

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 074**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2010** **E 10711011 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013** **EP 2414415**

54 Título: **Nuevos sistemas de revestimiento de PUR de 2 componentes acuosos para la protección mejorada contra la corrosión**

30 Prioridad:

31.03.2009 EP 09004654

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

17.02.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**NENNEMANN, ARNO;
PYRLIK, OLIVER;
LAAS, HANS-JOSEF;
IMÖHL, CARMEN y
MALEIKA, ROBERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 443 074 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

Nuevos sistemas de revestimiento de PUR de 2 componentes acuosos para la protección mejorada contra la corrosión

5 La invención se refiere a nuevos agentes de revestimiento de dos componentes acuosos a base de resinas con funcionalidad hidroxilo y/o amino que pueden diluirse con agua y endurecedores con funcionalidad isocianato modificados con nanopartículas, a un procedimiento para su preparación y a su uso en lacas, revestimientos y masas de obturación, en particular para aplicaciones de protección contra la corrosión.

10 Los lacas de poliuretano de dos componentes han conseguido una gran importancia en el sector del revestimiento a causa de sus excelentes propiedades. Es desventajoso que para el procesamiento en la mayoría de los casos se requieran mayores cantidades de disolventes orgánicos. Sin embargo, en prácticamente todos los campos de aplicación se requieren cada vez más agentes de revestimiento ricos en sólidos o, sobre todo, también que se puedan diluir con agua para mantener lo más reducidas posibles las emisiones de disolventes y la contaminación del medioambiente asociada a esto.

15 El uso de agua como disolvente para lacas de poliuretano de dos componentes hasta hace algunos años no pareció posible sin más, debido a que los grupos isocianato pueden reaccionar no solamente con los grupos hidroxilo de la resina para obtener uretanos, sino también con agua con formación de urea y dióxido de carbono. Por ello, por norma general empeoran el tiempo de procesamiento, la seguridad de aplicación, la obtención de espesores de capa sin burbujas suficientes y las propiedades de resistencia de las lacas y los revestimientos hasta valores ya no adecuados para la práctica.

20 Sin embargo, en los últimos años se han emprendido cada vez más intentos para reducir estos problemas. En el documento EP-A 358 979 se describe una primera posibilidad de solución, en la que se combinan dispersiones secundarias de polihidroxipoliacrilato seleccionadas con poliisocianatos que presentan grupos isocianato libres para obtener sistemas acuosos de dos componentes.

25 Entre tanto se ha podido demostrar que este principio se puede transferir también a otras dispersiones de resina con funcionalidad hidroxilo y de este modo se pueden variar las propiedades de las lacas. Por ejemplo, el documento EP-A 557 844 describe revestimientos de poliuretano de dos componentes a base de dispersiones primarias de poliácrlato con funcionalidad hidroxilo, el documento EP-A 543 228 aquéllos a base de dispersiones híbridas de poliéster-poliácrlato, el documento EP-A 741 176 aquéllos a base de resinas alquídicas emulsionadas exteriormente, el documento EP-A 496 205 aquéllos a base de dispersiones de poliéster modificadas con uretano o el documento EP-A 542 105 aquéllos a base de mezclas de distintos tipos de resina.

30 Como componente poliisocianato se pueden usar en los sistemas de poliuretano acuosos de dos componentes poliisocianatos autoemulsionantes tanto hidrófobos como hidrófilos. Mientras que el uso de poliisocianatos hidrófobos de baja viscosidad conduce a revestimientos de máximas resistencias, los reticulantes hidrófilos por ejemplo poliisocianatos modificados de forma hidrófila mediante reacción con alcoholes de poliéter, tal como están descritos en los documentos EP-A 0 206 059, EP-A 0 540 985 o US-P 5 200 489, o poliisocianatos que contienen grupos sulfonato del tipo mencionado en el documento WO 01/88006, tienen ventajas con respecto a la dispersabilidad y la seguridad de aplicación.

40 Por los documentos DE 10 2006 054289 y EP 07021690.2 se conocen poliisocianatos que contienen nanopartículas transparentes o traslúcidos, estables coloidalmente que se obtienen mediante modificación de poliisocianatos con aminoalcoxisilanos o aminoalcoxisilanos y polidimetilsiloxanos y adición de nanopartículas. Sin embargo, no están descritos poliisocianatos hidrófilos para su uso en dispersiones acuosas. Tampoco está descrito el uso en agentes de revestimiento acuosos para aplicaciones de protección contra la corrosión.

45 En general, en revestimientos acuosos de poliuretano es difícil de conseguir una buena protección contra la corrosión, ya que a causa de la elevada hidrofilia inherente al sistema de las sustancias en bruto de revestimiento se requiere transporte de agua así como de electrolitos y con ello se favorece la corrosión.

50 Ahora, el objetivo de la invención consistía en proporcionar nuevos revestimientos de poliuretano de dos componentes acuosos con protección mejorada contra la corrosión con elevada seguridad de aplicación. Estos nuevos sistemas de revestimiento deberían ser adecuados, en particular, para la aplicación en los ámbitos de lacado de reparación de automóviles, de grandes vehículos e industrial general. Pueden usarse como imprimaciones dado el caso pigmentadas/capas de fondo/adhesivos, cargas, lacas de cubrición y también como lacas transparentes.

Este objetivo se pudo conseguir, sorprendentemente, facilitando los agentes de revestimiento descritos con más detalle a continuación a base de resinas con funcionalidad hidroxilo y/o amino que se pueden diluir con agua y endurecedores con funcionalidad isocianato modificados con nanopartículas o el procedimiento para la preparación de estos agentes de revestimiento.

55 Son objeto de la presente invención agentes de revestimiento que comprenden

A) del 10 % al 90 % en peso de una dispersión de resina acuosa con funcionalidad hidroxilo y/o amino,

B) del 10 % al 90 % en peso de un poliisocianato modificado con nanopartículas y

C) del 0 % al 60 % en peso de otros coadyuvantes y conocidos en la tecnología de lacado,

en los que las indicaciones en porcentaje se refieren a sólidos de la composición total.

- 5 También es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de estos agentes de revestimiento acuosos y su uso en lacas, revestimientos, imprimaciones y masas de obturación, en particular para aplicaciones de protección contra la corrosión.

Como componente A) en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención pueden usarse todas las dispersiones de resina habituales en la tecnología de revestimiento de poliuretano de dos componentes acuoso.

- 10 Tales dispersiones de resina y los procedimientos para su preparación se conocen. Por ejemplo, se trata de las resinas de poliéster habitualmente acuosas o dispersables en agua, resinas de poliacrilato, resinas de poliuretano, resinas de poliurea, resinas de policarbonato o resinas de poliéter, tal como están descritas, por ejemplo, en los documentos EP-A 358 979, EP-A 469 389, EP-A 496 205, EP-A 557 844, EP-A 583 728, WO 94/03511, WO 94/20559, WO 94/28043 o WO 95/02005. También es posible el uso de dispersiones híbridas discrecionales o mezclas discrecionales de distintas dispersiones.

Se obtienen dispersiones de poliacrilato con funcionalidad hidroxilo secundarias adecuadas A1) mediante copolimerización de compuestos insaturados (monómeros) en disolventes, neutralización de grupos potencialmente iónicos incluidos y dispersión en agua.

- 20 Son monómeros adecuados para la preparación de dispersiones de poliacrilato secundarias A1), por ejemplo, monómeros polimerizables por radicales con funcionalidad carboxilo tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de β -carboxietilo, ácido crotonico, ácido fumárico, (anhídrido de) ácido maleico, ácido itacónico o éster monoalquílico de ácidos dibásicos o anhídridos tales como, por ejemplo, éster monoalquílico de ácido maleico. Preferentemente se usan ácido acrílico o ácido metacrílico.

- 25 Son monómeros no funcionales adecuados (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilatos de ciclohexilo sustituidos en el anillo con grupos alquilo, (met)acrilato de 4-*terc*-butilciclohexilo, (met)acrilato de norbornilo, (met)acrilato de isobornilo, éster de ácido (met)acrílico con restos de hidrocarburo C1-C18 en la parte de alcohol, por ejemplo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo, metacrilato de *n*-butilo, acrilato de *iso*-butilo, metacrilato de *iso*-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de norbornilo y/o metacrilato de norbornilo.

- 30 Son monómeros con funcionalidad hidroxilo adecuados, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad OH con restos de hidrocarburos C1-C18 en la parte de alcohol tales como, por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo o metacrilato de hidroxibutilo.

- 35 También son adecuados hidroximonómeros que contienen unidades de óxido de alquileo tales como, por ejemplo, productos de adición de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno a ácido (met)acrílico. Se prefiere metacrilato de hidroxietilo y/o metacrilato de hidroxipropilo.

- 40 También son adecuados estireno, viniltolueno, α -metilestireno, éster vinílico; monómeros vinílicos que contienen unidades de óxido de alquileo tales como, por ejemplo, productos de condensación de ácido (met)acrílico con monoalquiléteres de óxido de oligoalquileo así como, dado el caso, monómeros con otros grupos funcionales tales como, por ejemplo, grupos epoxi, grupos alcoxisililo, grupos urea, grupos uretano, grupos amida o grupos nitrilo. También pueden usarse monómeros de (met)acrilato difuncionales o de mayor funcionalidad y/o monómeros vinílicos tales como, por ejemplo, di(met)acrilato de hexanodiol en cantidades del 0 % al 3 % en peso con respecto a la suma de los monómeros.

- 45 Opcionalmente pueden usarse también otros monómeros. Se consideran, por ejemplo, compuestos polimerizables por radicales insaturados con grupos fosfato o fosfonato o grupos ácido sulfónico o sulfonato.

Son monómeros preferentes metacrilato de metilo, estireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo o metacrilato de hidroxibutilo.

- 50 En las dispersiones de poliacrilato secundarias A1), la cantidad de monómeros con funcionalidad carboxilo asciende a entre el 0,8 % y 5 % en peso, preferentemente del 1,2 % al 4 % en peso, la cantidad de monómeros con funcionalidad hidroxilo asciende a entre el 1 % y el 45 % en peso, preferentemente del 6 % al 30 % en peso.

Son iniciadores de la polimerización adecuados peroxi-compuestos tales como diacilperóxidos, perésteres alquílicos,

peróxidos de dialquilo, peroxidicarbonatos, peróxidos inorgánicos o también azo-compuestos.

En principio, todos los disolventes orgánicos son adecuados para la preparación de los poliácridatos. Los disolventes se pueden usar en cantidades discrecionales, preferentemente en cantidades de < 20 % en peso con respecto a la suma total de los monómeros para obtener contenidos en disolvente reducidos en la dispersión. Se prefiere una mezcla de disolventes de un disolvente hidrófobo tal como, por ejemplo, disolvente nafta, tolueno, xileno, aceite de trementina y un disolvente hidrófilo tal como, por ejemplo, butilglicol, butildiglicol, dietilenglicol, monometiléter de propilenglicol o monometiléter de dipropilenglicol.

La preparación de las dispersiones de poliácridato secundarias se puede realizar, básicamente, según cualquier procedimiento conocido en el estado de la técnica, por ejemplo, procedimiento de alimentación, procedimiento discontinuo o también en procedimientos en cascada.

Se pueden obtener dispersiones de poliácridato con funcionalidad hidroxilo secundarias preferentes A1) mediante reacción de una mezcla de

a) del 0 % al 85 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico con restos de hidrocarburos alifáticos C1 a C18 en la parte de alcohol y/o compuestos aromáticos vinílicos,

b) del 5 % al 35 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo que se hacen reaccionar para obtener un polímero hidrófobo, añadiéndose después de la adición de a) y b) una mezcla de

c) del 4 % al 20 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico con restos de hidrocarburos alifáticos de C1 a C18 en la parte de alcohol y/o compuestos aromáticos vinílicos,

d) del 4 % al 15 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo y

e) del 1 % al 5 % en peso de monómeros con funcionalidad ácido tal como ácido acrílico o ácido metacrílico y polimerizándose hasta dar un polímero hidrófilo, añadiéndose en paralelo a la adición de a), b), c), d) y e) iniciadores en cantidades del 0,5 % al 6,5 % en peso y ascendiendo la suma de las indicaciones de porcentaje de a), b), c), d) y e) al 100 % en peso.

Preferentemente se usa como disolvente una mezcla de un disolvente hidrófilo, por ejemplo, butilglicol y un disolvente hidrófobo, por ejemplo, disolvente nafta.

Después de la terminación de la reacción de polimerización se dispersa la disolución de polímero en agua o mediante adición de agua. La neutralización de los grupos ácido con amina(s) y/o base y, por tanto, conversión en grupos salinos se puede realizar antes de la dispersión o en paralelo mediante adición de la amina de neutralización junto con el agua de dispersión o mediante adición en paralelo al agua de dispersión. El grado de neutralización puede encontrarse entre el 50 % y el 150 %, preferentemente entre el 60 % y el 120 %.

Después de la dispersión se puede retirar el disolvente usado en parte o por completo mediante destilación.

Son aminas de neutralización preferentes dimetiletanolamina, etildiisopropilamina, metildietanolamina y 2-aminometil-2-metil-propanol.

El valor de pH de las dispersiones de poliácridato secundarias se encuentra entre 5 y 11, preferentemente entre 6 y 10. Los contenidos en sólidos se encuentran entre el 20 % y el 60 % en peso, preferentemente entre el 35 % y el 55 % en peso. Los tamaños de partícula promedio de la dispersión se encuentran entre 20 nm y 400 nm.

En la preparación de las dispersiones de poliácridato secundarias, en lugar de los disolventes o junto con los disolventes se pueden usar también los denominados diluyentes reactivos. Son diluyentes reactivos adecuados, por ejemplo, poliéteres di- y/o trifuncionales líquidos a temperatura ambiente, poliésteres de baja viscosidad tales como productos de reacción de 1 mol de ácido dicarboxílico tal como, por ejemplo, ácidos grasos diméricos o ácido adipico, con 2 mol de un diol o triol o 2 mol de Cardura® E 10 (éster glicidílico del ácido versático, Hexion Specialities EE.UU.)). También son adecuados como diluyente reactivo los productos de reacción de caprolactona con alcoholes de bajo peso molecular. También son adecuados aceite de ricino y otros aceites con funcionalidad hidroxilo.

Son emulsiones de poliácridato con funcionalidad hidroxilo adecuadas A1) las que se preparan según procedimientos conocidos de copolimerización en emulsión acuosa en presencia de sustancias tensioactivas adecuadas. Las emulsiones de poliácridato y su preparación se describen, por ejemplo, en R.O. Athey jr., Emulsion Polymer Technology, Dekker, Nueva York, 1991.

Los monómeros mencionados en la preparación de las dispersiones de poliácridato secundarias básicamente también son adecuados para la preparación de emulsiones de poliácridato.

A este respecto se disponen iniciadores y/o se añaden en paralelo, dado el caso también con avance temporal, o retraso temporal y/o retardo temporal. Son iniciadores adecuados, por ejemplo, sistemas redox, peróxidos,

persulfatos y/o azo-compuestos tales como peróxido de dibenzoílo, peróxido de dicumol, hidroperóxido de cumol, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de amonio, azobisisobutironitrilo o peróxido de di-*terc*-butilo. Como iniciadores redox se pueden añadir, por ejemplo, iones de hierro II.

5 Se obtienen emulsiones de poliacrilato A1) preferidas mediante polimerización en emulsión en agua en presencia de iniciadores y sustancias tensioactivas de a) del 10 % al 40 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo, b) del 40 % al 90 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico con restos de hidrocarburos alifáticos de C1 a C18 en la parte de alcohol y/o compuestos aromáticos vinílicos, c) del 0 % al 5 % en peso de monómeros con funcionalidad ácido tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, d) del 0 % al 25 % en peso de otros monómeros tales como, por ejemplo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, vinilpirrolidona.

