

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 598**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 143/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2008** **E 08021341 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014** **EP 2072583**

54 Título: **Dispersiones de aglutinantes modificadas con silano**

30 Prioridad:

19.12.2007 DE 102007061871

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

15.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÜNZMAY, THOMAS, DR.;
NENNEMANN, ARNO, DR.;
IRLE, CHRISTOPH, DR.;
YUVA, NUSRET y
MÜNZMAY, ALICE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 476 598 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

Dispersiones de aglutinantes modificadas con silano

5 La invención se refiere a preparaciones acuosas que contienen aglutinantes poliméricos modificados con silano con una proporción de siloxano y nanopartículas inorgánicas, a un procedimiento para su preparación y su uso para la preparación de agentes de recubrimiento acuosos.

10 En los conceptos modernos de lacado de automóviles, la laca transparente tiene un papel esencial como capa superior. A este respecto, además de los efectos estéticos, tales como brillo elevado y transparencia, la función protectora de la laca transparente es un aspecto esencial. La laca transparente protege las capas subyacentes de laca contra influencias externas, tales como la luz del sol, agua, disolventes y productos químicos agresivos, y por último, pero no menos importante, contra el estrés mecánico. Por tanto, la resistencia al rayado de las lacas transparentes de los automóviles sigue siendo un criterio esencial para la calidad de una laca transparente de un automóvil.

15 Las nanopartículas en los recubrimientos poliméricos pueden mejorar de una manera específica propiedades tales como la resistencia al rayado, la protección UV o la conductividad. El control de la modificación de la superficie y la dispersión de las nanopartículas determina el aspecto transparente requerido de los recubrimientos y las propiedades de los mismos.

20 Varios enfoques se han adoptado en el pasado para la introducción de las nanopartículas en las preparaciones de los agentes de recubrimiento. A este respecto, las partículas se pueden mezclar directamente en el componente de resina o agente de curado o en el agente de recubrimiento listo para la aplicación. En sistemas acuosos, existe la posibilidad de dispersar las partículas en la fase acuosa. Además, se ha descrito la preparación *in situ* de las partículas en uno de los componentes del aglutinante y la adaptación de la superficie a la resina o al componente del agente de curado.

25 Desde el punto de vista práctico, es ventajoso dispersar las nanopartículas como mezclas maestras estables en uno de los componentes, de manera que se garantice la estabilidad en almacenamiento a largo plazo y una facilidad de manejo en la formulación de lacas. En el uso final, del mismo modo, las nanopartículas deben estar dispersadas bien y en forma finamente dividida, de manera que den como resultado propiedades favorables tales como transparencia, resistencia al rayado o conductividad.

30 De manera habitual, las nanopartículas en la práctica se dispersan en el componente de resina, en la fase acuosa o en la mezcla final del agente de curado y de resina, poco antes del curado. En general, para ello es necesario adaptar la superficie de las nanopartículas a la matriz específica del agente de recubrimiento o de la del adhesivo. La desventaja de un simple mezclado de las nanopartículas modificadas es la dependencia de la estabilidad de la formulación completa, es decir, de todos los constituyentes de la formulación. La variación de un parámetro puede conducir en este caso a la disgregación (Pilotek, Steffen; Tabellion, Frank (2005), European Coatings Journal, 4, 170 y siguientes).

40 En el documento WO-A 2006/008120 se describen dispersiones acuosas de aglutinantes orgánicos poliméricos y/u oligoméricos y nanopartículas inorgánicas. Las nanopartículas se modifican en su superficie mediante la adición de compuestos funcionalizados con silano. Sin embargo, la desventaja en este caso es que el brillo y la turbidez de los recubrimientos resultantes no cumplen con los altos requisitos del sector del automóvil respecto a lacas transparentes.

El uso de polidimetilsiloxanos (PDMS) para la modificación de los sistemas de laca es conocido en el estado de la técnica. Debido a la alta tensión superficial del PDMS, se generan propiedades específicas tales como una buena humectación de la superficie, la resistencia al deslizamiento y una superficie fácil de limpiar (Reusmann en Farbe y Lack, 105, volumen 8/99, página 40-47, Adams en Paintindia, octubre de 1996, página 31-37).

45 Con el fin de asegurar una buena incorporación de PDMS y para evitar la migración de PDMS, tanto como sea posible, se usan a menudo diferentes tipos de PDMS con grupos funcionales orgánicos, tales como derivados de PDMS con grupos funcionales alquilenamino o hidroxialquilenos. Dichos sistemas de lacas se describen, por ejemplo, en los documentos WO91/18954, EP-A 0 329 260 o US 4 774 278.

50 Los tipos de PDMS funcionalizados con un grupo amino tienen, de todas formas, la desventaja de que el tiempo de vida útil de los sistemas de poliuretano a base de los mismos se acorta de una manera extrema a causa de la alta tendencia a la formación de urea.

Los tipos conocidos de PDMS funcionalizados con grupos hidroxilo dan como resultado, de hecho, una mejora de las vidas útiles, pero, en general, muestran incompatibilidades con el componente poliisocianato, de tal modo que

R es un grupo-CH(OH)Y, en el que

Y es un grupo-CH₂-N (R₂ R₃), en el que

5 R² puede ser H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, o un resto ciclohexilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo; y

R³ puede ser un resto 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, o 3-hidroxipropilo,

R¹ puede ser igual o diferente y es hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁ a C₁₀ que dado el caso contiene heteroátomos; y

10 n es de 1 a 40.

En una primera forma de realización (α), el componente a1) es un copolímero que formado a partir de:

I) un polímero hidrófobo funcionalizado con grupos hidroxilo, que comprende como monómeros constituyentes

15 la) ésteres de ácido (meta)acrílico con restos de hidrocarburo C₁ a C₁₈ en la parte alcohólica y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

15 lb) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo, y

IS1) monómeros funcionalizados con silano polimerizables, así como

II) un polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo, que contiene como componentes constituyentes

20 IIa) ésteres de ácido (meta)acrílico con restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ en la parte alcohólica y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

20 IIb) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo, y

IIc) monómeros funcionalizados con grupos ácido.

Esta forma de realización (α) es preferente.

En una realización adicional (β), el componente a1) es un copolímero formado a partir de:

I) un polímero hidrófobo funcionalizado con grupos hidroxilo, que contiene como monómeros constituyentes

25 la) ésteres de ácido (meta)acrílico con restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ en la parte alcohólica y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

lb) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo, así como

II) un polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo, que contiene como componentes constituyentes

30 IIa) ésteres de ácido (meta)acrílico con restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ en la parte alcohólica y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

IIb) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo,

IIc) monómeros funcionalizados con grupos ácido y

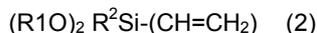
IIS1) monómeros funcionalizados con silano polimerizables.

