se calentó con reflujo a 72 °C. Se añadieron gota a gota 1155,6 g de Organosilicasol[™] MEK-ST en un periodo de 30 minutos y la temperatura se mantuvo a 72 °C durante 8 horas y después se enfrió.

Se obtuvo una dispersión traslúcida con un contenido del 0,85 % de NCO y un contenido de cuerpos sólidos del 37,8 %.

Ejemplo 1d): Preparación de un poliisocianato modificado correspondiente al documento DE 10 2006 054289

50 En un aparato de agitación estándar se dispusieron 567,7 g (1 val) de Desmodur[®] N3300 en 100 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se pasó a través nitrógeno con un caudal de 2 l/h. Después, en un periodo de 3 h a temperatura ambiente se añadieron gota a gota 232,3 g (0,2 val) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 100 g de acetato de butilo. Se obtuvo un poliisocianato incoloro líquido con las siguientes características: Contenido en sólidos: 79 % en peso, contenido en NCO: 9,6 %.

Ejemplo 2: Ejemplo comparativo según el documento DE 10 2006 054289

55 Se mezclaron 35,6 g del poliisocianato silanofuncional del ejemplo 1d con 93,75 g de Organosilicasol[™] MEK-ST y 20,65 g de acetato de butilo. Se obtuvieron 150 g de un poliisocianato modificado con un contenido en NCO del 2,25 %, un contenido de cuerpos sólidos del 37,5 % y un contenido en SiO₂ de aproximadamente el 50 % sólido/sólido.

Ejemplo 3a): Ejemplo según la invención

Se mezclaron 234,4 g de Desmodur N3300 con 1265,6 g del organosol del ejemplo 1c y se ajustaron en el evaporador giratorio a 60 °C y 12 kPa a un contenido sólido del 47,8 %. Se obtuvo un producto transparente con una viscosidad de aproximadamente 20 mPas (23 °C), aproximadamente el 59 % de SiO₂ en el sólido y un contenido de NCO del 4,05 %.

5 **Ejemplo 3b): Ejemplo según la invención con poliisocianato modificado con aminosilano correspondiente al documento DE10 2006 054289**

10 Se mezclaron 93,2 g del poliisocianato del ejemplo 1d con 281,8 g del organosol del ejemplo 1c y se ajustaron en un evaporador giratorio a 60 °C y 12 kPa a un contenido sólido del 54,8 %. Se obtuvo un producto transparente con una viscosidad de aproximadamente 50 mPas (23 °C), aproximadamente el 50 % de SiO₂ en el sólido y un contenido de NCO del 3,49 %.

Tabla 1 Valoración de la estabilidad de NCO¹

	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 3a según la invención	Ejemplo 3b según la invención
Tiempo		Contenido de NCO / %	
< 2 h	2,25	4,05	3,49
14 días	0,99	4,05	3,36
21 días	0,86	4	3,29
28 días	0,88	3,97	3,21
56 días	0,73	3,5	3,15
91 días	0,68	3,88	3,04
¹ Determinación del contenido de NCO según la norma DIN EN ISO 11909			

15 Como puede observarse en la tabla 1, el contenido en NCO de un poliisocianato que contiene Organosilicasol™ MEKST disminuye del 2,25 % inicial al 0,68 % después de 91 días. El contenido en NCO se reduce correspondientemente a aproximadamente el 30 %. En los ejemplos 3a y 3b según la invención, el contenido en NCO después de 91 días es aún aproximadamente del 96 y del 87 % del valor inicial.

Uso de los poliisocianatos modificados con nanopartículas según la invención:

20 Los poliisocianatos modificados con nanopartículas son, en correspondencia con los poliisocianatos modificados con nanopartículas descritos en el documento DE 10 2006 054289, adecuados para mejorar la dureza y la resistencia al rayado en comparación con los poliisocianatos no modificados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de poliisocianatos con grupos NCO libres modificados con nanopartículas, en el que
- 5 A) se hacen reaccionar nanopartículas con un tamaño de partícula promedio determinado mediante difracción dinámica de la luz inferior a 200 nm con
- B) aductos que contienen grupos alcoxisililo y NCO de la fórmula (I)
- $$\text{OCN-R}^1\text{-NHCO-QR}^2\text{Z-SiX}_a\text{Y}_{3-a} \text{ (I)}$$
- en la que R¹ es un grupo alifático lineal C₁-C₁₄ o cíclico C₃-C₁₄ o un grupo aralifático o aromático C₆-C₁₄,
- 10 R² se aplica para Q = N y representa hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₂ o un grupo arilo o aralquilo C₆-C₂₀ o un resto éster de ácido aspártico,
- Q es oxígeno, azufre, nitrógeno,
- X es un grupo hidrolizable,
- Y son grupos alquilo iguales o diferentes,
- Z es un grupo alquilenos C₁-C₁₂ y
- 15 a es un número entero de 1 a 3,
- y a continuación se mezclan con
- C) poliisocianatos con grupos NCO libres.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las partículas que se usan en A) se usan en forma de dispersión en disolventes orgánicos.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el disolvente es acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de etilo, tolueno, xileno, disolvente nafta, metiltilcetona y sus mezclas.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las partículas que se usan en A) son de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de niobio u óxido de titanio.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** las partículas que se usan en A) presentan tamaños de partícula promedio determinados mediante difracción dinámica de la luz en dispersión como valor promedio Z de 5 a 50 nm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** las partículas que se usan en A) son partículas modificadas en su superficie.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en la fórmula (I)
- 30 R¹ es un grupo alifático lineal o cicloalifático, aralifático o aromático C₆-C₁₃,
- R² para Q=nitrógeno es un grupo alquilo C₁-C₄ o un resto éster de ácido aspártico de la fórmula R³OOC-CH₂-CH (COOR⁴)-
- Q es oxígeno, azufre, nitrógeno,
- X es un grupo alcoxi o hidroxilo,
- 35 Y es un grupo alquilo lineal o ramificado C₁-C₄,
- Z es un grupo alquilenos lineal o ramificado C₁-C₄ y
- a es 1 ó 2.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en C) se usan poliisocianatos a base de IPDI, MDI, TDI, HDI o sus mezclas.
- 40 9. Poliisocianatos con grupos NCO libres modificados con nanopartículas, que pueden obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Uso de poliisocianatos con grupos NCO libres modificados con nanopartículas según la reivindicación 9 en agentes de recubrimiento, adhesivos o sellantes.
- 45 11. Sustratos recubiertos o con adhesivo que pueden obtenerse usando poliisocianatos con grupos NCO libres modificados con nanopartículas según la reivindicación 9.