10 Como componente A1) son adecuadas también formas mixtas de dispersiones de poliacrilato tales como, por ejemplo, dispersiones de poliéster-poliacrilato. Estas contienen segmentos tanto de poliacrilato como de poliéster y se preparan, por ejemplo, realizándose en presencia de poliéster una (co)polimerización por radicales de monómeros que se corresponden con los mencionados en la preparación de dispersiones de poliacrilato secundarias.

15 Esta reacción se realiza en sustancia o, preferentemente, en disolución orgánica. A este respecto, en el poliésteracrilato están contenidas del 10 % al 75 % en peso, preferentemente del 20 % al 60 % en peso de partes de poliéster.

20 Se obtienen dispersiones de poliéster-poliacrilato con funcionalidad hidroxilo preferidas mediante una polimerización iniciada por radicales de una mezcla de a) del 20 % al 70 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico con restos de hidrocarburos alifáticos de C1 a C18 en la parte de alcohol y/o compuestos aromáticos vinílicos, b) del 3 % al 35 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo, c) del 2 % al 8 % en peso de monómeros con funcionalidad ácido tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, en presencia de d) del 75 % al 10 % en peso de un poliéster con funcionalidad hidroxilo que, dado el caso, mediante inclusión de componentes que contienen enlaces dobles presenta grupos capacitados para una polimerización por injerto.

25 Son iniciadores preferentes peróxido de di-*terc*-butilo y peroctoato de *terc*-butilo. Los iniciadores se usan en cantidades del 0,5 % al 5 % en peso. La reacción se realiza a de 90 °C a 180 °C.

Los grupos ácido incluidos se hacen reaccionar parcial o completamente con aminas de neutralización, se prefieren dimetiletanolamina, etildiisopropilamina o 2-aminometil-2-metil-propanol. A continuación se dispersa en o con agua.

30 Son dispersiones de poliuretano A2) adecuadas poliuretanos en sí conocidos, por norma general autoemulsionantes o poliuretano-poliureas en forma acuosa.

Los poliuretanos se convierten en autoemulsionantes mediante la inclusión de grupos hidrofílicos iónicos y/o no iónicos en la cadena del polímero. La inclusión de los grupos hidrófilos es posible de muchas formas, por ejemplo, los grupos hidrófilos pueden estar incluidos directamente en la cadena del polímero o pueden estar colocados en posición lateral o terminal.

35 Se pueden preparar dispersiones de poliuretano adecuadas según procedimientos de preparación conocidos por el experto en masa fundida o en disolución orgánica y a continuación se pueden dispersar, pudiéndose realizar, dado el caso, la denominada reacción de prolongación de cadena para obtener la estructura de peso molecular en disolución orgánica, en paralelo a la etapa de dispersión o después de la etapa de dispersión.

40 Habitualmente se usan o se hacen reaccionar entre sí las siguientes materias primas para la preparación de dispersiones de poliuretano A2) adecuadas:

45 1) al menos un constituyente con reactividad NCO para la inclusión de grupos hidrófilos en el poliuretano, tales como ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido 2,2-dimetilolpentanoico, ácido dihidroxisuccínico, ácido hidroxipiválico o mezclas de tales ácidos, ácidos hidroxisulfónicos, ácidos aminocarboxílicos tales como, por ejemplo, los aductos de Michael de isofoondiamina o etilendiamina en ácido acrílico, ácidos aminosulfónicos tales como, por ejemplo, ácido aminoetilanosulfónico, ácidos fosfónicos con funcionalidad hidroxilo o amino y/o constituyentes de poli(óxido de etileno) mono-, di- o trifuncionales del intervalo de peso molecular de 350 g/mol a 2500 g/mol, pudiéndose usar también mezclas de distintos agentes de hidrofílica. El componente 1) se usa en cantidades tales que se obtienen dispersiones acuosas estables. Son constituyentes con reactividad NCO particularmente adecuados para la inclusión de grupos hidrófilos ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, constituyentes de poli(óxido de etileno) con funcionalidad mono- o dihidroxilo del intervalo de peso molecular de 350 a 2500 tales como, por ejemplo, poliéster LB 25® (poliéster con funcionalidad monohidroxilo a base de óxido de etileno, Bayer MaterialScience AG, DE), Carbowax® 750 (poliéster con funcionalidad monohidroxilo a base de óxido de etileno, Dow Chemicals, EE.UU.), Pluriol® A 500 (poliéster con funcionalidad monohidroxilo a base de óxido de etileno, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania) y ácidos sulfónicos o sulfonatos con funcionalidad hidroxilo o amino.

2) Al menos un di- o poliisocianato alifático y/o aromático, por ejemplo, isocianatos alifáticos di- o trifuncionales

tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de butano, diisocianato de isoforona, 1-metil-2,4(2,6)-diisocianatociclohexano, diisocianato de norbornano, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de hexahidroxilileno, triisocianato de nonano, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano. También es adecuado el uso conjunto de isocianatos aromáticos tales como, por ejemplo, 2,4(2,6)-diisocianatotolueno o 4,4'-diisocianatodifenilmetano así como poliisocianatos de mayor peso molecular u oligoméricos del intervalo de peso molecular de 336 a 1500 a base de los isocianatos alifáticos que se han mencionado anteriormente. Preferentemente se usan 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano y/o diisocianato de isoforona y/o diisocianato de hexametileno y/o 1-metil-2,4(2,6)-diisocianatodiclohexilmetano. Es particularmente preferente el uso de diisocianato de isoforona y/o diisocianato de hexametileno o de mezclas de 4,4'-diisocianato-diclohexilmetano con diisocianato de isoforona o diisocianato de hexametileno.

3) al menos un componente poliol del intervalo de peso molecular de 500 g/mol a 18000 g/mol a base de poliéster, poliésteramida, poliactal, poliéter y/o polisiloxano y/o policarbonato con una funcionalidad de 1 a 5, preferentemente de 2 a 2,5.

Componentes poliol 3) adecuados para la preparación de las dispersiones de poliuretano A2) pueden ser: poliéter-poliol con una funcionalidad promedio de 1,5 a 5. En particular se consideran poliésterdioles lineales o incluso poliésterpoliols débilmente ramificados tales como se pueden preparar de forma conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido nonanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácidos grasos diméricos, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido trimelítico o sus mezclas o mezclas de los ácidos di- o policarboxílicos mencionados con otros ácidos di- o policarboxílicos con alcoholes polihidroxilados tales como, por ejemplo, etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12 o sus mezclas, dado el caso con uso conjunto de poliols de mayor funcionalidad tales como trimetilolpropano o glicerina. Como alcoholes polihidroxilados para la preparación de los poliésterpoliols se consideran naturalmente también compuestos di- y polihidroxílicos cicloalifáticos y/o aromáticos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden usar también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliésteres.

Se pueden usar conjuntamente también en parte ácidos carboxílicos monofuncionales tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido etilhexanoico, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de cacahuete, ácido oleico, ácidos grasos C12-C20 saturados o sus mezclas así como ciclohexanol, isooctanol y alcoholes grasos.

Evidentemente, en el caso de los poliésterpoliols se puede tratar también de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas que se obtienen, preferentemente, mediante adición de lactonas o mezclas de lactonas tales como butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona a moléculas iniciadoras adecuadas difuncionales y/o de mayor funcionalidad tales como, por ejemplo, los alcoholes polihidroxilados de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales para poliésterpoliols. Los correspondientes polímeros de la ϵ -caprolactona son particularmente preferidos.

También se consideran policarbonatos que presentan grupos hidroxilo como componentes polihidroxilo, por ejemplo aquéllos que se pueden preparar mediante reacción de dioles tales como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol y/o pentanodiol con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo o fosgeno.

Como poliésterpoliols se mencionan, por ejemplo, los productos de poliadición de los óxidos de estireno, del óxido de etileno, del óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorhidrina así como sus productos de adición de mezcla y de injerto así como los poliésterpoliols obtenidos mediante condensación de alcoholes polihidroxilados o mezclas de los mismos y los obtenidos mediante alcoxilación de alcoholes polihidroxilados, aminas y aminoalcoholes.

Se pueden usar también copolímeros de bloques a base de los poliols mencionados tales como, por ejemplo, poliéter-poliésteres o policarbonato-poliésteres o policarbonato-poliéteres.

Preferentemente se usan poliésterpoliols y/o policarbonatopoliols y/o poliésterpoliols C3 o C4. Es particularmente preferente el uso de una combinación de poliésterpoliol y policarbonatopoliol o policarbonatopoliol y poliésterpoliol C4.

4) Dado el caso dioles de bajo peso molecular (peso molecular < 500 g/mol), triols o tetraols tales como, por ejemplo, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, etilenglicol, trimetilolpropano, neopentilglicol, glicerina, pentaeritritol y/o aminoalcoholes tales como, por ejemplo, dietanolamina, etanolamina, diisopropanolamina, propanolamina, dado el caso también en forma etoxilada y/o propoxilada.

5) Dado el caso los denominados prolongadores de cadena tales como, por ejemplo, di- y/o poliaminas y/o aminoalcoholes tales como, por ejemplo, dietanolamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 1,5-diamino-2-metil-pentano (Dytek® A, Fa DuPont), 1,6-diaminohexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-

trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano o triaminononano, etilendiamina, isoforondiamina, dietilentriamina, hidrazina, hidrazina de ácido adípico, hidroxietilendiamina, bishidroxietilendiamina, aminopropanol, aminoalcoxilanos o sus mezclas. Se puede realizar también una prolongación de cadena mediante reacción parcial o completa de los grupos NCO del prepolímero obtenido a partir de 1), 2), 3) y 4) con agua.

Las dispersiones de poliuretano A2) preferentes contienen como componentes estructurales 1) del 0,5 % al 10 % en peso de al menos un constituyente con reactividad NCO con al menos un grupo hidrófilo, 2) del 8 % al 60 % en peso de di- o poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, 3) del 20 % al 90 % en peso al menos de un componente poliol del intervalo de peso molecular de 500 g/mol a 18000 g/mol con una funcionalidad promedio de 2 a 3, 4) del 0 % al 8 % en peso de dioles y/o trioles de bajo peso molecular y 5) del 0 % al 6 % en peso de diaminas y/o hidrazina o hidrazidas y/o aminoalcoholes y/o agua como prolongador de cadena.

Las dispersiones de poliuretano A2) particularmente preferentes contienen como componentes estructurales 1) del 1,4 % al 6,5 % en peso al menos de un constituyente con reactividad NCO con al menos un grupo carboxilo o carboxilato y/o sulfonato, dado el caso en combinación con un constituyente de poli(óxido de etileno) del intervalo de peso molecular de 350 g/mol a 2500 g/mol, 2) del 15 % al 50 % en peso de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, 3) del 40 % al 83 % en peso al menos de un componente poliol del intervalo de peso molecular de 800 g/mol a 2400 g/mol a base de un poliéster y/o policarbonato y/o éter C3 o C4, 4) del 0 % al 4 % en peso de dioles y/o trioles de bajo peso molecular tales como hexanodiol, butanodiol, etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y sus productos de reacción con 1 a 6 moles de óxido de etileno y/o propileno y 5) del 0 % al 4 % en peso de diaminas y/o hidrazina o hidrazidas y/o aminoalcoholes y/o agua como prolongador de cadena, estando contenidos agentes de neutralización para los grupos carboxilo y/o ácido sulfónico en cantidades de 50 a 150 equivalentes.

Habitualmente, en la preparación de las dispersiones de poliuretano en la masa fundida o en disolución orgánica, los constituyentes 1), 2), 3) y dado el caso 4) se hacen reaccionar para obtener un prepolímero con funcionalidad isocianato, pudiéndose realizar esto en una o, dado el caso, también en varias etapas de reacción sucesivas, haciéndose reaccionar el prepolímero con funcionalidad isocianato entonces en masa fundida, en disolución orgánica o en dispersión acuosa con prolongadores de cadena 5) para obtener un poliuretano de alto peso molecular dispersado o dispersable en agua. Dado el caso, a continuación el disolvente usado se retira en parte o por completo mediante destilación. Son aminas de neutralización adecuadas, por ejemplo, las aminas mencionadas en la preparación de las dispersiones de poliacrilato secundarias, no debiéndose añadir los agentes de neutralización con reactividad isocianato hasta la reacción de prolongación de cadena y la terminación de la reacción de los grupos isocianato. Son disolventes adecuados, por ejemplo, acetona o metilacetona que habitualmente se retiran mediante destilación, *N*-metilpirrolidona o *N*-etilpirrolidona.

Las reacciones se pueden realizar también mediante el empleo de catalizadores habituales en la química de poliuretano tales como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestano, óxido de dibutilestano, dioctoato de estaño, cloruro de estaño, aminas terciarias para acelerar las reacciones o para conseguir efectos especiales.

Las dispersiones de poliuretano A2) contenidas en la combinación de aglutinante de acuerdo con la invención habitualmente presentan contenidos en sólidos del 25 % al 60 % en peso, valores de pH de 5,5 a 11 y tamaños de partícula promedio de 20 nm a 500 nm.

Las dispersiones de poliéster-poliuretano con funcionalidad hidroxilo A3) adecuadas son productos de reacción de

1) del 2 % al 7 % en peso, preferentemente del 2 % al 5 % en peso de ácido dimetilolpropiónico y/o ácido hidroxipivalico dado el caso en combinación con constituyentes de poli(óxido de etileno) mono-, difuncionales tales como preferentemente poliéteres con funcionalidad monohidroxilo a base de óxido de etileno o metoxipolietilenglicoles,

2) del 7 % al 30 % en peso, preferentemente del 8 % al 22 % en peso de una mezcla que contiene diisocianato de 1,6-hexametileno y/o bis-(4-isocianatociclohexan)-metano y/o 1-metil-2,4(2,6)diisocianatociclohexano y/o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano,

3) del 60 % al 91 % en peso, preferentemente del 70 % al 88 % en peso de componentes poliol del intervalo de peso molecular 500 g/mol a 8000 g/mol a base de poliéster, poliésteramida, poliactal, poliéter, polisiloxano y/o policarbonato con una funcionalidad de 1,8 a 5, preferentemente de 2 a 4, estando compuesto al menos el 50 % en peso, preferentemente el 75 % en peso, de forma particularmente preferente el 100 % en peso del componente poliol de al menos un poliéster y 4) del 0 % al 5 % en peso de dioles de bajo peso molecular (peso molecular < 500 g/mol), trioles, tetraoles y/o aminoalcoholes.

La reacción de los componentes se realiza en disolución orgánica o en masa fundida, dado el caso mediante el uso de catalizadores habituales en la química de poliuretano y/o en presencia de aminas no reactivas que actúan como agente de neutralización tales como, por ejemplo, trietilamina, etildisopropilamina, *N*-metilmorfolina, poliéster-poliuretanos con funcionalidad hidroxilo que después de la reacción de los componentes 1), 2), 3) y 4) ya no presentan grupos isocianato libres.

A continuación se dispersa en o con agua y dado el caso se vuelve a retirar mediante destilación el exceso de disolvente.

Son agentes de neutralización adecuados que se pueden añadir antes o durante la etapa de dispersión, por ejemplo, dietanolamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, amoníaco o los que se han mencionado en la preparación de las dispersiones de poliácido secundarias.

La dispersiones de poliéster-poliuretano A3) presentan contenidos en sólidos del 25 % al 55 % en peso, valores de pH de 6 a 11 y tamaños de partículas promedio de 10 nm a 350 nm.

Otro componente A) adecuado puede ser una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo que se puede diluir con agua A4).