35 La proporción de los monómeros la) / IIa) en el copolímero a1) en las realizaciones (α) y (β) es de 34,3 a 89,3 partes en peso, preferentemente de 51,8 a 84,8 partes en peso y de modo particularmente preferente de 58 a 81 partes en peso, la proporción de los monómeros lb) / IIb) en el copolímero a1) es de 10 a 65 partes en peso, preferentemente de 13,5 a 46,5 partes en peso y de modo particularmente preferente de 17 a 40 partes en peso, la proporción de los monómeros IIc) en el copolímero a1) es de 0,6 a 12 partes en peso, preferentemente de 1,2 a 5,5 partes en peso y de modo particularmente preferente de 1,25 a 3,5 partes en peso y la proporción de los monómeros IS1) / IIS1) en el copolímero a1) es de 0,1 a 12 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso y de modo particularmente preferente de 0,75 a 3,5 partes en peso.

40

Monómeros funcionalizados con silano adecuados IS1) y IIS1) polimerizables son, por ejemplo, compuestos de la

fórmula general (2)

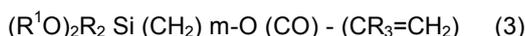


5 en la que

R¹ es un grupo alquilo C₂ a C₈, preferentemente un resto alquilo C₃ a C₆,

R² es igual a (R¹O) o un resto alquilo C₁ a C₅, preferentemente es (R¹O) o un resto alquilo C₁ a C₃,

y/o compuestos de la fórmula general (3)



10 en la que

R¹ es grupo alquilo C₂ a C₈, preferentemente un resto alquilo C₃ a C₆,

R² es igual a (R¹O) o un resto alquilo C₁ a C₅, preferentemente es (R¹O) o un resto alquilo C₁ a C₃,

R³ es igual a H o CH₃ y

m es de 1 a 4, preferentemente 3.

15 Ejemplos de monómeros funcionalizados con silano IS1) y IIS1) polimerizables adecuados son viniltrietoxisilano, viniltrisopropoxisilano, vinil-tris-(2-metoxi)silano, vinilmetildietoxisilano, vinilmetildiisopropoxisilano, viniletildietoxisilano, metacrilato de 3-(trietoxisilil)-propilo o metacrilato de 3-(tris-isopropoxisilil)-propilo, vinilfenildietoxisilano, vinilfenilmetiletoxosilano o viniltri-t-butoxisilano. Es preferente el iniltrisopropoxisilano.

Igualmente, es posible que el componente a1) (forma de realización (γ) sea un copolímero formado a partir de:

20 I) un polímero hidrófobo funcionalizado con grupos hidroxilo que contiene como monómeros constituyentes

la) ésteres de ácido (meta)acrílico con restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ en la parte alcohólica y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

lb) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo y

II) un polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo que contiene como componentes constituyentes

25 IIa) ésteres de ácido (meta)acrílico con restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ en la parte alcohólica y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

IIb) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo,

IIc) monómeros funcionalizados con grupos ácido y

IIS2) monómeros que contienen al menos una función epoxi, además de grupos silano.

30 La proporción de monómeros la) / IIa) en el copolímero a1) en la realización (γ) es de 33,8 a 88,8 partes en peso, preferentemente de 49,1 a 83,9 partes en peso y de modo particularmente preferente de 56 a 79,5 partes en peso, la proporción de monómeros lb) / IIb) en el copolímero a1) es 10 a 65 partes en peso, preferentemente de 13,5 a 48,3 partes en peso y de modo particularmente preferente de 17 a 40,5 partes en peso, la proporción de monómeros IIc) en el copolímero a1) es de 1 a 15 partes en peso, preferentemente de 1,85 a 8 partes en peso y de modo particularmente preferente de 2,5 a 6,5 partes en peso y la proporción de monómeros IIS2) en el copolímero a1) es de 0,2 a 12 partes en peso, preferentemente de 0,75 a 5,5 partes en peso y de modo particularmente preferente de 1 a 4,5 partes en peso.

40 Ejemplos de monómeros IIS2) adecuados que contienen al menos una función epoxi, además de grupos silano, son γ-glicidoxipropiltrietsilano, γ-glicidoxipropil-tris-isopropoxysilano, γ-glicidoxipropil-dietoxi-metilsilano, glicidoxipropil-di-isopropoxi-metilsilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)-trietoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)-tris-isopropoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)-dietoxi-metilsilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)-di-isopropoxi-metilsilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)-dietoxi-etilsilano o β-(3,4-epoxiciclohexil)-di-isopropoxi-etilsilano. Es preferente γ-glicidoxipropiltrietsilano, γ-glicidoxipropil-tris-isopropoxisilano, γ-glicidoxipropil-dietoxi-metilsilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)-trietoxisilano o β-(3,4-epoxiciclohexil)-tris-isopropoxisilano, son particularmente preferentes γ-

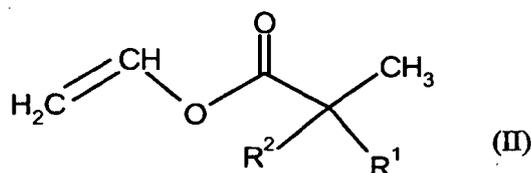
glicidoxipropil-tris-isopropoxisilano, γ -glicidoxipropil-dietoxi-metilsilano y β -(3,4-epoxiciclohexil)-tris-isopropoxisilano.

5 Los monómeros la) / IIa) adecuados son los productos de esterificación de ácido acrílico o metacrílico con alcoholes sencillos, por ejemplo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de iso-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de ciclohexilo o metacrilato de ciclohexilo, y vinilfenilos, tales como estireno, viniltolueno, α -metilestireno o mezclas de los mismos y otros monómeros.

10 Otros compuestos del tipo éster del ácido (meta)acrílico que son adecuados como monómeros la) / IIa) son los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con monoalcoholes alifáticos lineales que tienen ocho átomos de carbono, como por ejemplo, los denominados alcoholes grasos (monooleos) o con alcoholes lineales alifáticos saturados derivados de ácidos grasos naturales, tales como alcohol láurico (C₁₂), mirístico (C₁₄), palmítico (C₁₆) o estearílico (C₁₈). Alcoholes alifáticos saturados que son igualmente adecuados son, por ejemplo n-octanol, nonanol o n-decanol. Los monómeros adecuados del tipo éster de ácido (met)acrílico que contienen un resto alifático que
15 tiene al menos ocho átomos de carbono son, por ejemplo acrilato de n-octilo, acrilato de nonilo, acrilato de n-decilo, acrilato de laurilo, acrilato de miristilo, acrilato de palmitilo, acrilato de estearilo y los correspondientes derivados del ácido metacrílico.

También son adecuados como monómeros del tipo anteriormente mencionado los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes cicloalifáticos (monooleos) que tienen al menos 10 átomos de carbono, tales como por
20 ejemplo, acrilato de i-bornilo, metacrilato de i-bornilo, acrilato de dihidroxidiciclopentadienilo o metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo.

También son monómeros adecuados la/IIa), además, los productos de esterificación de alcohol vinílico con ácidos carboxílicos alifáticos lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo o butirato de vinilo. Son preferentes los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos ramificados de la fórmula
25 general (II)



en la que R¹ y R² son grupos alquilo saturados que comprenden conjuntamente 6, 7 u 8 átomos de C, correspondiente a los compuestos VeoVa (™) 9, 10 y 11.

Los monómeros mencionados difieren con respecto a la temperatura de transición vítrea de sus homopolímeros:

Monómero	T _G [°C]
VeoVa TM 9	+70
VeoVa TM 10	-3
VeoVa TM 11	-40

30 Son preferentes como monómeros la)/IIa) acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de iso-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de i-bornilo, metacrilato de i-bornilo y estireno, y son particularmente preferentes acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-<Z>ASxS>xxx-butilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de i-bornilo, metacrilato de i-bornilo y estireno.
35

Otros monómeros copolimerizables por radicales libres también pueden usarse, opcionalmente, como compuestos de los componentes la) / IIa) en la preparación de copolímero a1). Estos pueden ser, por ejemplo, derivados de ácido acrílico o metacrílico, tales como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo o metacrilonitrilo. Además, son
40 opcionalmente posibles viniléteres o acetatos de vinilo. Como otros componentes de la) / IIa), que se usan dado el caso en cantidades secundarias se consideran monómeros de (met)acrilato que son bifuncionales o con más una

funcionalización más elevada y/o monómeros de vinilo, tales como, por ejemplo, di(meta)acrilato de hexanodiol o divinilbenceno.

5 Monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo I) / II) adecuados son por ejemplo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo o metacrilato de 4-hidroxibutilo. Monómeros I) / II) preferentes son acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo o acrilato de 4-hidroxibutilo y mezclas de estos compuestos.

10 Monómeros funcionalizados con grupos ácido olefínicamente insaturados I) adecuados son monómeros funcionalizados con grupos ácido sulfónico o carboxílico, preferentemente monómeros funcionalizados con grupos ácido carboxílico, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de β -carboxietilo, ácido crotonico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico o ésteres monoalquílicos de ácidos o anhídridos dibásicos, tales como por ejemplo, ésteres monoalquílicos de ácido maleico, y son particularmente preferentes ácido acrílico o metacrílico.

15 Además, son también adecuados como compuestos del componente I) compuestos insaturados polimerizables por radicales libres y que tienen grupos fosfato o fosfonato, o grupos ácido sulfónico o sulfonato, tal como se describen por ejemplo, en el documento WO-A 00/39181 (pág. 8, l.13 - pág. 9, l.19)).

20 Como iniciadores para la reacción de polimerización son adecuados peróxidos orgánicos, tales como peróxido de di-terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo o 2-etilhexanoato de terc-butilperoxilo, y compuestos azoicos, tales como azobisisobutironitrilo (AIBN). Las cantidades de iniciador usadas dependen del peso molecular deseado. Por razones de la fiabilidad del proceso y de un manejo más fácil, se pueden usar iniciadores de peróxido también como una disolución en disolventes orgánicos adecuados del tipo mencionado en lo siguiente.

25 La preparación de un copolímero a1) se lleva a cabo mediante una copolimerización iniciada por radicales libres, de la mezcla de monómeros I) y II) en un disolvente orgánico (mezclas). Las cantidades de disolventes orgánicos se miden de manera que las soluciones resultantes de los copolímeros a1) tengan un contenido de sólidos del 95 al 60 % en peso, preferentemente del 92,5 al 80 % en peso.

El modo de procedimiento para la polimerización de los monómeros insaturados es familiar *per se* para la persona experta en la materia. Típicamente, para esto, un disolvente adecuado se dispone inicialmente en un recipiente de reacción y los monómeros insaturados se polimerizan en el proceso de alimentación usando un iniciador por radicales libres.

30 Como disolventes orgánicos adecuados se consideran discrecionalmente disolventes conocidos en la tecnología de barnices, preferentemente los que se usan convencionalmente como codisolventes en dispersiones acuosas, tales como por ejemplo, alcoholes, éteres, alcoholes que contiene grupos éter, ésteres, cetonas o hidrocarburos no polares, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos o mezclas de estos disolventes.

35 La preparación del componente a1) en la realización (α) o (β) se lleva a cabo mediante una adición en dos etapas y la polimerización de las mezclas de monómeros I) y II) en la secuencia mencionada. A este respecto, en una primera etapa (i), a partir de los monómeros Ia) y Ib), se prepara un polímero hidrófobo funcionalizado con grupos hidroxilo I) con un índice de OH de 12 a 250 mg de KOH/g de sólido, preferentemente de 50 a 200 mg de KOH / g de sólido. En una etapa subsiguiente (ii), se prepara el polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo II) a partir de los monómeros IIa) a IIc), en la solución del polímero I) obtenida en la etapa (i), en la que este polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo II) tiene un índice de OH de 20 a 250 mg de KOH / g de sólido, preferentemente de 120 a 220 mg de KOH / g de sólido, y un índice de acidez de 50 a 250 mg de KOH / g de sólido, preferentemente de 110 a 200 mg de KOH / g de sólido. Monómeros -funcionalizados con grupos silano IS1) se copolimerizan análogamente con la mezcla de monómero Ia) y Ib) o IIS2) con la mezcla de monómeros IIa), IIb) y IIc).