Poliésteres que se pueden diluir con agua adecuados como componente A4) son resinas de molienda que disponen de una muy buena humectación de pigmento o afinidad con el pigmento. El componente A4) presenta índices de acidez en el intervalo de 25 a 75 mg de KOH/g de sustancia y/o contenidos en grupos hidroxilo del 2,5 % al 10 % en peso y/o pesos moleculares en el intervalo de 750 g/mol a 5000 g/mol y/o partes de ácidos grasos en cantidades del 15 % al 50 % en peso.

Se prefieren como resinas como resinas de molienda A4) poliésteres que se pueden diluir con agua preparados mediante reacción de

- 1) del 30 % al 62 % en peso de dioles, seleccionados del grupo hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol y/o 1-butanodiol con
- 2) del 5 % al 20 % en peso de trioles y/o tetraoles, seleccionados del grupo trimetilolpropano, glicerina y/o pentaeritritol con
- 3) del 30 % al 62 % en peso de ácidos dicarboxílicos, seleccionados del grupo anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico y/o ácido adípico, reacción posterior del poliéster con
- 4) del 3 % al 15 % en peso de un anhídrido preferentemente anhídrido de ácido trimelítico, complementándose los porcentajes hasta el 100 % en peso y convirtiéndose los grupos ácido en parte o completamente mediante reacción con aminas de neutralización en la forma de sal.

Se obtienen dispersiones o disoluciones de poliéster A4) adecuadas al hacer reaccionar poliésteres con funcionalidad hidroxilo, preparados mediante reacción de alcoholes mono-, difuncionales y/o de mayor funcionalidad y ácidos carboxílicos o sus anhídridos con separación de agua, con anhídridos de ácido tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido piromelítico a de 60 °C a 200 °C, preferentemente a de 120 °C a 180 °C de tal manera que los anhídridos de ácido se hacen reaccionar con una parte de los grupos hidroxilo con apertura de anillo del anhídrido e inclusión en el poliéster. Por ello se obtienen poliésteres con funcionalidad hidroxilo y carboxilo que después de la neutralización parcial o completa de los grupos carboxilo se pueden dispersar o disolver en agua. Las disoluciones acuosas de poliéster presentan tamaños de partícula promedio de 10 nm a 200 nm, preferentemente de 25 nm a 100 nm.

Son materias primas adecuadas para la preparación de los poliésteres con funcionalidad hidroxilo, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además propanodiol, butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6), neopentilglicol o éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, prefiriéndose los tres compuestos mencionados en último lugar. Como polioles a usar dado el caso se mencionan en el presente documento, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo. Como ácidos di- o policarboxílicos se consideran, por ejemplo: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico, ácido trimelítico o ácido piromelítico. También se pueden usar, siempre que existan, anhídridos de estos ácidos. Para los intereses de la presente invención, por consiguiente, los anhídridos están comprendidos por el término "ácido". También se pueden usar ácidos monocarboxílicos. Son ácidos monocarboxílicos adecuados, por ejemplo, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de cártamo, ácido graso de ricino, ácido ricínico, ácido graso de aceite de cacahuete, ácido graso de aceite de pino o ácido graso conjugado, ácido benzoico, ácido *terc*-butilbenzoico, ácido hexahidrobencenoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico o ácido octanodecanoico.

También se puede usar ϵ -caprolactona en la preparación de los poliésteres.

Los poliésteres con funcionalidad hidroxilo se preparan mediante policondensación de las materias primas mencionadas, dado el caso con el uso de catalizadores de esterificación adecuados y a continuación se hacen reaccionar con un anhídrido de ácido. El poliéster preparado de este modo se disuelve en un disolvente o mezcla de disolventes y se mezcla con agente de neutralización.

La dispersión o disolución en agua se puede realizar directamente después de la preparación del poliéster y

reacción con el anhídrido de ácido o, no obstante, posteriormente.

Una composición de poliéster preferente para una dispersión o disolución de poliéster A4) está constituida por

- 5 a) del 30 % al 62 %, preferentemente del 30 % al 50 % en peso de dioles, seleccionados del grupo hexanodiol, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol y/o neopentilglicol,
- b) del 5 % al 20 %, preferentemente del 6 % al 15 % en peso de trioles y/o tetraoles, preferentemente trimetilolpropano y/o glicerina,
- c) del 30 % al 62 %, preferentemente del 33 % al 58 % en peso de ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, seleccionados del grupo anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido tereftálico y/o ácido adípico,
- 10 d) del 0 % al 30 %, preferentemente del 0 % al 20 % en peso de ácidos monocarboxílicos y/o caprolactona así como e) del 3 % al 15 %, preferentemente del 5 % al 12 % en peso de anhídrido de ácido, seleccionado del grupo anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico y/o anhídrido de ácido ftálico.

Habitualmente, las dispersiones de poliuretano A2) tienen pesos moleculares promedio Mn que se pueden determinar mediante cromatografía en gel de > 10000 g/mol, preferentemente > 30000 g/mol. Con frecuencia en las dispersiones de poliuretano están contenidas partes ya no completamente solubles en disolventes orgánicos, en parte de peso molecular muy alto, que no se someten entonces a una determinación de peso molecular.

Habitualmente, las dispersiones de poliéster-poliuretano A3) tienen pesos moleculares promedio Mn que se pueden determinar por ejemplo mediante cromatografía en gel de 1500 g/mol a 8000 g/mol.

Habitualmente, las dispersiones o disoluciones de poliéster A4) tienen pesos moleculares promedio Mn que se pueden establecer por ejemplo mediante cromatografía en gel de 7500 g/mol a 5000 g/mol, preferentemente de 1000 g/mol a 3500 g/mol.

Son de un interés particular con respecto al nivel de exigencia en los ámbitos de la reparación de automóviles y lacado de grandes vehículos dispersiones de resina a base de polímero. Preferentemente por tanto en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención como componente A) se usan dispersiones de resina a base de poliácido A1). A este respecto se puede tratar, por un lado, de las denominadas dispersiones secundarias en las que la preparación de resina se realiza en primer lugar en un medio orgánico, por norma general un disolvente, y la resina después de la neutralización se dispersa en agua en una segunda etapa. A continuación, el disolvente usado para la preparación se puede retirar mediante destilación después de la dispersión o permanecer como codisolvente en la dispersión. Por otro lado, como dispersiones de resina pueden servir también las denominadas dispersiones primarias. Por esto se entiende por norma general copolímeros de emulsión que se preparan recurriendo a emulsionantes directamente en agua. Preferentemente se usan dispersiones secundarias.

Las dispersiones de resina A) usadas en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar tanto mediante el uso de emulsionantes externos como con ayuda de funciones de emulsionante internas. A este respecto por emulsionantes internos se entiende agrupaciones iónicas incluidas químicamente en las resinas tales como, por ejemplo, grupos carboxilato o sulfonato, siendo los contraiones correspondientes, por ejemplo, iones de metal alcalino, alcalinotérreo o amonio o átomos de nitrógeno cuaternarios.

Por norma general, las dispersiones de resina A) usadas en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención tienen funcionalidad hidroxilo o amino. Además, en casos excepcionales desde luego es posible usar dispersiones no funcionales como componente aglutinante A).

Preferentemente se usan dispersiones de resina con funcionalidad hidroxilo que presentan con respecto a la resina sólida un contenido de grupos hidroxilo del 0,5 % al 7,0 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 6,0 % en peso, de forma particularmente preferente del 1,0 % al 5,0 % en peso e índices de acidez inferiores a 50 mg de KOH/g, preferentemente inferiores a 40 mg de KOH/g, de forma particularmente preferente inferiores a 30 mg de KOH/g.

En el caso del componente reticulante B) se trata de poliisocianatos discrecionales modificados por nanopartículas.

Son poliisocianatos B) adecuados, por ejemplo, mezclas de poliisocianato modificadas con nanopartículas a base de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos con una funcionalidad NCO media de al menos 2,1 y un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO; peso molecular = 42) del 2,0 % al 24,0 % en peso que se preparan mediante reacción de

- a1) dado el caso un componente poliisocianato hidrófobo y
- 50 a2) un componente poliisocianato modificado hidrófilamente con

b) alcoxisilanos de fórmula (I)



en la que

Q es un grupo reactivo con respecto a isocianatos,

X un grupo hidrolizable

Y grupos alquilo iguales o distintos

Z un grupo alquileo C_1-C_{12} y

5 n un número entero de 1 a 3,

inclusión posterior mediante dispersión de

c) preferentemente partículas inorgánicas modificadas superficialmente con un tamaño de partícula promedio determinado mediante dispersión de luz dinámica en ponderación de número de partículas inferior a 200 nm y dado el caso adición de

10 d) disolvente.

Son poliisocianatos de partida hidrófobos a1) adecuados para la preparación del componente de endurecedor B) poliisocianatos hidrófobos discrecionales con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática que presentan una funcionalidad NCO (promedio) de 2,0 a 5,0, preferentemente de 2,3 a 4,5, un contenido de grupos isocianato del 8,0 % al 27,0 % en peso, preferentemente del 14,0 % al 24,0 % y un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1,0 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso.

15 En este caso se trata de poliisocianatos discrecionales, preparados mediante modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos sencillos, constituidos por al menos dos diisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintrona tal como están descritos por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, los documentos DE-A 16 70 666, 19 54 093, 24 14 413, 24 52 532, 26 41 380, 37 00 209, 39 00 053 y 39 28 503 o, por ejemplo, los documentos EP-A 336 205, 339 396 y 798 299.

25 Son diisocianatos adecuados para la preparación de tales poliisocianatos hidrófobos a1) diisocianatos discrecionales con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática que se pueden preparar según procedimientos discrecionales, por ejemplo, mediante fosgenación o por vía sin fosgeno, por ejemplo, mediante escisión de uretano. Son diisocianatos de partida adecuados, por ejemplo, los del intervalo de peso molecular 140 g/mol a 400 g/mol, tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildidiciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-*p*-mentano, 1,3-diisocianato-adamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)benceno, 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), carbonato de bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno así como mezclas discrecionales de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato y naftilen-1,5-diisocianato así como mezclas discrecionales de tales diisocianatos. Otros diisocianatos asimismo adecuados se encuentran, además, por ejemplo en Justus Liebigs Annalen der Chemie volumen 562 (1949) pág. 75 - 136.

40 Preferentemente, en el caso de los componentes de partida hidrófobos a1) se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática.

Son compuestos de partida hidrófobos a1) muy particularmente preferentes poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con estructura isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

45 Los poliisocianatos modificados hidrófilamente a2) adecuados para la preparación del componente reticulante B) están compuestos de al menos uno de los poliisocianatos de partida hidrófobos a1) que se han mencionado anteriormente así como al menos un emulsionante iónico y/o no iónico e).

Son emulsionantes e) adecuados para la preparación de poliisocianatos de partida modificados hidrófilamente a2) sustancias tensioactivas discrecionales que a causa de su estructura molecular pueden estabilizar poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos en emulsiones acuosas durante un periodo de tiempo más largo.

50 Un tipo de emulsionantes no iónicos e) lo representan, por ejemplo, productos de reacción e1) de los componentes poliisocianato hidrófobos a1) mencionados con alcoholes de poliéter hidrófilos.

Son alcoholes de poliéter hidrófilos adecuados alcoholes de poliéter de poli(óxido de alquileo) mono- o polihidroxilados que presentan como media estadística de 5 a 50 unidades de óxido de etileno por molécula, tal

como se pueden obtener de forma en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (véase, por ejemplo, Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31 - 38). Tales moléculas iniciadoras pueden ser, por ejemplo, alcoholes mono- o polihidroxilados discrecionales del intervalo de peso molecular 32 a 300, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol, *n*-hexadecanol, *n*-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, hidroximetilciclohexano, 3-metil-3-hidroximetiloxetano, alcohol bencílico, fenol, los cresoles, octilfenoles, nonilfenoles y naftoles isoméricos, alcohol furfurílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletiliden)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetilolefano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol o isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietilo).

Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación en particular óxido de etileno y óxido de propileno que se pueden usar en orden discrecional o también mezclados en la reacción de alcoxilación. Son alcoholes de poliéter adecuados alcoholes de poliéter de poli(óxido de etileno) puros o poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos cuyas unidades de óxido de alquileo están compuestas en al menos el 70 % en moles, preferentemente en hasta al menos el 80 % en moles de unidades de óxido de etileno.

Son alcoholes de poliéter de poli(óxido de alquileo) preferentes los que se han preparado mediante el uso de los monoalcoholes que se han mencionado anteriormente en el intervalo de peso molecular 32 a 150 como moléculas iniciadoras. Son alcoholes de poliéter particularmente preferentes alcoholes de monometiléter de polietilenglicol puros que presentan como media estadística de 5 a 50, de forma muy particularmente preferente de 5 a 25 unidades de óxido de etileno.

La preparación de tales emulsionantes no iónicos e1) en principio es conocida y está descrita, por ejemplo, en los documentos EP-B 0 206 059 y EP-B 0 540 985.

La preparación se puede realizar mediante reacción de los componentes por isocianato hidrófobos a1) con los alcoholes de poliéter mencionados en una etapa de reacción independiente con mezcla posterior con los componentes poliisocianato a1) a convertir en una forma hidrófila o de tal manera que se mezclan los componentes poliisocianato a1) con una cantidad correspondiente de los alcoholes de poliéter, formándose espontáneamente una mezcla de poliisocianato hidrófila de acuerdo con la invención que además del poliisocianato a1) que no ha reaccionado contiene el emulsionante e1) que se forma *in situ* a partir del alcohol de poliéter y una parte del componente a1).

La preparación de este tipo de emulsionantes no iónicos e1) se realiza generalmente a temperaturas de 40 °C a 180 °C, preferentemente de 50 °C a 150 °C manteniendo una proporción de equivalentes NCO/OH de 2:1 a 400:1, preferentemente de 4:1 a 140:1.

En la variante mencionada en primer lugar de la preparación por separado de los emulsionantes no iónicos e1), los mismos se preparan, preferentemente, manteniendo una proporción de equivalentes de NCO/OH de 2:1 a 6:1. En la preparación *in situ* de los emulsionantes e1) se puede aplicar, evidentemente, un gran exceso de grupos isocianato dentro del amplio intervalo que se ha mencionado anteriormente.

La reacción del componente poliisocianato hidrófobo a1) con los alcoholes de poliéter hidrófilos mencionados para obtener emulsionantes no iónicos e1) se puede conducir según el procedimiento descrito en el documento EP-B 0 959 087 también de tal manera que los grupos uretano formados en primer lugar mediante reacción con NCO/OH se continúan haciendo reaccionar al menos en parte, preferentemente en hasta al menos el 60 % en moles, para obtener grupos alofanato. En este caso se hacen reaccionar componentes de reacción en la proporción de equivalentes NCO/OH que se ha mencionado anteriormente a temperaturas de 40 °C a 180 °C, preferentemente de 50 °C a 150 °C, por norma general en presencia de los catalizadores indicados en los documentos de patente citados, adecuados para acelerar la reacción de alofanatización.

Otro tipo de emulsionantes no iónicos e) adecuados lo representan, por ejemplo, también los productos de reacción de diisocianatos monoméricos o mezclas de diisocianatos con los alcoholes de poliéter hidrófilos mono- o polihidroxilados mencionados anteriormente, en particular con alcoholes de monometiléter de polietilenglicol puros que presentan como media estadística de 5 a 50, preferentemente de 5 a 25 unidades de óxido de etileno. La preparación de tales emulsionantes e2) también es conocida y está descrita, por ejemplo, en el documento EP-B 0 486 881.

Dado el caso, no obstante, los emulsionantes de poliéteruretano e2) se pueden hacer reaccionar también después de la mezcla de los componentes en las proporciones de cantidad que se han descrito anteriormente en presencia de catalizadores adecuados con los poliisocianatos a1) con alofanatización. A este respecto se producen también mezclas de poliisocianato hidrófilas de acuerdo con la invención que contienen, además del poliisocianato a1) que no ha reaccionado, un tipo de emulsionante no iónico adicional e3) que se forma *in situ* a partir del emulsionante e2) y una parte del componente a1) con estructura alofanato. También la preparación *in situ* de tales emulsionantes e2)

ya es conocida y está descrita, por ejemplo, en el documento 2005/047357.

Las mezclas de poliisocianatos hidrófilos a2) pueden contener en lugar de los emulsionantes no iónicos e1) - e3) descritos a modo de ejemplo también emulsionantes con grupos iónicos, en particular aniónicos.

Tales emulsionantes iónicos e) representan emulsionantes que contienen grupos sulfonato e4) tales como se pueden obtener, por ejemplo, según el procedimiento del documento WO 01/88006 mediante reacción de los componentes poliisocianato hidrófobos a1) con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico. Esta reacción tiene lugar, por normal general, a temperaturas de 40 °C a 150 °C, preferentemente de 50 °C a 130 °C manteniendo una proporción de equivalentes de grupos NCO a grupos amino de 2:1 a 400:1, preferentemente de 4:1 a 250:1, usándose para la neutralización de los grupos ácido sulfónico también aminas terciarias. Son aminas de neutralización adecuadas, por ejemplo, monoaminas terciarias tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, diisopropiletilamina, *N*-metilmorfolina, *N*-etilmorfolina, *N*-metilpiperidina o *N*-etilpiperidina, diaminas terciarias tales como, por ejemplo, 1,3-bis-(dimetilamino)-propano, 1,4-bis-(dimetilamino)-butano o *N,N'*-dimetilpiperazina o, no obstante menos preferentemente, alcanolaminas tales como, por ejemplo, dimetiletanolamina, metildietanolamina o trietanolamina.

Como ya se ha descrito para los emulsionantes no iónicos e1) también la preparación de estos emulsionantes iónicos e4) se puede realizar en una etapa de reacción por separado con mezcla posterior con los componentes poliisocianato hidrófobos a1) a convertir en una forma hidrófila o *in situ* en estos componentes poliisocianato, formándose directamente una mezcla de poliisocianatos hidrófilos de acuerdo con la invención que contiene, además del poliisocianato a1) que no ha reaccionado, el emulsionante e4) que se forma *in situ* a partir de los ácidos aminosulfónicos, la amina de neutralización y una parte de los componentes a1).

Otro tipo de emulsionantes e) adecuados son los que contienen en una molécula al mismo tiempo estructuras iónicas y no iónicas. En el caso de estos emulsionantes e5) se trata, por ejemplo, de fosfatos y fosfonatos de alquilfenolpoliglicoléter o fosfatos y fosfonatos de poliglicoléter de alcohol graso neutralizados con aminas terciarias tales como, por ejemplo, las aminas de neutralización que se han mencionado anteriormente, tal como están descritos, por ejemplo, en el documento WO 97/31960 para hidrofilar poliisocianatos, o también de sulfatos de alquilfenolpoliglicoléter o sulfatos de poliglicoléter de alcohol graso neutralizados con tales aminas terciarias.

Independientemente del tipo de emulsionante e) y su preparación generalmente se mide su cantidad o la cantidad de los componentes iónicos y/o no iónicos añadidos en una preparación *in situ* del emulsionante a los poliisocianatos hidrófobos a1) de tal manera que las mezclas de poliisocianatos modificadas hidrófilamente a2) obtenidas en último lugar contengan una cantidad que garantice la dispersabilidad de la mezcla de poliisocianatos en agua, preferentemente del 1 % al 50 % en peso, de forma particularmente preferente del 2 % al 30 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes a1) y e).

La reacción de los poliisocianatos de partida hidrófobos a1) con los emulsionantes iónicos y/o no iónicos e) se puede realizar sin disolvente o, dado el caso, en un disolvente adecuado inerte con respecto a grupos isocianato. Son disolventes adecuados, por ejemplo, los disolventes de laca habituales en sí conocidos tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monometiléter de etilenglicol o acetato de etiléter de etilenglicol, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-*n*-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, aguarrás, compuestos aromáticos sustituidos superiores tales como están en el mercado, por ejemplo, con las denominaciones Solventnaphtha, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), éster de ácido carbónico tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas tales como β-propiolactona, γ-butilolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, sin embargo también disolventes tales como diacetato de propilenglicol, dimetiléter de dietilenglicol, dimetiléter de dipropilenglicol, acetato de etil- y butiléter de dietilenglicol, *n*-metilpirrolidona y *n*-metilcaprolactama o mezclas discrecionales de tales disolventes.

Para acelerar la reacción pueden usarse conjuntamente en la preparación de los poliisocianatos modificados hidrófilamente a2) dado el caso no obstante también los catalizadores habituales conocidos de la química de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, *N,N*-endoetilenpiperazina, *N*-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, *N,N*-dimetil-aminociclohexano, *N,N'*-dimetilpiperazina o sales de metales tales como cloruro de hierro(III), tri(etilacetoacetato) de aluminio, cloruro de zinc, *N*-octanoato de zinc(II), 2-etil-1-hexanoato de zinc(II), 2-etilcaproato de zinc(II), estearato de zinc(II), naftenato de zinc(II), acetil-acetonato de zinc(II), *n*-octanoato de estaño(II), 2-etil-1-hexanoato de estaño(II), etilcraoato de estaño(II), laurato de estaño(II), palmitato de estaño(II), óxido de dibutilestaño(IV), dicloruro de dibutilestaño(IV), diacetato de dibutilestaño (IV), dimaleato de dibutilestaño(IV), dilaurato de dibutilestaño(IV), diacetato de dioctilestaño (IV), 2-etil-1-hexanoato de zirconio(IV), neodecanoato de zirconio(IV), naftenato de zirconio(IV), acetilacetato de zirconio(IV), 2-etil--hexanoato de bismuto, octoato de bismuto, glicolato de molibdeno o mezclas discrecionales de tales catalizadores.

Son poliisocianatos de partida a2) preferentes para la preparación del componente de endurecedor B) poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática que contienen al menos uno de los emulsionantes e1) a e5) que se han descrito

anteriormente o mezclas discrecionales de tales emulsionantes. Son poliisocianatos hidrófilos a2) muy particularmente preferentes aquellos con estructura isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

- 5 Son poliisocianatos de partida a) usados en el componente de endurecedor preferentes los poliisocianatos hidrófobos a1) y poliisocianatos a2) que contienen emulsionantes hidrófilos e4) que presentan grupos sulfonato. Son poliisocianatos de partida a) usados en el componente de endurecedor particularmente preferentes los poliisocianatos hidrófobos a1).

Preferentemente, en fórmula (I) el grupo X es un grupo alcóxilo o hidróxilo, de forma particularmente preferente metóxilo, etóxilo, propóxilo o butóxilo.

- 10 Preferentemente, Y en fórmula (I) representa un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, preferentemente metilo o etilo.

Z en fórmula (I) es un grupo alquileo C₁-C₄ lineal o ramificado.

Preferentemente en fórmula (I) a representa 1 o 2.

- 15 Preferentemente, en fórmula (I) el grupo Q es un grupo que reacciona frente a isocianatos con formación de uretano, urea o tiourea. Estos son preferentemente grupos OH, SH o grupos amino primarios o secundarios.

- 20 Los grupos amino preferentes se corresponden con la fórmula -NHR¹, siendo R¹ hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₂ o un grupo arilo C₆-C₂₀ o un resto éster de ácido aspártico de fórmula R²OOC-CH₂-CH(COOR³)-, siendo R², R³ preferentemente restos alquilo iguales o distintos que dado el caso también pueden estar ramificados con 1 a 22 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. De forma particularmente preferente, R², R³ son respectivamente restos metilo o etilo.

Tales ésteres de ácido aspártico con funcionalidad alcóxilisilano, tal como se ha descrito en el documento US 5364955, se pueden obtener de forma en sí conocida mediante adición de alcóxisilanos con funcionalidad amino a ésteres de ácido maleico o fumárico.

- 25 Son alcóxisilanos con funcionalidad amino tal como se pueden usar como compuestos de fórmula (I) o para la preparación de los ésteres de ácido aspártico con funcionalidad alcóxilisilano, por ejemplo 2-aminoetiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano.

- 30 Además pueden como aminoalcóxisilanos con grupos amino secundarios de fórmula (I) en B) también N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 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.

- 35 Son ésteres de ácido maleico o fumárico adecuados para la preparación de los ésteres de ácido aspártico éster dimetilico de ácido maleico, éster dietílico de ácido maleico, éster di-n-butílico de ácido maleico así como los ésteres fumáricos correspondientes. Se prefieren particularmente éster dimetilico de ácido maleico y éster dietílico de ácido maleico.

Un aminosilano preferente para la preparación de los ésteres de ácido aspártico es 3-amino-propiltrimetoxisilano o 3-aminopropiltriethoxisilano.

- 40 La reacción de los ésteres de ácido maleico o fumárico con los aminoalquilalcóxisilanos se realiza dentro de un intervalo de temperaturas de 0 °C a 100 °C, seleccionándose por normal general las proporciones de cantidad de tal manera que los compuestos de partida se usan en una proporción molar de 1:1. La reacción se puede llevar a cabo en sustancia o también en presencia de disolventes tales como, por ejemplo, dioxano. Sin embargo el uso conjunto de disolventes es menos preferente. Evidentemente también se pueden hacer reaccionar mezclas de distintos 3-aminoalquilalcóxisilanos con mezclas de ésteres de ácido fumárico y/o maleico.

- 45 Son alcóxisilanos preferentes para la modificación de los poliisocianatos aminosilanos secundarios del tipo descrito anteriormente, de forma particularmente preferente ésteres de ácido aspártico del tipo que se ha descrito anteriormente así como di- o monoalcóxisilanos.

Los alcóxisilanos que se han mencionado anteriormente se pueden usar individualmente, sin embargo, también en mezclas para la modificación.

- 50 Es esencial que durante la preparación de los poliisocianatos modificados con nanopartículas se trabaje sin agua, es decir, que no se añada agua por separado, por ejemplo, como componente en el procedimiento o como disolvente o dispersante. Por tanto, preferentemente la parte de agua en el procedimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente a menos del 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente a menos del 0,1 % en peso con

respecto a la cantidad total de los componentes a) a e) usados.

En la modificación, la proporción de grupos NCO libres del isocianato a modificar a los grupos Q reactivos con NCO del alcoxisilano de fórmula (I) asciende a preferentemente de 1 : 0,01 a 1 : 0,75, de forma particularmente preferente de 1 : 0,02 a 1 : 0,4, de forma muy particularmente preferente de 1 : 0,04 a 1 : 0,2.

- 5 En principio, naturalmente también es posible modificar mayores partes de grupos NCO con los alcoxisilanos que se han mencionado anteriormente; sin embargo ha de tenerse en cuenta que el número de grupos NCO libres disponibles para la reticulación todavía sea suficiente para una reticulación satisfactoria.

10 La reacción de aminosilano y poliisocianato se realiza a de 0 °C a 100 °C, preferentemente a de 0 °C a 50 °C, de forma particularmente preferente a de 15 °C a 40 °C. Dado el caso se puede controlar una reacción exotérmica mediante refrigeración.

La preparación de los componentes endurecedor B) se puede realizar dado el caso en un disolvente adecuado inerte con respecto a los grupos isocianato. Son disolventes adecuados, por ejemplo, los disolventes de laca en sí conocidos ya mencionados anteriormente en la preparación de los componentes de poliisocianatos hidrófilos a2) o mezclas discrecionales de tales disolventes.

- 15 Durante o después de la modificación del poliisocianato a) con silano b) se incluyen las nanopartículas c) dado el caso modificadas superficialmente. Esto se puede realizar mediante introducción por agitación sencilla de las partículas. Sin embargo también son concebibles el uso de energía de dispersión elevada tal como se puede realizar por ejemplo por ultrasonidos, dispersión de chorro o agitador de alta velocidad según el principio de rotor-estator. Se prefiere una introducción por agitación mecánica sencilla.

- 20 Las partículas pueden usarse en principio tanto en forma de polvo como en forma de suspensiones o dispersiones en disolventes adecuados preferentemente inertes frente a isocianatos. Se prefiere el uso de las partículas en forma de dispersiones en disolventes orgánicos, debiendo ser los disolventes preferentemente inertes frente a isocianatos.

25 Son disolventes adecuados para los organosoles metanol, etanol, *i*-propanol, acetona, 2-butanona, metil-*iso*-butilcetona así como los disolventes habituales en sí en la química de poliuretano tales como acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, 2-butanona, xileno, 1,4-dioxano, alcohol diacetónico, *N*-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metiletilcetona o mezclas discrecionales de tales disolventes.

30 En este caso son disolventes preferentes los disolventes habituales en la química de poliuretano tales como acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, 2-butanona, xileno, 1,4-dioxano, alcohol diacetónico, *N*-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metiletilcetona o mezclas discrecionales de tales disolventes.

35 Son disolventes particularmente preferentes disolventes tales como acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de etilo, tolueno, xileno, disolvente nafta (mezcla de hidrocarburos) así como sus mezclas. Los disolventes cetónicos tales como metiletilcetona son adecuados como disolvente de procedimiento, sin embargo no como disolvente para el producto terminado.

40 Con respecto al contenido de grupos NCO disponibles posteriormente para la reticulación ha resultado ventajoso prescindir de alcoholes como disolvente tanto para las dispersiones de partículas como como disolvente de procedimiento durante la modificación de poliisocianato ya que en este caso se observa una degradación comparativamente mayor de grupos NCO durante el almacenamiento de los poliisocianatos modificados con nanopartículas preparados a partir de esto. Si los poliisocianatos se bloquean en una etapa adicional, entonces se pueden usar también alcoholes como disolventes.

45 En una forma de realización preferente de la invención se usan como partículas en c) óxidos inorgánicos, óxidos mixtos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, carburos, boruros y nitruros de elementos del grupo principal II a IV y/o elementos del grupo secundario I a VIII del sistema periódico incluyendo los lantánidos. Son partículas particularmente preferentes del componente c) óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de niobio y óxido de titanio. Son muy particularmente preferentes nanopartículas de óxido de silicio.

Las partículas usadas en c) presentan preferentemente tamaños de partícula promedio, determinados mediante dispersión de luz dinámica en dispersión como valor medio *Z* de 5 nm a 100 nm, de forma particularmente preferente de 5 nm a 50 nm.

- 50 Preferentemente, al menos el 75 %, de forma particularmente preferente al menos el 90 %, de forma muy particularmente preferente al menos el 95 % de todas las partículas usadas en c) presentan los tamaños definidos anteriormente.

Preferentemente se usan las partículas modificadas superficialmente. En caso de que las partículas usadas en c) deban estar modificadas superficialmente se hacen reaccionar antes de la inclusión en el poliisocianato modificado,

por ejemplo con silanización. Este procedimiento es conocido por la bibliografía y está descrito, por ejemplo, en los documentos DE-A 19846660 o WO 03/44099.

Además, las superficies se pueden modificar mediante adsorción/asociación mediante tensioactivos con interacciones correspondientes a los grupos de cabeza para obtener las superficies de partículas o copolímeros de bloques, tal como se modifican, por ejemplo, en el documento WO 2006/008120 o Foerster, S. & Antonietti, M., Advanced Materials, 10, N° 3, (1998) 195.

Es una modificación superficial preferente la silanización con alcoxisilanos y/o clorosilanos. De forma muy particularmente preferente se trata de silanos que además de los grupos alcóxilo llevan restos alquilo o aralquilo inertes, sin embargo, ningún otro grupo funcional.