45 La preparación de componente a1) en la realización (γ) se lleva a cabo mediante una adición en dos etapas y la polimerización de las mezclas de monómeros I) y II) en la secuencia mencionada. A este respecto, en una primera etapa (i) se prepara a partir de los monómeros Ia) y Ib) un polímero hidrófobo funcionalizado con grupos hidroxilo I), que tiene un índice de OH de 12 a 250 mg de KOH/g de sólido, preferentemente de 50 a 200 mg de KOH/g de sólido. En una etapa subsiguiente (ii), se prepara el polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo II) a partir de los monómeros IIa) a IIc) y IIS2), en la solución del polímero I) obtenida de la etapa (i). En esta etapa, de acuerdo con la polimerización por radicales libres de los componentes IIa) a IIc), se lleva a cabo de forma simultánea la reacción de los grupos epoxiepoxi de IIS2) con grupos de ácido carboxílico libre. Esta reacción puede catalizarse, dado el caso, con catalizadores de esterificación adecuados, tales como por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño o dioctoato de estaño. El polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo, II) tiene un índice de OH de 20 a 250 mg de KOH / g de sólido, preferentemente de 120 a 220 mg de KOH / g de sólido y un índice de acidez de 50 a 250 mg de KOH / g de sólido, preferentemente de 110 a 200 mg de KOH / g de sólido.

Los copolímeros a1) tienen pesos moleculares de 1000 a 50 000 Da, preferentemente de 1200 a 20 000 Da y de modo particularmente preferente de 1500 a 12 500 Da.

5 Para la neutralización de los grupos carboxilo copolimerizados en el copolímero a1) se pueden usar aminas orgánicas o bases inorgánicas solubles en agua. Son preferentes N-metilmorfolina, trietilamina, dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina, metil-dietanolamina, trietanolamina o etildiisopropilamina. También son adecuadas dietil-etanolamina, butanolamina, morfolina, 2-aminometil-2-metil-propanol o isoforondiamina.

10 El agente de neutralización se añade en cantidades tales que el grado de neutralización de los grupos carboxilo sea del 70 al 130 %, preferentemente del 90 al 105 %, añadiéndose preferentemente una cantidad de agente de neutralización tal que, después de la conversión de todos los grupos carboxilo en forma de sal, todavía está presente agente de neutralización libre. Esto corresponde a un grado de neutralización > 100 %.

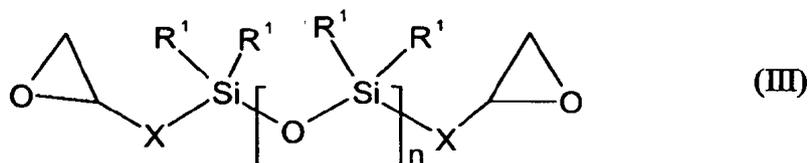
Los poliorganosiloxanos a2) de la fórmula general (I) que contienen grupos hidroxilo adecuados se caracterizan por un peso molecular promedio en número de 200 a 3000 g/mol y una funcionalidad OH promedio $\geq 1,8$.

15 Preferentemente, los poliorganosiloxanos a2) de la fórmula general (I) que contienen grupos hidroxilo presentan pesos moleculares promedio en número de 250 a 2250 g / mol, de modo particularmente preferente de 350 a 1500 g / mol.

Los poliorganosiloxanos a2) de la fórmula general (I) que contienen grupos hidroxilo se pueden obtener haciendo reaccionar poliorganosiloxanos funcionalizados con grupos epoxi correspondientes con aminas funcionalizadas con grupos hidroxialquilo, preferentemente en una proporción estequiométrica de grupo epoxi a función amino.

20 Los siloxanos funcionalizados con grupos epoxi usados para este fin presentan preferentemente de 1 a 4 grupos epoxi por molécula, de modo particularmente preferente 2 grupos epoxi por molécula. Además, tienen pesos moleculares promedio en número de 150 a 2000 g/mol, preferentemente de 250 a 1500 g/mol, de modo muy particularmente preferente de 250 a 1250 g/mol.

Siloxanos funcionalizados con grupos epoxipreferentes son α,ω -epoxisiloxanos correspondientes a la fórmula (III)



25 en la que

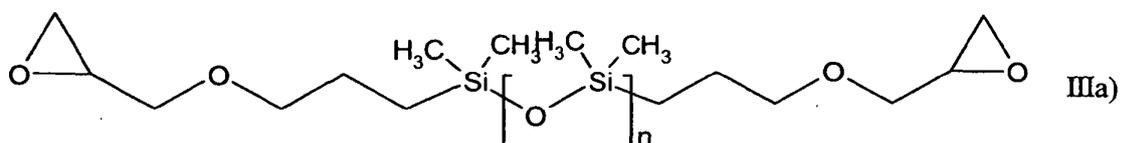
X es un grupo alifático, opcionalmente ramificado de C_1 -a C_{10} -, preferentemente un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o terc-butilo, de modo particularmente preferente un resto metilo, o una unidad $[-CH_2-O-(CH_2)_p]-Si$, con $r = 1$ a 4, preferentemente con $r = 3$,

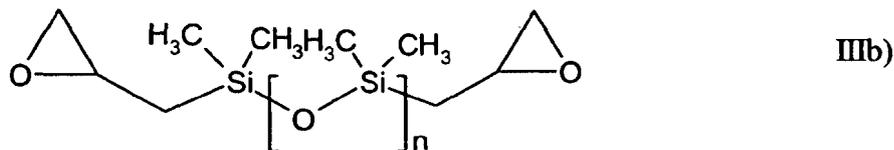
30 R^1 puede ser idéntico o diferente y es hidrógeno o un resto hidrocarburo que contiene opcionalmente heteroátomos C_1 a C_{10} y

n es de 1 a 40.

35 R^1 en las fórmulas (I) y (III) es preferentemente fenilo, alquilo, aralquilo, fluoroalquilo, grupos de óxido de alquiletilen-copropileno o hidrógeno, siendo particularmente preferentes los grupos fenilo o metilo. De modo muy particularmente preferente, R^1 es un grupo metilo.

Los compuestos adecuados que corresponden a la fórmula (III) son, por ejemplo, los de las fórmulas IIIa) y IIIb):



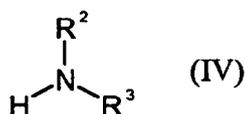


en la que

n es un número entero de 4 a 12, preferentemente de 6 a 9.

- 5 Los ejemplos de productos comercialmente obtenibles de esta serie son, por ejemplo, COATOSIL® 2810 (Momentive Performance Materials, Leverkusen, Alemania) o Tegomer® E-Si2330 (Tego Chemie Service GmbH, Essen, Alemania).

Aminas funcionalizadas con grupos hidroxialquilo adecuadas corresponden a la fórmula general (IV)



10 en la que

R² puede ser un H,

un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclohexilo, un resto 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o 3-hidroxipropilo y

R³ puede ser un resto 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o 3-hidroxipropilo.

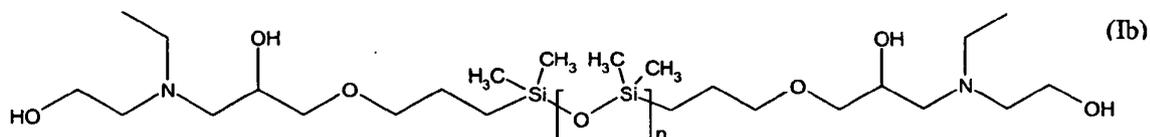
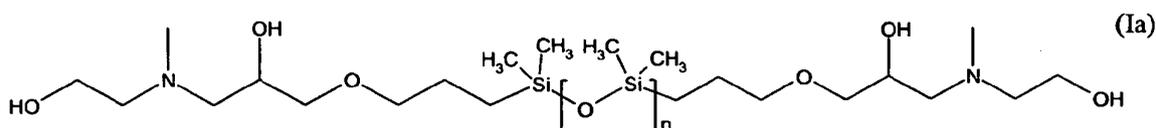
- 15 Las hidroxialquilaminas preferentes son etanolamina, propanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, metiletanolamina, etiletanolamina, propiletanolamina y ciclohexilo-etanolamina. Particularmente preferentes son dietanolamina, diisopropanolamina o ciclohexiletanolamina. La dietanolamina es muy particularmente preferente.

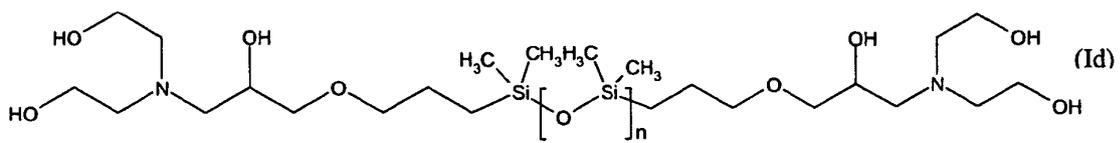
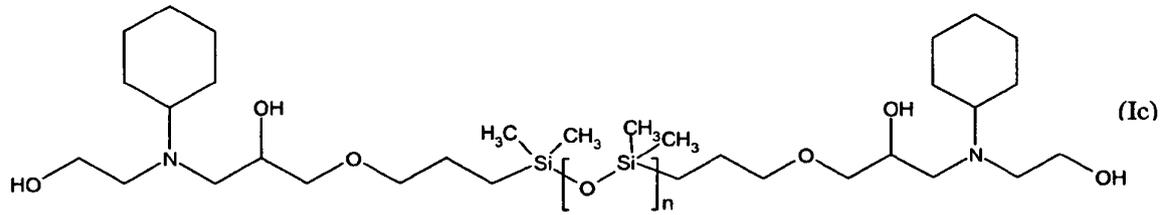
Para la preparación del componente a2), el siloxano funcionalizado con epoxi de la fórmula general (III) se dispone dado el caso en un disolvente y después se hace reaccionar con la cantidad requerida de la hidroxialquilamina (IV) o una mezcla de varias hidroxialquilaminas (IV). La temperatura de reacción es típicamente de 20 a 150 °C y se continúa hasta que no son detectables más grupos epoxi libres.

20 Se usan de modo particularmente preferente siloxanos funcionalizados con grupos hidroxialquilo a2) de la fórmula (I) que se han obtenido por la reacción antes mencionada de poliorganosiloxanos funcionalizados con grupos epoxi con hidroxialquilaminas.

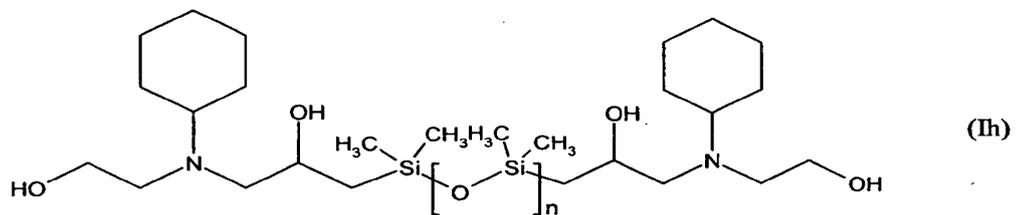
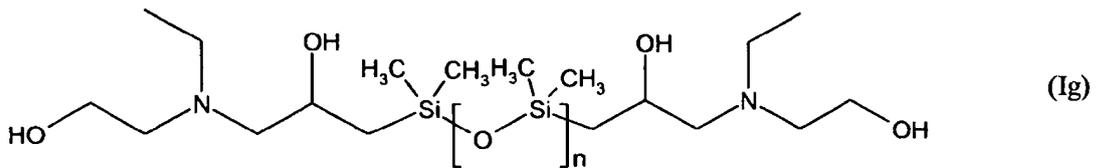
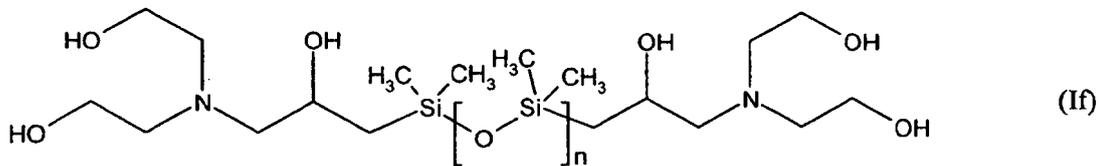
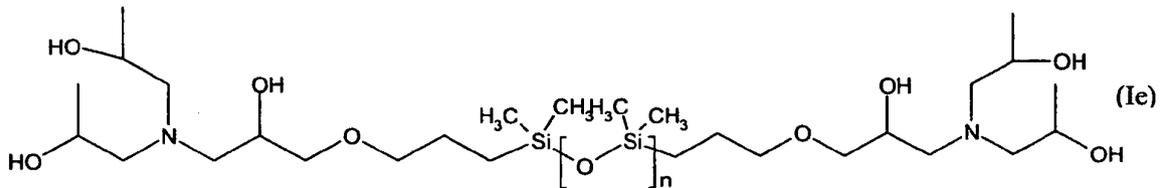
Se usan de modo particularmente preferente siloxanos funcionalizados con grupos hidroxialquilo a2) de la fórmula (I) que se han obtenido por la reacción antes mencionada de poliorganosiloxanos funcionalizados con grupos epoxi con hidroxialquilaminas.