10 Son ejemplos de dispersiones de partículas comerciales, tal como son adecuadas para c), OrganosilicasolTM (Nissan Chemical America Corporation, EE.UU.), 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 de sólidos del 10 % al 60 % en peso, preferentemente del 15 % al 50 % en peso.

15 El contenido de las partículas usadas en c) (calculado como sólido) con respecto al sistema total de poliisocianato modificado y partículas normalmente es del 1 % al 70 % en peso, preferentemente del 5 % al 60 %, de forma particularmente preferente del 5 % al 40 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 5 % al 20 % en peso.

20 El contenido de sólidos de PIC que contiene nanopartículas de acuerdo con la invención es del 20 % al 100 % en peso, preferentemente del 60 % al 100 % en peso, de forma particularmente preferente del 80 % al 100 % en peso. Una forma muy particularmente preferente da del 90 % al 100 % en peso.

25 Si se pretenden contenidos en sólidos del 100 % en peso para poliisocianatos sin disolvente, entonces el contenido de las partículas usadas en c) (calculado como sólidos) con respecto al sistema total de poliisocianato modificado y partículas se encuentra en < 30 % en peso, preferentemente < 20 % en peso, de forma muy particularmente preferente < 12 % en peso.

Las mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención B) representan productos transparentes de la composición que se ha mencionado anteriormente que dado el caso también pueden estar presentes en forma disuelta en disolventes tales como, por ejemplo, los disolventes de laca habituales que se han mencionado anteriormente.

30 Dado el caso, las mezclas de poliisocianatos modificados con nanopartículas B) también pueden estar compuestas de mezclas de poliisocianatos hidrófilos e hidrófobos o pueden combinarse poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas con poliisocianatos hidrófobos o poliisocianatos hidrófobos modificados con nanopartículas con poliisocianatos hidrófilos. En tales mezclas, los poliisocianatos hidrofílicos asumen la función de un emulsionante para la parte añadida mediante mezclado posteriormente de poliisocianatos no hidrófilos.

35 El componente de endurecedor B) usado en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención, que se encuentra dado el caso disuelto en un disolvente inerte presenta a 23 °C en general una viscosidad de 50 - 10000, preferentemente 50 - 2000 mPas (D = 40). A este respecto, la cantidad de disolvente en el componente de endurecedor se mide como máximo de tal manera que en los agentes de revestimiento acuosos de acuerdo con la invención obtenidos finalmente con respecto al contenido de sólidos existe como máximo el 50 % en peso, preferentemente como máximo el 30 % en peso, de forma particularmente preferente como máximo el 10 % en peso de disolventes orgánicos, incluyéndose también en el cálculo el disolvente dado el caso ya contenido en las dispersiones de resina A). Son disolventes adecuados, por ejemplo, los disolventes de laca habituales tal como están descritos por ejemplo ya anteriormente en la preparación del componente de endurecedor B).

45 Para la preparación de los agentes de revestimiento acuosos se emulsiona el componente de endurecedor B) en el componente de resina acuoso A). A este respecto, la dispersión de resina A) y el componente de endurecedor B) se combinan entre sí en tales cantidades que corresponden a cada grupo hidroxilo o amino del componente A) de 0,5 a 2, preferentemente de 0,6 a 1,8 y de forma particularmente preferente de 0,7 a 1,5 grupos isocianato del componente B). Con el uso de dispersiones de resina no funcionales, es decir, que no llevan grupos reactivos frente a isocianatos, el componente de endurecedor se usa en general en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso con respecto a la cantidad total de dispersión de resina A) y componente de endurecedor B).

Preferentemente, con respecto al componente A) y B) se usan del 30 % al 80 % en peso de la dispersión de resina acuosa con funcionalidad hidroxilo y/o amino A),, de forma particularmente preferente del 40 % al 70 % en peso.

55 Preferentemente, con respecto al componente A) y B) se usan del 20 % al 80 % en peso del poliisocianato modificado con nanopartículas B), de forma particularmente preferente del 20 % al 60 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 30 % al 55 % en peso.

A la mezcla de A) y B), preferentemente no obstante antes de la adición del componente B) se pueden añadir al componente A) o B), de forma particularmente preferente sin embargo A), los coadyuvantes y aditivos C) habituales así como pigmentos D) y disolventes de laca E) de la tecnología de las lacas. La viscosidad de procesamiento deseada se ajusta mediante adición de agua.

- 5 Como coadyuvantes y aditivos C) se pueden usar conjuntamente, por ejemplo, antiespumantes, emulsionantes, coadyuvantes de dispersión, espesantes, catalizadores de endurecimiento, colorantes, agentes de matizado, agentes ignífugos, agentes de protección contra hidrólisis, microbicidas, algicidas, coadyuvantes de nivelado, antioxidantes, agentes fotoprotectores, agentes captadores de agua, portadores de tixotropía, humectantes, agentes de aireación y también adhesivos. Estos coadyuvantes y aditivos C) se incluyen mediante mezclado dependiendo de
10 las exigencias de los problemas a resolver mediante la aplicación del revestimiento y su compatibilidad en el componente A) y/o B). Por ejemplo, los aditivos que contienen agua o que reaccionan de forma muy alcalina no deberían añadirse mediante mezclado por ejemplo al componente de poliisocianato B) sino al aglutinante A).

- Son catalizadores de endurecimiento adecuados para los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo, los compuestos conocidos de la química de poliuretano para acelerar reacciones de isocianato tales como, por ejemplo, los compuestos de estaño o bismuto conocidos y las aminas terciarias tales como están descritas con
15 más detalle, por ejemplo, en "Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag, Múnich - Viena, 1984, pág. 97-98. Se prefieren compuestos de estaño o bismuto. Tales catalizadores se pueden usar, si es que se hace, en cantidades de hasta el 2 % en peso con respecto al peso del aglutinante compuesto de los componentes individuales A), dado el caso B) y C).

- 20 Como adhesivos se pueden usar silanos. Un adhesivo preferido es glicidoxipropiltrimetoxisilano.

- Los agentes de matizado, agentes ignífugos, agentes de protección contra hidrólisis, microbicidas, algicidas, coadyuvantes de nivelado, antioxidantes, agentes fotoprotectores, agentes captadores de agua, portadores de tixotropía, humectantes o agentes de aireación que van a usarse conjuntamente dado el caso también como coadyuvantes y aditivos C) en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención están descritos, por
25 ejemplo, en "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band III., Lösemittel, Weichmacher, Additive, Zwischenprodukte", H. Kittel, Verlag W.A. Colomb en la Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf, 1976, pág. 237-398. Están descritos con más detalle agentes secantes que actúan como agentes captadores de agua, por ejemplo, en "Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag, Múnich - Viena, 1983, pág. 545. Son coadyuvantes y aditivos de este tipo usados preferentemente los coadyuvantes de nivelado, espesantes/portadores de tixotropía, agentes de aireación y adhesivos.

- 30 La cantidad total de tales coadyuvantes y aditivos C) adicionales preferentemente asciende hasta el 30 % en peso, de forma particularmente preferente hasta el 20 % en peso con respecto al aglutinante compuesto de los componentes individuales A), dado el caso B) y C).

- Son cargas adecuadas, por ejemplo, granulados de piedra o plástico, bolas de vidrio, arena, corcho, creta o talco. Son cargas preferentes creta o talco. Son pigmentos adecuados, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxidos de hierro, óxidos de cromo u hollines. Una visión general exhaustiva acerca de pigmentos para materiales para pintar la da el "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band II, Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe", Kittel, Verlag
35 W.A. Colomb en la Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf, 1974, pág. 17-265. Preferentemente se usa como pigmento dióxido de titanio. Las cargas y los pigmentos mencionados a modo de ejemplo se pueden usar, si es que se hace, en cantidades de hasta el 95 % en peso, preferentemente de hasta el 80 % en peso con respecto a la mezcla de aglutinantes compuesta de los componentes individuales A), dado el caso B) y C).

- Son disolventes E) adecuados, por ejemplo, los disolventes de laca inertes habituales que se han mencionado anteriormente particularmente adecuados dado el caso en la preparación del componente de poliisocianato B). Preferentemente como disolvente de laca se usan acetato de metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-1-butilo, propilen-*n*-butiléter, éster dibásico y disolvente nafta, se prefieren particularmente acetato de metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-1-butilo, propilen-*n*-butiléter, éster dibásico. Tales disolventes de laca se usan, si es que se hace, en los
45 agentes de revestimiento de acuerdo con la invención en una cantidad de hasta el 50 %, preferentemente hasta el 30 %, de forma particularmente preferente hasta el 20 %, con respecto a la cantidad total de los componentes A) a C).

- 50 Los componentes A) a E) usados en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención se pueden incluir mediante técnicas de dispersión habituales tales como, por ejemplo, manualmente o a través de sistemas de rotor-estator, técnicas de ultrasonidos, molinos de perlas o conjuntos de aparatos de dispersión por chorro.

- En los casos de poliisocianatos hidrófilos como componente de endurecedor B) son suficientes técnicas de emulsión sencillas, por ejemplo, con un agitador mecánico o frecuentemente también en un simple mezclado de ambos
55 componentes a mano para conseguir revestimientos con propiedades muy buenas. No obstante, evidentemente se pueden usar también técnicas de mezclado con una mayor energía de cizalla tales como, por ejemplo, dispersión por chorro (Farbe & Lack 102/3, 1996, pág. 88 - 100).

Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención obtenidos de este modo son adecuados para todos los

ámbitos de uso en los que se usan revestimientos con un mayor perfil de propiedades tales como, por ejemplo para el revestimiento de materiales de construcción minerales, revestimientos de carreteras, madera y materias derivadas de la madera, superficies metálicas, plásticos, vidrio o papel, además para la adhesión de diversos materiales. Se pueden usar en particular como imprimaciones, cargas, lacas de cubrición pigmentadas y lacas transparentes en el ámbito del lacado de reparación de automóviles o grandes vehículos. Los agentes de revestimiento son particularmente adecuados para aplicaciones en las que se necesita una protección mejorada contra la corrosión.

Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención se pueden aplicar según los más diversos procedimientos de inyección tales como, por ejemplo, procedimientos de inyección con presión neumática, sin aire o electroestáticos con uso de instalaciones de inyección de uno o dos componentes, sin embargo también mediante extensión, rodillos o rasquetas.

El secado y el endurecimiento de los revestimientos se realiza generalmente en condiciones de temperatura normales, es decir, sin calentamiento del revestimiento. Las combinaciones de aglutinante de acuerdo con la invención se pueden usar sin embargo también para la preparación de revestimientos que después de la aplicación se secan y endurecen a temperatura elevada, por ejemplo, a 40 - 250 °C, preferentemente 40 - 150 °C y en particular de 40 a 100 °C.

Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención que contienen componentes de endurecedor nanomodificados B) se caracterizan por resistencias de protección contra la corrosión y UV muy buenas así como una mayor dureza y dado el caso una mejor capacidad de adhesión al sustrato en comparación con los revestimientos convencionales.

Ejemplos:

A menos que se señale de otro modo se ha de entender que las indicaciones de porcentaje son porcentaje en peso.

La determinación del índice de hidroxilo (número de OH) se realizó de acuerdo con la norma DIN 53240-2.

La determinación de la viscosidad se realizó mediante el viscosímetro rotacional "RotoVisco 1" de la empresa Haake, Alemania de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219/A.3.

La determinación del índice de acidez se realizó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114.

La determinación del índice de color (APHA) se realizó de acuerdo con la norma DIN EN 1557.

La determinación del contenido de NCO se realizó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909.

La determinación del contenido residual de monómeros se realizó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 10 283

Butoxilo: abreviatura de acetato de 3-metoxi-*n*-butilo

Organosilicasol™ MEK-ST: sílice coloidal dispersada en metietilcetona, tamaño de partícula 10-15 nm, 30 % en peso de SiO₂, < 0,5 % en peso de H₂O, viscosidad <5 mPas, Nissan Chemical America Corporation, EE.UU.

Dynasylan® 1189: *N*-(*n*-butil) -3-aminopropiltrimetoxisilano, empresa Degussa / Evonik AG, Alemania.

Surfynol® 104 BC: tensioactivo no iónico, empresa AirProducts, Alemania.

Borchigel® PW 25, espesante, empresa OMG Borchers GmbH, Alemania.

Baysilone® LA 200, antiespumante/agente de aireación, empresa OMG Borchers GmbH, Alemania.

Baysilone® 3468, humectante, empresa OMG Borchers GmbH, Alemania.

Borchigen® SN 95: aditivo humectante y dispersante, empresa OMG Borchers GmbH, Alemania.

Tronox® R-KB-4: pigmento de dióxido de titanio, empresa Tronox Inc., Alemania.

Tinuvin® 292, 1130: agente fotoprotector, empresa Ciba AG, Suiza.

Dynasylan® GLYMO: 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, empresa Degussa / Evonik AG, Alemania.

Bayhydrol® XP 2470: dispersión de poliacrilato con funcionalidad OH diluible con agua, forma de suministro aproximadamente al 45 % en agua/Solventnaphtha® 100/Dowanol® PnB, neutralizada con dimetiletanolamina/trietanolamina, viscosidad a 23 °C 2000 ± 500 mPa·s, contenido de OH aproximadamente del 3,9 %, índice de acidez aproximadamente 10 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG/Leverkusen, Alemania)

Bayhydrol® XP 2645 dispersión de poliacrilato con funcionalidad OH diluible en agua, forma de suministro aproximadamente al 43 % en agua/Solventnaphtha 100/Dowanol® PnB, neutralizada con dimetiletanolamina, viscosidad a 23 °C 500 - 4.000 mPa·s, contenido de OH aproximadamente del 4,5 %, índice de acidez aproximadamente 9 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG/Leverkusen, Alemania)

Bayhydrol® XP 2695 dispersión de poliacrilato con funcionalidad OH diluible en agua, forma de suministro aproximadamente el 41 % en agua/1-butoxi-2-propanol, neutralizada con trietanolamina/dimetiletanolamina (3:1), viscosidad a 23 °C aproximadamente 2500 mPa·s, contenido de OH aproximadamente del 5,0 %, índice de acidez aproximadamente 9,4 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG/Leverkusen, Alemania)

Determinación del tamaño de partícula

Los tamaños de partícula se determinaron mediante dispersión de luz dinámica con un analizador de tamaño de

partícula HPPS (empresa Malvern, Worcestershire, R.U.). La evaluación se realizó mediante el software Dispersion Technology 4.10. Para evitar dispersión múltiple se preparó una dispersión altamente diluida de las nanopartículas. Se puso una gota de una dispersión diluida de nanopartículas (aproximadamente el 0,1 - 10 %) en una cubeta que contenía aproximadamente 2 ml del mismo disolvente que la dispersión, se agitó y se midió en el analizador HPPS a de 20 °C a 25 °C. Como es sabido en general por el experto se introdujeron anteriormente los parámetros relevantes del medio de dispersión (temperatura, viscosidad e índice de refracción) en el software. En caso de disolventes orgánicos se usó una cubeta de vidrio. Como resultado se obtuvo una curva de intensidad o volumen - diámetro de partícula así como el valor promedio Z para el diámetro de partícula. Se tuvo en cuenta que el índice de polidispersión era < 0,5.