- 25 Son particularmente preferentes los poliorganosiloxanos a2), por ejemplo, los de las fórmulas de Ia) a lh):





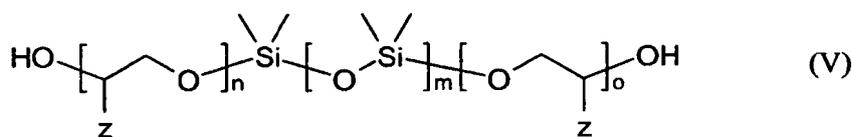
5



10

siendo $n = 4$ a 12 , preferentemente 6 a 9 .

También son adecuados como componente a2), por ejemplo, siloxanos funcionalizados con grupos hidroxialquilo- (α,ω -carbinoles) correspondientes a la fórmula (V)



en la que

m es de 5 a 15,

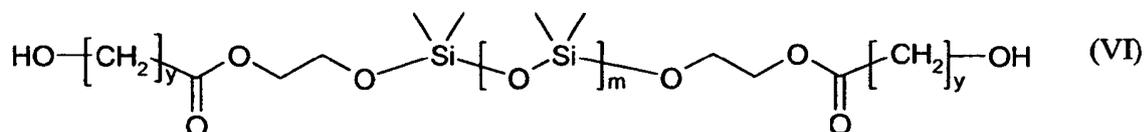
5 Z es H o metilo, preferentemente H y

n,o es de 1 a 12, preferentemente de 1 a 5.

10 Siloxanos funcionalizados con grupos hidroxialquilo (α,ω -carbinoles) de la fórmula (V) tienen preferentemente pesos moleculares promedio en número de 250 a 2250 g/mol, de modo particularmente preferente de 250 a 1500 g/mol, de modo muy particularmente preferente de 250 a 1250 g/mol. Ejemplos de siloxanos funcionalizados con grupos hidroxialquilo comercialmente obtenibles del tipo mencionado son Baysilone[®] OF-OH 502 3 y 6% de fuerza (GE Bayer Silicones, Leverkusen, Alemania).

15 Una ruta adicional para la preparación de poliorganosiloxanos funcionalizados con grupos hidroxilo adecuados, correspondientes al componente a2) es la reacción de los siloxanos funcionalizados con grupos hidroxialquilo antes mencionados del tipo (α,ω -carbinol de la fórmula (V) con lactonas cíclicas. Lactonas cíclicas adecuadas son, por ejemplo, ϵ -caprolactona, γ -butirolactona o valerolactona.

Esta ocurre en una relación de grupos OH a funciones lactona de 1:2 a 2:1, preferentemente en una relación estequiométrica de grupos OH a funciones lactona. Son preferentes los siloxanos funcionalizados con grupos hidroxialquilo a2) obtenidos de esta manera. Ejemplos de un compuesto de este tipo son poliorganosiloxanos a2) de la fórmula general (VI)



20

en la que

m puede ser de 5 a 15 y

y puede ser 2 a 4, preferentemente 4.

25 Los poliorganosiloxanos a2) que contienen grupos hidroxilo se añaden preferentemente a la resina fundida de componente a2) antes de su dispersión en agua y se tratan homogéneamente. Los poliorganosiloxanos a2) que comprenden grupos hidroxilo se incorporan, de modo particularmente preferente, en la resina fundida de componente a2) simultáneamente con el componente usado para la neutralización de los grupos carboxilo incorporados en el copolímero a1).

30 Como partículas B) se consideran óxidos inorgánicos, óxidos mixtos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, carburos, boruros y nitruros de elementos del grupo principal II a IV y/o elementos de los subgrupos I a VIII de la tabla periódica, incluyendo los lantánidos. Las partículas B) preferentes son óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de niobio y óxido de titanio, y son particularmente preferentes nanopartículas de óxido de silicio.

35 Las partículas usadas en B) preferentemente presentan tamaños de partícula promedio, determinados en la dispersión como el valor Z medio, por dispersión dinámica de la luz, de 5 a 100 nm, de modo particularmente preferente de 5 a 50 nm.

Preferentemente, al menos el 75 %, de modo particularmente preferente al menos el 90 %, de modo muy particularmente preferente, al menos el 95 % de todas las partículas usadas presentan los tamaños definidos anteriormente.

40 Las nanopartículas B) con superficie opcionalmente modificada se introducen durante o después de la preparación de la mezcla de los componentes a1) y a2). Esto puede llevarse a cabo por simple agitación en las partículas. Sin embargo,

también es concebible el uso de un aumento de la energía de dispersión, tal como, por ejemplo, por ultrasonidos, dispersión de chorro o agitadores de alta velocidad de acuerdo con el principio de rotor/estator. Es preferente la simple agitación mecánica.

- 5 Las partículas de B) pueden usarse, en principio, tanto en forma de polvo como en forma de suspensiones coloidales o dispersiones en disolventes adecuados. Las nanopartículas inorgánicas B) se usan preferentemente en forma de dispersión coloidal en disolventes orgánicos (organosoles) o en agua.

10 Disolventes adecuados para los organosoles son metanol, etanol, i-propanol, acetona, 2-butanona, metilisobutilcetona, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, xileno, 1,4-dioxano, alcohol de diacetona, etilenglicol-n-propil-éter o mezclas discrecionales de tales disolventes. Los organosoles adecuados presentan un contenido de sólidos del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso. Organosoles adecuados son, por ejemplo, organosoles de dióxido de silicio. Organosoles de este tipo pueden obtenerse, por ejemplo, con las denominaciones comerciales Organosilicasol[®] y Suncolloid[®] (Nissan Chem. Am. Corp.) o con la denominación Highlink[®] NanO G (Clariant GmbH).

- 15 Siempre que se usen las nanopartículas en disolventes orgánicos (organosoles), estos se mezclan con la mezcla de los componentes a1) y a2) antes de su dispersión con agua. Las mezclas resultantes se dispersan después en agua mediante la adición de agua o mediante transferencia en agua. El mezclado de los organosoles con la mezcla de los componentes a1) y a2) se puede llevar a cabo tanto antes como después de la neutralización de los grupos carboxilo polimerizados en la mezcla de los componentes a1) y a2). Si es necesario, el disolvente orgánico del organosol se puede eliminar por destilación antes o después de la dispersión con agua, preferentemente después de la dispersión con agua.

20 En el contexto de la presente invención, se usan partículas inorgánicas B), además, preferentemente en forma de sus preparaciones acuosas. Es particularmente preferente el uso de partículas inorgánicas B) en forma de preparaciones acuosas de nanopartículas inorgánicas modificadas en la superficie. Estas pueden modificarse mediante silanización, por ejemplo, antes o al mismo tiempo de la incorporación en el aglutinante orgánico polimérico modificado con silano o una dispersión acuosa del aglutinante orgánico polimérico modificado con silano. Este procedimiento se conoce, en principio, por la literatura y se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 19846660 o WO 03/44099.

La superficie de las nanopartículas inorgánicas, además, puede modificarse por adsorción / asociación por medio de tensioactivos o copolímeros de bloque, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2006/008120.

- 30 La modificación preferente de la superficie es la silanización con alcoxisilanos y/o clorosilanos. La modificación parcial con γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano según al documento WO 2004/035474 es particularmente preferente.

Las dispersiones acuosas de nanopartículas comerciales preferentes son Levasils[®] (HC Starck GmbH, Goslar, Alemania) y Bindzile[®] (EKA Química AB, Bohus, Suecia). Las dispersiones acuosas de Bindzil[®] CC 15, Bindzil[®] CC 30 y Bindzil[®] CC 40 de EKA (EKA Química AB, Bohus, Suecia) se usan de manera particularmente preferente.

- 35 Siempre que se usen las nanopartículas en forma acuosa, estas se añaden a las dispersiones acuosas de los copolímeros de a1). En una realización adicional, se añaden coloides de nanopartículas acuosas de copolímeros a1) después de la neutralización de los grupos carboxilo polimerizados en la mezcla de los componentes a1) y a2) y, dado el caso, la mezcla se diluye adicionalmente después con agua.

40 Las preparaciones acuosas de acuerdo con la invención pueden procesarse para dar agentes de recubrimiento acuosos. A este respecto, pueden prepararse tanto barnices de un componente como barnices de dos componente mediante la combinación con agentes de reticulación D), dependiendo de la reactividad o, dado el caso, el bloqueo de los agentes de reticulación. Los barnices de un componente, en el contexto de la presente invención, han de entenderse a este respecto como agentes de recubrimiento en los que el componente de aglutinante y el componente de reticulación se pueden almacenar juntos sin que una reacción de reticulación tenga lugar en un grado perceptible o perjudicial para la posterior aplicación. La reacción de reticulación tiene lugar solo en la aplicación después de la activación del agente de reticulación.

45 Esta activación puede efectuarse, por ejemplo, mediante el aumento de la temperatura. Barnices de dos componentes, en el contexto de la presente invención, se entienden como agentes de recubrimiento en los que el componente de aglutinante y el componente de reticulación deben almacenarse en recipientes separados debido a su alta reactividad. Los dos componentes se mezclan solo poco antes de la aplicación y, a continuación, en general, reaccionan sin activación adicional. Sin embargo, también se pueden usar catalizadores o aplicarse temperaturas más altas con el fin de acelerar la reacción de reticulación.

50 Un objeto de la presente invención son, por lo tanto, también agentes de recubrimiento acuosos que contienen las preparaciones acuosas de acuerdo con la invención y al menos un agente de reticulación D).

Agentes de reticulación adecuados D) son, por ejemplo, agentes de reticulación de poliisocianato y resinas de amida- y amina-formaldehído, resinas fenólicas y resinas de aldehídos y cetonas.

Los agentes de reticulación D) preferentes son poliisocianatos libres o bloqueados, que opcionalmente pueden modificarse de forma hidrófila, y/o poliisocianatos no bloqueados que, al menos parcialmente, se modifican de forma hidrófila.

- 5 Un objeto de la presente invención son también agentes de recubrimiento acuosos de dos componentes (2C) que contienen las preparaciones acuosas según la invención y un poliisocianato. Preferentemente, al menos una proporción del poliisocianato, está modificada de forma hidrófila.

10 Poliisocianatos adecuados son isocianatos difuncionales, tales como por ejemplo, isoforondiisocianato, hexametildiisocianato, 2,4- o 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-difenilmetanodiisocianato y/o sus trimeros, biurets, uretanos, iminooxadiazindiona y/o alofanatos de peso molecular superior. Es particularmente preferente el uso de poliisocianatos de baja viscosidad, opcionalmente hidrofílicos, del tipo mencionado anteriormente a base de isocianatos alifáticos o cicloalifáticos.

15 Para el bloqueo, se hacen reaccionar los poliisocianatos mencionados anteriormente con agentes de bloqueo, tales como por ejemplo, metanol, etanol, butanol, hexanol, alcohol bencílico, acetoxima, butanona-oxima, caprolactama, fenol, malonato de dietilo, malonato de dimetilo, dimetilpirazol, triazol, dimetiltriazol, acetoacetato de etilo, diisopropilamina, dibutilamina, terc-butilbencilamina, ciclopentanona-carboxilato de etilo, dicitlohexilamina y/o terc-butilisopropilamina.

20 Los poliisocianatos no bloqueados y bloqueados también se pueden convertir en una forma dispersable en agua mediante la incorporación de grupos hidrófilos, tales como por ejemplo, estructuras de sulfonato, de carboxilato y/o de óxido de polietileno, y usarse en esta forma en combinación con preparaciones de acuerdo con la invención. Los poliisocianatos bloqueados mencionados también se pueden preparar usando grupos funcionales hidroxilo o amino, también componentes de peso molecular superior, tales como por ejemplo, dioles, trioles, aminoalcoholes, poliésteres, poliéteres, policarbonatos y mezclas de materias primas mencionadas y/o otras materias primas.

25 Los poliisocianatos usados como agente de reticulación D), en general, presentan una viscosidad a 23 °C de 10 a 5000 mPas y, si se desea, para ajustar la viscosidad, también se pueden usar como una mezcla con pequeñas cantidades de disolventes inertes.

El uso de mezclas de varios agentes de reticulación D), por supuesto, también es posible, en principio.

30 Se pueden añadir antes, durante o después de la preparación de las preparaciones acuosas de acuerdo con la invención, sustancias coadyuvantes y aditivos convencionalmente de la tecnología de barnices, como por ejemplo, agentes antiespumantes, agentes espesantes, pigmentos, coadyuvantes de dispersión, catalizadores, agentes de prevención de piel, agentes de antisedimentación o emulsionantes.