10 **Amortiguamiento de péndulo (König)** según la norma DIN EN ISO 1522 “prueba de amortiguamiento de péndulo”

Resistencia a rayado en instalación de lavado de laboratorio (rayado en húmedo) según la norma DIN EN ISO 20566 “agentes de revestimiento” - prueba de la resistencia al rayado de un sistema de revestimiento con una instalación de lavado de laboratorio”

15 **Medición de brillo/turbidez según** la norma DIN EN ISO 13803 “determinación del velo de brillo de revestimientos (turbidez)” a 20 °” y la norma DIN EN ISO 2813 “determinación del valor de reflectómetro de revestimientos”

Determinación de la resistencia a disolventes

Con esta prueba se constató la capacidad de resistencia de una película endurecida de laca frente a distintos disolventes. Para esto se dejan actuar los disolventes durante un tiempo determinado sobre la superficie de laca. A continuación se valora visualmente y mediante exploración con la mano si y qué modificaciones han aparecido sobre la superficie de ensayo. La película de laca se encuentra por norma general sobre una placa de vidrio, también son posibles otros sustratos. La gradilla de tubos de ensayo con los disolventes xileno, 1-metoxipropilacetato-2, acetato de etilo y acetona (véase más adelante) se coloca de tal manera sobre la superficie de laca que las aberturas de los tubos de ensayo se encuentran con los tapones de algodón sobre la película. Es importante la humectación producida por ello de la superficie de laca por el disolvente. Después del tiempo de actuación establecido de los disolventes de 1 minuto y 5 minutos se retira la gradilla de tubos de ensayo de la superficie de la laca. A continuación se retiran inmediatamente los restos de disolvente mediante un papel absorbente o tejido textil. Ahora se examina inmediatamente la superficie de ensayo después de un rascado cuidadoso con la uña del dedo visualmente para determinar modificaciones. Se diferencian los siguientes niveles:

- | | | |
|----|-----|--|
| 30 | 0 = | sin cambios |
| | 1 = | modificado en trazas por ejemplo solo cambio visible |
| | 2 = | ligeramente modificado por ejemplo constatable reblandecimiento que se puede notar con la uña del dedo |
| | 3 = | notablemente modificado por ejemplo constatable intenso reblandecimiento con la uña del dedo |
| 35 | 4 = | muy modificado por ejemplo con la uña del dedo hasta el fondo |
| | 5 = | destruido por ejemplo superficie de laca destruida sin acción desde el exterior |

Los niveles de valoración hallados para los disolventes que se han indicado anteriormente se documentan en el siguiente orden:

- | | |
|----|--|
| 40 | Ejemplo 0000 (ninguna modificación) |
| | Ejemplo 0001 (modificación visible solo con acetona) |

A este respecto, el orden de los números describe la secuencia de los disolventes ensayados (xileno, acetato de metoxipropilo, acetato de etilo, acetona)

Determinación de la resistencia al rayado mediante ensayo con martillo (rayado en seco)

El rayado se realiza con un martillo (peso: 800 g sin mango) en cuyo lado plano se fija lana de acero 00. Para esto se coloca el martillo cuidadosamente en ángulo recto sobre la superficie revestida y se conduce sin inclinarse y sin fuerza corporal adicional en un carril sobre el revestimiento. Se llevan a cabo 10 carreras dobles. Después de la solicitud con el medio de rayado se limpia la superficie de ensayo con un paño blando y a continuación se mide el brillo según la norma DIN EN ISO 2813 transversalmente con respecto a la dirección del rayado. Se deben medir solo zonas homogéneas. Son habituales indicaciones con respecto al rayado entonces en % de conservación o pérdida de brillo con respecto al brillo de partida

50 **Ensayo de agua de condensación según** la norma DIN EN ISO 6270/2 CH, “pinturas y lacas - determinación de la resistencia a humedad” (“Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity”)

Ensayo de niebla salina según la norma DIN EN ISO 9227 NSS: “ensayos de corrosión en atmósferas artificiales - ensayos de niebla salina” (“Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests”)

55 **Valoración de los daños respectivamente** según la norma DIN EN ISO 4628. “pinturas y lacas - evaluación de la degradación de revestimientos - indicación de cantidad y tamaño de defectos y de intensidad de cambios uniformes en aspecto” (“Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of

defects, and of intensity of uniform changes in appearance")

Exposición a intemperie (CAM 180): exposición a intemperie rápida UV según la norma SAE J2527 CAM 180, "estándar basado en el rendimiento para exposición acelerada de materiales exteriores de automóviles usando un aparato de arco de xenón de irradiación controlada" ("Performance Based Standard for Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Xenon-Arc Apparatus")

Tipo de emulsionante e4) que contiene poliisocianato de partida a2)

Se agita una mezcla de 400 g (2,07 equiv.) de un poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de 1,6-diisocianatoheptano (HDI) con un contenido de NCO del 21,7 %, una funcionalidad NCO promedio de 3,5 (según CPG), un contenido de HDI monomérico del 0,1 % y una viscosidad de 3000 mPas (23 °C) y 600 g (3,36 equiv.) de un poliisocianato que contiene grupos iminodioxadiazindiona a base de HDI con un contenido de NCO del 23,5 %, una funcionalidad NCO promedio de 3,1 (según CPG), un contenido de HDI monomérico del 0,2 % y una viscosidad de 700 mPas (23 °C) junto con 30 g (0,14 equiv.) de ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (CAPS) y 18 g (0,14 mol) de dimetilciclohexilamina con nitrógeno seco durante 10 horas a 80 °C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente existe una mezcla de poliisocianatos transparente prácticamente incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	21,2 %
Funcionalidad NCO:	3,2
Viscosidad (23 °C):	3500 mPas
Índice de color:	60 APHA

Tipo de emulsionante e1) que contiene poliisocianato de partida a2)-2

Se disponen 870 g (4,50 equiv.) del poliisocianato que contiene grupos isocianurato descrito en la preparación del poliisocianato de partida a2)-1 a base de HDI a 100 °C con nitrógeno seco y agitación, en el intervalo de 30 minutos se mezclan con 130 g (0,37 equiv.) de un poliéter de poli(óxido de etileno) monofuncional iniciado en metanol con un peso molecular promedio de 350 y se continúa agitando a esta temperatura hasta que el contenido de NCO de la mezcla haya caído después de aproximadamente 2 h hasta un valor del 17,4 %. Después del enfriamiento a temperatura ambiente existe una mezcla de poliisocianatos transparente incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	17,4 %
Funcionalidad NCO:	3,2
Viscosidad (23 °C):	2800 mPas
Índice de color:	40 APHA

Tipo de emulsionante e3) que contiene poliisocianato de partida a2)-3

Se disponen 910 g (4,70 equiv.) del poliisocianato que contiene grupos isocianato descrito en la preparación del poliisocianato de partida a2)-1 a base de HDI a 100 °C con nitrógeno seco y agitación, se mezclan en el intervalo de 30 min con 90 g (0,18 equiv.) de un poliéter de poli(óxido de etileno) monofuncional iniciado en metanol con un peso molecular promedio de 500 y a continuación se continúa agitando a esta temperatura hasta que el contenido de NCO de la mezcla haya caído después de aproximadamente 2 h hasta un valor correspondiente a una uretanización completa del 18,7 %. A continuación se añaden 0,01 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc(II) como catalizador de alofanización. A este respecto aumenta la temperatura de la mezcla de reacción a causa del calor liberado de la reacción hasta 106 °C. Después de la disminución de la exoterma, aproximadamente 30 min después de la adición del catalizador, se interrumpe la reacción mediante adición de 0,01 g de cloruro de benzoilo y se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Existe una mezcla de poliisocianatos transparente prácticamente incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	18,2 %
Funcionalidad NCO:	3,5
Viscosidad (23 °C):	4000 mPas
Índice de color:	60 APHA

Tipo de emulsionante e3) que contiene poliisocianato de partida a2)-4

Según el procedimiento descrito para el poliisocianato de partida a2)-3 se hacen reaccionar 860 g (4,44 equiv.) del poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato descrito allí y 140 g (0,28 equiv.) de poliéter de poli(óxido de etileno) descrito allí en presencia de 0,01 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc(II) como catalizador de alofanatización hasta obtener una mezcla de poliisocianatos transparente incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	16,2 %
Funcionalidad NCO:	4,0
Viscosidad (23 °C):	6500 mPas
Índice de color:	60 APHA

Tipo de emulsionante e4) que contiene poliisocianato de partida a2)-5:

Según el procedimiento descrito para el poliisocianato de partida a2)-1 se hacen reaccionar 980 g (5,06 equiv.) del poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato descrito allí, 20 g (0,09 equiv.) de CAPS, 11 g (0,09 mol) de dimetilciclohexilamina hasta obtener una mezcla de poliisocianatos transparente incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	20,6 %
Funcionalidad NCO:	3,4
Viscosidad (23 °C):	5400 mPas
Índice de color:	40 APHA

Tipo de emulsionante e5) que contiene poliisocianato de partida a2)-6:

Se agitan 890 g (4,60 equiv.) del poliisocianato que contiene grupos isocianurato descrito en la preparación del poliisocianato de partida a2)-1 a base de HDI durante 12 horas a 80 °C con 110 g de una mezcla de emulsionantes compuesta de 97 g de un fosfato de alcohol tridecílico etoxilado (Rhodafac® RS-710, empresa Rhodia) y 13 g de dimetilciclohexilamina como amina de neutralización. Después de un enfriamiento a temperatura ambiente existe una mezcla de poliisocianatos transparente incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	19,3 %
Funcionalidad NCO:	3,5
Viscosidad (23 °C):	3000 mPas
Índice de color:	30 APHA

20 Poliisocianato de partida a1)-1

Poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de 1,6-diisocianatohehexano (HDI) con un contenido de NCO del $23 \pm 0,5$ %, un contenido de HDI monomérico de $\leq 0,2$ %, un índice de color < 40 y una viscosidad de 1200 ± 300 mPas (23 °C).

Poliisocianato de partida a1)-2

25 Poliisocianato que contiene grupos iminooxadiazindiona a base de HDI con un contenido de NCO del $23,5 \pm 0,5$ %, un contenido de HDI monomérico de $< 0,3$ %, un índice de color < 40 y una viscosidad de 700 ± 1000 mPas (23 °C).

Ejemplo 1

30 Se preparó éster dietílico de ácido *N*-(3-trimetoxisililpropil)aspártico, correspondientemente a la enseñanza del documento US-A 5 364 955, ejemplo 5, mediante reacción de cantidades equimolares de 3-aminopropiltrimetoxisilano con éster dietílico de ácido maleico.

Ejemplo 2

35 En un aparato de agitación convencional se dispusieron 1287,5 g de poliisocianato de partida a2)-1 en 700 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 112,5 g (0,05 equiv.) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 700 g de metiletilcetona hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la

temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 1279,5 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este tipo con 220,5 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

- 5 Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 15,99 %, viscosidad 12.700 mPas (23 °C), tamaño de partícula 54,2 nm, 10 % de contenido de SiO₂.

Ejemplo 3

- 10 En un aparato de agitación convencional se dispusieron 1106,6 g de poliisocianato de partida a2)-1 a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h a temperatura ambiente 193,4 g (0,1 equiv.) del alcoxisilano del ejemplo 1, hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 1080 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este tipo con 378,5 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

- 15 Se obtuvo un poliisocianato líquido translúcido con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 13,3 %, viscosidad 24.900 mPas (23 °C), tamaño de partícula 54,6 nm, 10 % de contenido de SiO₂.

Ejemplo 4

- 20 En un aparato de agitación convencional se dispusieron 466,1 g de poliisocianato de partida a2)-2 en 250 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 33,9 g (0,05 equiv.) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 250 g de metiletilcetona hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 508,4 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 91,6 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

- 25 Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 13,22 %, viscosidad 7.400 mPas (23 °C), tamaño de partícula 31,4 nm, 10 % de contenido de SiO₂.

Ejemplo 5

- 30 En un aparato de agitación convencional se dispusieron 465,0 g de poliisocianato de partida a2)-3 en 250 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después, en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 34,99 g (0,05 equiv.) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 250 g de metiletilcetona hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

- 35 Se mezclaron 937,2 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 162,8 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 13,5 %, viscosidad 17.100 mPas (23 °C), tamaño de partícula 46,70 nm, 10 % de contenido de SiO₂.

Ejemplo 6

- 40 En un aparato de agitación convencional se dispusieron 468,3 g de poliisocianato de partida a2)-4 en 250 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 31,7 g (0,05 equiv.) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 250 g de metiletilcetona hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

- 45 Se mezclaron 510 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 90 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 12,55 %, viscosidad 16.300 mPas (23 °C), tamaño de partícula 34,6 nm, 10 % de contenido de SiO₂.

50

Ejemplo 7

En un aparato de agitación convencional se dispusieron 472,7 g de poliisocianato de partida a2)-5 en 250 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 27,3 g (0,05 equiv.) de Dynasilan 1189 en 250 g de metiletilcetona hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 935 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este tipo con 165 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 16,14 %, viscosidad 17.700 mPas (23 °C), tamaño de partícula 68,9 nm, 10 % de contenido de SiO₂.

Ejemplo 8

En un aparato de agitación convencional se dispusieron 467,3 g de poliisocianato de partida a2)-6 en 350 g de acetato de butilo a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 32,7 g (0,05 equiv.) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 150 g de acetato de butilo hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 466,8 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 79,6 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 13,16 %, viscosidad 7.400 mPas (23 °C), tamaño de partícula 21,4 nm, 10 % de contenido de SiO₂.

Ejemplo 9

En un aparato de agitación convencional se dispusieron 466,1 g de poliisocianato de partida a2)-2 en 250 g de acetato de metoxipropilo a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 33,9 g (0,05 equiv.) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 250 g de acetato de metoxipropilo hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 481,6 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 268,4 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 65 %. A continuación se añadieron 750 ml de acetato de metoxipropilo y se ajustaron de nuevo en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 65 %.

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 69,1 % en peso, contenido de NCO del 7,23 %, viscosidad 162 mPas (23 °C), tamaño de partícula 29,2 nm, 26 % de contenido de SiO₂ en el sólido.

Ejemplo 10

En un aparato de agitación convencional se dispusieron 397,5 g de poliisocianato de partida a1)-1 en 250 g de acetato de butilo a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 102,5 g (0,2 equiv.) de Dynasilan 1189 en 250 g de acetato de butilo hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 936 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 164 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 12,3 %, viscosidad 8.100 mPas (23 °C), tamaño de partícula 32,8 nm, 10 % de contenido de SiO₂ en el sólido.

Ejemplo 11

En un aparato de agitación convencional se dispusieron 883,6 g de poliisocianato de partida a1)-2 en 500 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 116,4 g (0,1 equiv.) de Dynasilan 1189 en 500 g de metiletilcetona hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 939,4 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 160,6 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 100 %.

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 100 % en peso, contenido de NCO del 15,9 %, viscosidad 3.250 mPas (23 °C), tamaño de partícula 40,2 nm, 10 % de contenido de SiO₂ en el sólido.

Ejemplo 12

En un aparato de agitación convencional se dispusieron 501,8 g de poliisocianato de partida a1)-1 en 275 g de acetato de metoxipropilo a temperatura ambiente y se pasó por encima nitrógeno con 2 l/h. Después en el intervalo de 2 h se añadieron gota a gota con agitación a temperatura ambiente 48,3 g (0,05 equiv.) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 275 g de acetato de metoxipropilo hasta que se había alcanzado el contenido de NCO teórico. Mientras tanto se mantuvo la temperatura a como máximo 40 °C.

Se mezclaron 290,4 g del poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 459,6 g de Nissan Organosol MEK-ST y se ajustaron en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 80 %. A continuación se añadieron 750 ml de acetato de metoxipropilo y se ajustaron de nuevo en rotavapor a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido de sólidos del 80 %.

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con los siguientes números característicos: contenido de sólidos del 62,5 % en peso, contenido de NCO del 5,54 %, viscosidad 730 mPas (23 °C), tamaño de partícula 25,6 nm, 50 % de contenido de SiO₂ en el sólido.

Ejemplo 13 Formulaciones de laca de laca transparente

	1	2	3	4	5	6
Poliol Tipo Bayhydrol	XP 2645	XP 2645	XP 2470	XP 2470	XP 2695	XP 2695
% de sólidos	43	43	45	45	41	41
% de OH	4,5	4,5	3,9	3,9	5,00	5,00
Poliisocianato	a2)-5	Ej. 7	a2)-5	Ej. 7	a2)-5	Ej. 7
% de sólidos	100	100	100	100	100	100
% de NCO	20,6	16,14	20,6	16,14	20,6	16,14
% de parte de SiO ₂ en el PIC	0	10	0	10	0	10
NCO:OH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Componente 1						
XP 2645	89,0	100,0				
XP 2470			101,6	91,2		
XP 2695					99,9	88,4
Surfynol 104 BC (f. s. al 50 %)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Borchigel PW 25 (f. s. al 25 %)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Baysilone 3468 (al 10 % disuelto en BG)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Tinuvin 292	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Tinuvin 1130	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
H ₂ O desmin. a DIN 6 40 s.	10,1	10,0	10,0	8,1	10,8	9,3
Comp. total 1	106,0	116,9	118,5	106,2	117,6	104,6
Componente 2						
Ej. 7 (al 80 % en acetato de 3-metoxi-n-butilo)		55,5		46,0		52,0
Ej. a2)-5 (al 80 % en acetato de 3-metoxi-n-butilo)	38,7		40,1		46,1	
Comp. total 1+2	144,7	172,4	158,6	152,2	163,7	156,5
H ₂ O desmin. a v. de inyección	33,0	45,4	33,5	30,3	37,3	35,9
Viscosidad de inyección DIN 4 (aprox. 25 s)	24,0	23,0	22,0	26,0	25,0	22,0
Sólidos en %	41,1	41,9	42,5	44,7	40,6	42,4
Parte de nanopartículas en el sólido (%)	0,0	4,9	0,0	4,5	0,0	5,1

Ejemplos comparativos 13.1, 13.3, 13.5; ejemplos de acuerdo con la invención 13.2, 13.4, 13.6

La mezcla de poliol respectivamente se dispuso, se añadieron mediante pesada aditivos y fotoprotectores y se mezclaron bien con agitación. A continuación se ajustó con agua desmineralizada a viscosidad de salida 40 s (recipiente DIN 6). Después de un día de tiempo de reposo (para la aireación) se añadió el poliisocianato/mezcla de disolvente, se volvió a agitar bien y se ajustó con agua desmin a viscosidad de inyección 25 s (recipiente DIN 4).

La laca se aplicó entonces con una pistola de depósito de gravedad Sata Digital RP 2 (tobera 1,4 mm) en 1,5 ciclos cruzados sobre la base preparada. Después de un tiempo de aireación de 30 min se secó la laca a 60 °C durante 30 min. El espesor de la capa seca ascendió respectivamente a aproximadamente 50-60 µm.

Ejemplo 14 Prueba de la tecnología de laca de lacas transparentes del ejemplo 13

	1	2	3	4	5	6
Poliol	XP 2645	XP 2645	XP 2470	XP 2470	XP 2695	XP 2695
Poliisocianato	a2)-5	Ej.. 7	a2)-5	Ej.. 7	a2)-5	Ej.. 7
% de parte de SiO ₂ en el PIC	0	10	0	10	0	10
Secado [h]						
T1	2	2	1,5	1,5	1,5	1,5
T2	5,5	5,5	4	5	4	4
T3	>6	>6	5,5	5,5	5,5	5,5
T4	>6	>6	>6	>6	>6	>6
Espesor de capa en µm	46,0	48,0	60,0	60,0	52,0	60,0
Brillo	86,6	86,9	86,6	87,0	82,9	85,1
Turbidez	12,7	8,9	8,0	6,1	29,5	21,6
Resistencia a rayado ensayo de martillo / lana de acero						
Brillo residual después de solicitación	37,8	45,3	47,4	52,5	47,5	53,0
Brillo residual después de reflujo (2 h 60 °C)	75,4	80,3	77,6	79,3	72,1	81,5
Brillo residual rel. después de solicitación [%]	43,6	52,1	54,7	60,3	57,3	62,3
brillo residual rel. después de reflujo (2 h 60 °C) [%]	87,1	92,4	89,6	91,1	87,0	95,8
Dureza de péndulo T. A. en s						
2 h T.A.	30	24	25	18	27	21
1 d T.A.	175	175	115	78	146	125
7 d T.A.	184	184	110	73	128	113
Resistencia a rayado Amtec Kistler						
Brillo residual después de 10 ciclos	64,5	72,0	61,8	62,8	60,2	67,4
Brillo residual después de reflujo (2 h 60 °C)	77,5	81,1	72,5	77,0	69,2	75,7
Brillo residual rel. después de solicitación [%]	74,5	82,9	71,4	72,2	72,6	79,2
Brillo residual rel. después de reflujo (2 h 60 °C) [%]	89,5	93,3	83,7	88,5	83,5	89,0
Resistencias a productos químicos						
Nota después de 2 h 1 d 7 d						
Agua (actuación durante 1 h)	2/2/2	2/2/2	2/2/2	2/2/2	2/2/2	2/2/2
xileno	4/2/1	4/2/1	4/1/1	4/1,5/ 0,5	4/1/0	3/2/0
MPA	4/2/1	4/2/ 0,5	4/1/1	4/1,5/ 0,5	3,5/1,5 / 0	3/2/1
Superbenzina	4/2/0,5	4/2/1	3/1,5/1	3/1,5/0,5	3/2/0,5	2,5/2/0
Valoración visual después del lacado	e. o.	e. o.	e. o.	e. o.	estructura lig.	estructura lig.
Valoración visual después del secado	e. o.	e. o.	e. o.	e. o.	estructura lig.	estructura lig.
Nota de resistencia a productos químicos: 0-bien, 5-mal						

Ejemplos comparativos 14.1, 14.3, 14.5; ejemplos de acuerdo con la invención 14.2, 14.4, 14.6

En todos los casos se obtienen películas transparentes claras sin o pobres en turbidez con una excelente óptica de película y elevados grados de brillo. Las lacas transparentes que contienen poliisocianatos hidrófilos nanomodificados se pueden procesar sin dificultades, las nanopartículas no tienen ningún tipo de efecto negativo sobre la óptica de la película y el brillo.

Los resultados del rayado en seco así como en húmedo de las lacas transparentes nanomodificados de este modo (medidos como conservación del brillo relativo después de sollicitación, véase anteriormente) se encuentran alrededor de aproximadamente el 5-15 % por encima de la respectiva variante no modificada. Asimismo están mejoradas las valoraciones con respecto a la resistencia a productos químicos.

Ejemplo 15 Formulaciones de laca de laca de cubierta monocapa blanca

	1	2	3	4	5	6
Poliol Tipo Bayhydrol	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
% de sólidos	45	45	45	45	45	45
% de OH	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Poliisocianato	a2)-1	Ej. 2	a2)-2	Ej. 4	a2)-3	Ej. 5
% de sólidos	100	100	100	100	100	100
% de NCO	21,2	15,36	17,4	13,25	18,2	23
% de parte de SiO ₂ en el PIC	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0
NCO:OH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Componente 1						
Bayhydrol XP 2470	288,1	249,6	264,7	231,7	270,1	293,5
Surfynol 104 BC f. s. (50 % BA)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Borchigel PW 25 f. s. (25 % PG/H ₂ O)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Baysilone LA 200 (10 % BG)	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Borchigen SN 95 f. s. (25 % H ₂ O)	41,9	41,9	41,9	41,9	41,9	41,9
Tronox R-KB-4	174,4	174,4	174,4	174,4	174,4	174,4
H ₂ O dest DIN 6 = 20 s	15,0	20,7	11,0	14,7	11,4	20,1
Comp. Total 1	532,3	499,5	504,9	475,6	510,7	542,8
Componente 2						
a2)-1 (al 80 % en butoxilo)	110,5					
Ej. 2 (al 80 % en butoxilo)		132,1				
a2)-2 (al 80 % en butoxilo)			123,7			
Ej. 4 (al 80 % en butoxilo)				142,2		
a2)-3 (al 80 % en butoxilo)					120,6	
Ej. 5 (al 80 % en butoxilo)						105,2
a2)-4 (al 80 % en butoxilo)						
Ej. 6 (al 80 % en butoxilo)						
a2)-5 (al 80 % en butoxilo)						
Ej. 7 (al 80 % en butoxilo)						
Dynasilan Glymo	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Tinuvin 292	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Comp. Total 1 + 2	649,4	638,2	635,2	624,4	637,9	654,6
H ₂ O desmin. visc. en MV	20,0	22,3	28,2	28,3	26,3	20,4
Viscosidad de inyección DIN4 en s	25,0	25,0	24,0	25,0	23,0	25,0
Sólidos en %	58,7	59,2	57,0	58,4	57,4	57,7
Parte de nanopartículas en el sólido (%)	0,0	2,4	0,0	2,6	0,0	1,9
Butoxilo: acetato de 3-metoxi- <i>n</i> -butilo						

Ejemplo 15 - continuación - Formulaciones de laca de laca de cubierta monocapa blanca

	7	8	9	10
Poliol Tipo Bayhydrol	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
% de sólidos	45	45	45	45
% de OH	3,9	3,9	3,9	3,9
Poliisocianato	a2)-4	Ej. 6	a2)-5	Ej. 7
% de sólidos	100	100	100	100
% de NCO	16,2	12,34	20,6	16,14
	7	8	9	10
% de parte de SiO ₂ en el PIC	0,0	10,0	0,0	10,0
NCO:OH	1,5	1,5	1,5	1,5
Componente 1				
Bayhydrol XP 2470	256,1	223,2	284,7	255,6
Surfynol 104 BC f. s. (50 % BA)	6,5	6,5	6,5	6,5
Borchigel PW 25 f. s. (25 % PG/H ₂ O)	0,9	0,9	0,9	0,9
Baysilone LA 200 (10 % BG)	5,5	5,5	5,5	5,5
Borchigen SN 95 f. s. (2 5% H ₂ O)	41,9	41,9	41,9	41,9
Tronox R-KB-4	174,4	174,4	174,4	174,4
H ₂ O dest. DIN 6 = 20 s	10,0	10,1	14,7	14,7
Comp. Total 1	495,3	462,5	528,6	499,5
Componente 2				
a2)-1 (al 80 % en butoxilo)				
Ej. 2 (al 80 % en butoxilo)				
a2)-2 (al 80 % en butoxilo)				
Ej. 4 (al 80 % en butoxilo)				
a2)-3 (al 80 % en butoxilo)				
Ej. 5 (al 80 % en butoxilo)				
a2)-4 (al 80 % en butoxilo)	128,5			
Ej. 6 (al 80 % en butoxilo)		147,0		
a2)-5 (al 80 % en butoxilo)			112,4	
Ej. 7 (al 80 % en butoxilo)				128,8
Dynasilan Glymo	4,4	4,4	4,4	4,4
Tinuvin 292	2,2	2,2	2,2	2,2
Comp. Total 1 + 2	630,4	616,1	647,6	634,9
H ₂ O desmin. visc. en MV	29,3	30,5	20,3	21,5
Viscosidad de inyección DIN4 en s	24,0	23,0	22,0	24,0
Sólidos en %	57,2	58,6	58,7	59,7
Parte de nanopartículas en el sólido (%)	0,0	2,7	0,0	2,3
Butoxilo: acetato de 3-metoxi- <i>n</i> -butilo				

Ejemplos comparativos 15.1, 15.3, 15.5, 15.7, 15.9; ejemplos de acuerdo con la invención 15.2, 15.4, 15.6, 15.8, 15.10

- 5 La mezcla de polioles respectivamente se dispuso, se añadieron mediante pesada aditivos y pigmento y se mezclaron bien con agitación. La molienda posterior del pigmento se puede realizar en un molino de polvo mediante un aparato Skandex, tiempo de molienda 30-60 min. A continuación se ajustó con agua desmineralizada a viscosidad de salida 20 s (recipiente DIN 6). Después de un día de tiempo de reposo (para la aireación) se añadieron el poliisocianato/mezcla de disolventes, se volvió a agitar bien y se ajustó con agua desmineralizada a viscosidad de inyección 25 s (recipiente DIN 4).
- 10

Entonces se aplicó la laca con una pistola de depósito de gravedad Sata Digital RP 2 (tobera 1,4 mm) en 1,5 ciclos cruzados sobre la base preparada. Después de un tiempo de aireación de 30 min se secó la laca a 60 °C durante 30 min. El espesor de la capa seca ascendió respectivamente a aproximadamente 50 µm. Las pruebas de la tecnología de laca se realizaron después de 7 días, las pruebas de la protección contra la corrosión después de 10 días de almacenamiento a TA.

5

Ejemplo 16a Prueba de tecnología de laca de lacas de cubrición monocapa blancas del ejemplo 15 - propiedades de protección contra la corrosión

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Poliol	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP	P	XP	XP
	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470
Poliisocianato	a2)-1	Ej.	a2)-2	Ej. 4	a2)-3	Ej. 5	a2)-4	Ej. 6	a2)-5	Ej.
		2								7
SiO ₂ en PIC en %	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0
Espesor de capa µm	48	51	43	50	49	50	43	47	43	49
Ensayo de agua de condensación										
tras 7 d	1/1	0/0	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
tras 14 d	2/1-2	1/1	1/1-3	1/1	2/1-4	2/1-2	1/1	1/1-4	1/1	2/1
tras 21 d	3/1-2	2/1-2	3/1-3	1/1-2	2/1-4	3/1-2	1/1	1/1-4	2/1-2	3/1-2
tras 35 d	3/1-2	3/1-3	3/1-4	2/1-4	3/1-5	3/1-3	2/1-5	2/1-5	5/1-3	5/1-3
tras 42 d	3/1-2	3/1-3	3/1-4	2/1-4	3/1-5	3/1-3	2/1-5	3/1-5		
tras 49 d	3/1-2	3/1-3	3/1-5	2/1-4	3/1-5	3/1-3	2/1-5	3/1-5		
tras 56 d	3/1-3	3/1-3	3/1-5	2/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5		
tras 70 d	4/1-5	4/1-5	4/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5		
tras 84 d				3/1-5	4/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5		
tras 39 d										
Ensayo de niebla salina										
	5	3	7	3//	8	5	7	5	10//	5
				1/1//1					1/1//1	
tras 3 d										
tras 10 d	20	12	35	18//	15	18//	30	20//	20//	12
				1/1//1		1/1-2/1		1/1-2//	1/1//1	
								1		
tras 14 d	30	18	50//	22	22	25//	50	25//	30	20
			1/1//1			1/1-5//		1/1-2/1		
tras 21 d	35 // 1/1-5	20	5/1-5//	5/1-5//	32	1	4/1-5	5/1-5//	50//	25//
			1	1		3/1-5//		1	1/1-5//	1/1-3
tras 28 d	4/1-5	30			3/1-5	3/1-5//		1	5/1-5//	30//
						1		1		1/1-5
tras 35 d		3/1-5			4/1-5	5/1-5				3/1-5
tras 42 d		35//								4/1-5
		4/1-5								

Ejemplo 16b Prueba de tecnología de laca de lacas de cubrición monocapa blancas del ejemplo 15 - otras propiedades de la laca

10

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Poliol	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
Pollisocianato	a2)-1	Ej. 2	a2)-2	Ej. 4	a2)-3	Ej. 5	a2)-4	Ej. 6	a2)-5	Ej. 7
SiO2 en PIC en %	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0
Espesor de capa µm	48	51	43	50	49	50	43	47	43	49
Dureza de péndulo										
+2h	71	59	39	25	46	47	36	27	91	61
tras 1d	132	121	93	64	103	78	85	72	148	124
tras 7d	158	152	124	96	135	100	119	106	169	156
Resistencia después de										
secado 1 d, 7 d										
H2O dest., 1h	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/2/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/2/1	4-5/2/1
Superbenzina, 10 min	5/3/2	5/3-4/2	5/4-5/2	5/4-5/1-2	5/3/2	5/4/2	5/4/2	5/4-5/2	5/2/2	5/2/2
MPA, 10 min	5/3/1-2	5/3-4/1	5/4-5/1	5/4-5/1	5/3/1	5/4/2	5/4/1-2	5/4-5/2	5/2/1-2	5/2/1-2
xileno, 10 min	5/3/1-2	5/3-4/1	5/4-5/1	5/4-5/1	5/3/1	5/4/2	5/4/1-2	5/4-5/1-2	5/2/1-2	5/2/1-2
Brillo 20 °	81,0	78,9	82,7	80,3	81,4	77,9	78,9	77,7	79,3	77,5
Turbidez	4,1	4,0	3,4	3,4	4,0	3,9	4,0	4,0	4,9	5,5
Rayado con martillo lana de										
acero										
Brillo residual después de 10	79,5	78,7	81,3	79,6	80,1	76,0	78,1	77,0	77,9	77,1
carreras dobles										
Rebrillo residual relativo después	98,1	99,7	98,3	99,1	98,4	97,6	99,0	99,1	98,2	99,5
de 10 carreras dobles (%)										

Ejemplo 16c Prueba de tecnología de laca de lacas de cubrición monocapa blancas del ejemplo 15 - exposición a intemperie UV CAM 180

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Poliol	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP
	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470
Poliisocianato	a2)-1	Ej. 2	a2)-2	Ej. 4	a2)-3	Ej. 5	a2)-4	Ej. 6	a2)-5	Ej. 7
SiO ₂ en PIC en %	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0	10,0
Espesor de capa μm	48	51	43	50	49	50	43	47	43	49
Exposición a intemperie rápida UV CAM 180 Brillo 60 °										
Valor de partida	92	91	92	92	93	91	89	90	92	91
250 h	90	89	88	86	89	88	86	87	92	90
500 h	90	88	87	86	89	88	86	86	91	89
750 h	89	87	87	86	88	87	84	84	90	88
1000 h	86	85	83	83	85	84	82	81	87	86
1250 h	87	85	84	83	86	86	82	83	88	86
1500 h	86	84	83	83	85	85	82	81	85	87
1750 h	84	82	81	81	84	83	80	78	86	85
delta E										
250 h	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2
500 h	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1
750 h	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4
1000 h	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
1250 h	0,5	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4
1500 h	0,8	0,6	0,7	0,5	0,6	0,7	0,7	0,6	0,7	0,5
1750 h	0,7	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5

Ejemplos comparativos 16.1, 16.3, 16.5, 16.7, 16.9; ejemplos de acuerdo con la invención 16.2, 16.4, 16.6, 16.8, 16.10

Calificación de ensayo de niebla salina: burbujas en toda la zona del corte DIN (en mm) // burbujas: cantidad / tamaño // herrumbre (0-bien 5-mal)

Calificación del ensayo de agua de condensación: burbujas : cantidad / tamaño (0-bien 5-mal)

En todos los casos se obtienen películas sin turbidez con excelente óptica de película y elevados grados de brillo. Las lacas transparentes que contienen poliisocianatos hidrófilos nanomodificados se pueden procesar sin dificultades, las nanopartículas no tienen ningún efecto negativo sobre la óptica de la película y el brillo.

Es claramente visible la mejora de las propiedades de protección contra la corrosión de la películas de laca, particularmente en el ámbito de la resistencia a niebla salina. El uso de los poliisocianatos nanomodificados de acuerdo con la invención en el presente documento conduce en comparación con los no modificados a imágenes de daño sustancialmente menores con la misma sollicitación o con ello posibilita tiempos de sollicitación considerablemente mayores hasta que exista una imagen de daño correspondiente.

Los resultados de la exposición rápida a intemperie UV CAM 180 (ejemplos 16c.1 a 16c.10) no muestran ningún tipo de influencia negativa de los poliisocianatos nanomodificados de acuerdo con la invención sobre la tendencia al amarilleado (delta E) o la caída de brillo de las películas de laca sometidas a prueba. En algunos casos puede observarse incluso una tendencia ligeramente positiva al amarilleado de la película de laca.

Ejemplo 17 Formulaciones de laca de laca de cubrición monocapa blanca, poliisocianatos hidrófobos a1)

La preparación se realiza de forma análoga al ejemplo 15.

	1	2	3	4
Poliol Tipo-Bayhydrol	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
% de sólidos	45	45	45	45
% de OH	3,9	3,9	3,9	3,9
Poliisocianato	a1)-2	Ej. 11	a1)-1	Ej. 10
% de sólidos	100	100	100	100
% de NCO	23,5	15,9	23	12,4
% de parte de SiO ₂ en el PIC	0,0	10,0	0,0	10,0
NCO:OH	1,5	1,5	1,5	1,5
Componente 1				
Bayhydrol XP 2470	300,0	253,8	297,5	223,7
Surfynol 104 BC f. s. (50 % BA)	6,5	6,5	6,5	6,5
Borchigel PW 25 f. s. (25 % PG/H ₂ O)	0,9	0,9	0,9	0,9
Baysilone LA 200 (10 % BG)	5,5	5,5	5,5	5,5
Borchigen SN 95 f. s. (25 % H ₂ O)	41,9	41,9	41,9	41,9
Tronox R-KB-4	174,4	174,4	174,4	174,4
H ₂ O dest. DIN 6 = 20 s	18,3	12,7	13,6	10,0
Comp. Total 1	547,5	495,7	540,3	462,9
Componente 2				
a1)-2 (al 80 % en butoxilo)	103,8			
Ej. 11 (al 80 % en butoxilo)		129,8		
a1)-1 (al 80 % en butoxilo)			105,2	
Ej. 10 (al 80 % en butoxilo)				146,7
Dynasilan Glymo	4,4	4,4	4,4	4,4
Tinuvin 292	2,2	2,2	2,2	2,2
Comp. Total 1 + 2	657,9	632,1	652,1	616,2
H ₂ O desmin. visc. en MV	15,9	17,8	15,9	19,0
Viscosidad de inyección DIN4 en s	21,0	23,0	23,0	26,0
Sólidos en %	59,5	61,6	60,1	63,0
Parte de nanopartículas en el sólido (%)	0,0	2,3	0,0	2,6

Ejemplos comparativos 17.1, 17.3; ejemplos de acuerdo con la invención 17.2, 17.4

- 5 **Ejemplo 18a** Prueba de tecnología de laca de lacas de cubrición monocapa blancas del ejemplo 17 - propiedades de protección contra la corrosión

	1	2	3	4
Poliol	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
Poliisocianato	a1)-2	Ej. 11	a1)-1	Ej. 10
SiO ₂ en PIC en %	0,0	10,0	0,0	10,0
Espesor de capa µm	51	52	55	49
Ensayo de agua de condensación				
tras 7 d	0/0	1/1	1/1	1/1
tras 14 d	1/1	1/1	1/1	2/1
tras 21 d	2/1	1/1	1/1	2/1
tras 35 d	2/1	1/1	3/1-2	2/1-2
tras 42 d	3/1-5	2/1	3/1-2	2/1-2

(continuación)

tras 49 d	3/1-5	3/1-2	3/1-2	3/1-2
tras 56 d	3/1-5	3/1-3	3/1-2	3/1-3
tras 70 d	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5
tras 84 d tras 39 d	3/1-5	3/1-5	4/1-5	3/1-5
Ensayo de niebla salina				
tras 3 d	15	15	15	10
tras 10 d	28	30	24	18
tras 14 d	35 // 1/1-3	35 // 1/1-2	30	22 // 1/1
tras 21 d	50 // 1/1-5	40 // 1/1-3	30 // 1/1-5	25 // 1/1// 1
tras 28 d	5/1-5	45 // 1/1-5	3/1-5	50 // 1/1// 1
tras 35 d		3/1-5	4/1-5	3/1-5
tras 42 d		4/1-5		4/1-5

Ejemplo 18b Prueba de tecnología de laca de lacas de cubrición monocapa blancas del ejemplo 17 - otras propiedades

	1	2	3	4
Poliol	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
Poliisocianato	a1)-2	Ej. 11	a1)-1	Ej. 10
SiO₂ en PIC en %	0,0	10,0	0,0	10,0
Espesor de capa µm	51	52	55	49
Dureza de péndulo				
+2 h	64	38	51	26
tras 1 d	142	112	118	86
tras 7 d	169	160	150	153
Resistencias después de secado, 1 d, 7 d				
H ₂ O dest., 1 h	4-5/3/1	4-5/2/1	4-5/2-3/1	4-5/2/1
Superbenzina, 10 min	5/3/2	5/3/2	5/2-3/2	5/4/2
MPA, 10 min	5/3/1-2	5/3/1	5/2-3/1	5/4/2
xileno, 10 min	5/3/1-2	5/3/2	5/2-3/1	5/4/2
Brillo 20 °	77,0	78,0	74,1	77,2
Turbidez	6,0	5,5	8,3	5,2
Rayado con martillo lana de acero				
Brillo residual después de 10 carreras dobles	76,4	76,0	73,1	75,3
Brillo residual rel después de 10 carreras dobles (%)	99,2	97,4	98,7	97,5

Ejemplo 18c Prueba de tecnología de laca de lacas de cubrición monocapa blancas del ejemplo 17 - exposición a intemperie UV CAM 180

Laca de cubrición monocapa 2K WB ejemplo xx - PIC hidrófobos	1	2	3	4
Poliol	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
Poliisocianato	a1)-2	Ej. 11	a1)-1	Ej. 10
SiO ₂ en PIC en %	0,0	10,0	0,0	10,0
Espesor de capa en μm	51	52	55	49
Exposición a intemperie rápida UV CAM 180 brillo 60°				
Valor de partida	91	91	91	92
250 h	90	89	87	89
500 h	89	88	87	88
750 h	89	88	88	87
1000 h	85	86	84	84
1250 h	87	83	86	84
1500 h	86	87	86	84
1750 h	85	84	85	82
delta E				
250 h	0,1	0,0	0,0	0,1
500 h	0,1	0,3	0,1	0,2
750 h	0,3	0,4	0,3	0,4
1000 h	0,5	0,5	0,5	0,3
1250 h	0,5	0,5	0,5	0,4
1500 h	0,6	0,6	0,7	0,6
1750 h	0,5	0,5	0,5	0,5

5 Ejemplos comparativos 18.1, 18.3; ejemplos de acuerdo con la invención 18.2, 18.4

Calificación de ensayo de niebla salina: burbujas en toda la zona del corte DIN (en mm) // burbujas: cantidad / tamaño // herrumbre (0-bien 5-mal)

Calificación de ensayo de agua de condensación: burbujas: cantidad / tamaño (0-bien 5-mal)

10 Las lacas transparentes que contienen poliisocianatos hidrófilos nanomodificados se pueden procesar sin dificultades, las nanopartículas no tienen ningún tipo de efecto negativo sobre la óptica de la película y el brillo.

15 Es claramente visible la mejora de las propiedades de protección contra la corrosión de las películas de laca, particularmente en el ámbito de la resistencia a niebla salina. El uso de los poliisocianatos nanomodificados de acuerdo con la invención conduce en el presente documento en comparación con los no modificados a imágenes de daño sustancialmente menores con la misma solicitud o con ello posibilita tiempos de exposición considerablemente mayores hasta que exista una imagen de daño correspondiente.

Los resultados de la exposición a intemperie rápida UV CAM 180 (ejemplos 18c.1 a 18c.4) no muestran ningún tipo de influencia negativa de los poliisocianatos nanomodificados de acuerdo con la invención sobre la tendencia al amarilleado (delta E) o la caída de brillo de las películas de laca sometidas a prueba.

REIVINDICACIONES

1. Agente de revestimiento que comprende

- A) del 10 % al 90 % en peso de una dispersión de resina acuosa con funcionalidad hidroxilo y/o amino,
 B) del 10 % al 90 % en peso de un poliisocianato modificado con nanopartículas y
 C) del 0 % al 60 % en peso de otros coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de lacas,

en el que las indicaciones de porcentaje se refieren a sólidos de la composición total.

2. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en A) se usan dispersiones de resina con funcionalidad hidroxilo que presentan con respecto a la resina sólida un contenido de grupos hidroxilo del 0,5 % al 7,0 % en peso e índices de acidez inferiores a 50 mg de KOH/g.

3. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en B) se usan mezclas de poliisocianato modificadas con nanopartículas a base de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos con una funcionalidad NCO promedio de al menos 2,1 y un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO; peso molecular = 42) del 2,0 % al 24,0 % en peso que se pueden obtener mediante reacción de

- a1) dado el caso un componente poliisocianato hidrófobo y
 a2) un componente poliisocianato modificado de forma hidrófila con
 b) alcoxisilanos de fórmula (I)



en la que

Q es un grupo reactivo frente a isocianatos,

X es un grupo hidrolizable

Y es grupos alquilo iguales o distintos

Z es un grupo alquileo C_1-C_{12} y

n es un número entero de 1 a 3,

inclusión posterior mediante dispersión de

c) preferentemente partículas inorgánicas modificadas superficialmente con un tamaño de partícula medio determinado mediante dispersión de luz dinámica en ponderación de número de partículas inferior a 200 nm

y dado el caso adición de

d) disolvente

4. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** en a1) se usan poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática.

5. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, **caracterizado porque** en a2) se usan poliisocianatos modificados de forma hidrófila que comprenden al menos un poliisocianato de partida hidrófobo a1) así como al menos un emulsionante iónico y/o no iónico e).

6. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como emulsionante e) se usan productos de reacción e1) de los poliisocianatos a1) con alcoholes de poliéter hidrófilos.

7. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como emulsionante e) se usan productos de reacción e2) de diisocianatos monoméricos o mezclas de diisocianatos con alcoholes de monometiléter de polietilenglicol puros que presentan como media estadística de 5 a 50, preferentemente de 5 a 25 unidades de óxido de etileno.

8. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como emulsionante e) se usan productos de reacción e3) tal como se obtienen mediante mezclado y reacción de los emulsionantes de poliéteruretano e2) con los poliisocianatos a1) en presencia de catalizadores y formación de alofanato.

9. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como emulsionante e) se usan productos de reacción e4) de los poliisocianatos a1) con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico.

10. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como emulsionante e) se usan fosfatos de alquilfenolpoliglicoléter, fosfonatos de alquilfenolpoliglicoléter, fosfatos de poliglicoléter de alcohol graso, fosfonatos de poliglicoléter de alcohol graso, sulfatos de alquilfenolpoliglicoléter o sulfatos de poliglicoléter de alcohol graso neutralizados con aminas terciarias.

11. Agente de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 10, **caracterizado porque** en b) se usan alcoxisilanos de acuerdo con fórmula (I) en la que

X es un grupo alcoxilo o hidroxilo,

Y es un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado,

Z es un grupo alquileo C₁-C₄ lineal o ramificado y

Q es un grupo que reacciona frente a isocianatos con formación de uretano, urea o tiourea.

- 5 12. Agente de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 11, **caracterizado porque** en c) se usan óxidos inorgánicos, óxidos mixtos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, carburos, boruros y nitruros de elementos del grupo principal II a IV y/o elementos del grupo secundario I a VIII del sistema periódico incluyendo los lantánidos.

13. Agente de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 12, **caracterizado porque** las partículas usadas en c) están modificadas superficialmente.

- 10 14. Revestimientos obtenibles mediante el uso de agentes de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.