35 Los agentes de recubrimiento acuosos que comprenden preparaciones de acuerdo con la invención son adecuados para todos los sectores de uso en los que se usan sistemas de pintura y de recubrimientos acuosos con altas exigencias con respecto a la resistencia de las películas, por ejemplo, para el recubrimiento de las superficies de materiales de construcción minerales, el barnizado y sellado de la madera y materiales de madera, recubrimiento de superficies metálicas (recubrimiento de metales), revestimiento y barnizado de cubiertas que contienen asfalto o betún, barnizado y sellado de diversas superficies de plástico (recubrimiento de plásticos) y también barnices de alto brillo.

40 Los agentes de recubrimiento acuosos que comprenden preparaciones de acuerdo con la invención se usan para la preparación de imprimaciones, materiales de carga, barnices de acabado pigmentados o transparentes, barnices transparentes y barnices de alto brillo, así como barnices de una sola capa, que se pueden usar en aplicación individual o en aplicaciones en serie, por ejemplo, en el sector del barnizado industrial y del primer barnizado de automóviles y barnizado de reparación de automóviles.

El curado de los agentes de recubrimiento acuosos que comprenden preparaciones de acuerdo con la invención se lleva a cabo típicamente a este respecto a temperaturas de 0 a 160 °C, preferentemente de 18 a 130 °C.

45 Estos recubrimientos tienen, además de muy buenas propiedades ópticas de película, un alto nivel de resistencia al rayado, resistencia a los disolventes y a los productos químicos, buena resistencia a fenómenos meteorológicos, alta dureza y secado rápido.

50 La preparación de los recubrimientos puede realizarse mediante diferentes procedimientos de pulverización, tales como, por ejemplo, neumáticamente o sin aire o por procedimientos de pulverización electrostática, usando, dado el caso, instalaciones de pulverización de uno o dos componentes. Sin embargo, los barnices y agentes de recubrimiento que contienen los agentes de revestimiento acuosos según la invención también se pueden aplicar por otros procedimientos, por ejemplo por cepillado, laminado o revestimiento con rasqueta.

Ejemplos

A menos que se indique lo contrario, los datos de porcentaje se han de entender como porcentaje en peso.

El índice de hidroxilo (índice de OH) se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240-2.

5 La viscosidad se determinó por medio de un viscosímetro rotativo "Paar Physica MCR51" según la norma DIN EN ISO 3219.

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

Determinación del tamaño de partícula:

10 Los tamaños de partícula se determinaron mediante dispersión dinámica de luz con un analizador de tamaño de partícula HPPS (Malvern, Worcestershire, Reino Unido). La evaluación se realizó mediante el Programa informático de tecnología de dispersión 4.10. Para reducir la dispersión múltiple, se preparó una dispersión muy diluida de las nanopartículas. Se introdujo una gota de una dispersión de nanopartículas diluida (aprox. 0,1-10 %) en una cubeta que contenía aprox. 2 ml del mismo disolvente que la dispersión, se agitó y la medición se llevó a cabo en el analizador HPPS entre 20 y 25 °C. Como es conocido, en general, por la persona experta en la materia, se introdujeron previamente en el programa informático los parámetros relevantes del medio de dispersión (la temperatura, la viscosidad y el índice de refracción). En el caso de los disolventes orgánicos, se empleó una cubeta de vidrio. Se obtuvo como resultado una curva de intensidad o volumen frente al diámetro de partícula y el valor promedio de Z para el diámetro de partícula. Se aseguró que el índice de polidispersidad fuera < 0,5.

Bayhydur [®] XP 2655	poliisocianato alifático, hidrófilo, basado en diisocianato de hexametileno, contenido de isocianato: 21,2 ± 0,5 % (Bayer MaterialScience AG / Leverkusen, Alemania)
Bindzil [®] CC40	dióxido de silicio coloidal disperso en agua al 40 %, de superficie modificada, tamaño de partícula promedio de 12 nm (EKA Química AB, Bohus, Suecia)
Byk [®] 325	coadyuvante de proceso (Byk-Chemie GmbH, Wesel, Alemania)
Byk [®] 345	aditivo de humectación (Byk-Chemie GmbH, Wesel, Alemania)
Desmodur [®] XP 2410	poliisocianatos alifáticos, contenido de isocianato: 23,5 ± 0,5 % (Bayer MaterialScience AG/Leverkusen, Alemania)
Dowanol [®] PnB	disolvente (Dow Chem. Corp., Horgen, Suiza)
Rhodiasolv [®] RPDE	disolvente (Rhodia Syntech GmbH, Francfort, Alemania)
CoatOsil [®] 2810	polidimetilsiloxano funcionalizado con grupos epoxi, contenido de epoxi 11,4% (Momentive Performance Materials, Leverkusen, DE)
CoatOsil [®] 1706	viniltrisisopropoxisilano (Momentive Performance Materials, Leverkusen, DE)

20 **Ejemplo 1 Polidimetilsiloxano funcionalizado con grupos hidroxilo**

De acuerdo con el documento WO 2007/025670 (preparación de polioli I, p. 14), se dispusieron 770 g de polidimetilsiloxano funcionalizado con grupos epoxi CoatOsil[®] 2810 en el recipiente de reacción, se precalentaron a 80 °C, y se añadieron 231 g de dietanolamina. Esta mezcla se agitó después a 100 °C durante 2 horas. El producto tenía un contenido de epoxi < 0,01 %, un índice de OH de aprox. 365 mg de KOH / g (11,1%) y una viscosidad a 23 °C. de aprox. 2900 mPas.

Ejemplo comparativo 2

30 Se dispusieron 220 g de Dowanol[®] PnB en un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo de agitación, refrigeración y calentamiento y se calentaron a 138 °C. A esta temperatura se añadió gota a gota en el transcurso de 30 minutos una mezcla 1) de 4 g de peróxido de di-terc-butilo en 4 g de Dowanol[®] PnB. Inmediatamente después se dosificaron: una mezcla 2) de 298,3 g de metacrilato de i-bornilo, 292,0 g de acrilato de hidroxietilo, 169,8 g de metacrilato de butilo, 139 g de estireno y 90,4 g de acrilato de 2-etilhexilo, en el transcurso de 3,5 horas, e inmediatamente después una mezcla 3) de 63,8 g de estireno, 90 g de acrilato de hidroxietilo, 50 g de acrilato de butilo y 28,7 g de ácido metacrílico en el transcurso de 1,5 horas. En paralelo con la mezcla de 2) y 3) se dosificó una mezcla 4) de 14,5 g de peróxido de di-terc-butilo en

14,5 g de Dowanol® PnB durante un período de 5 horas. A continuación se dosificó en un período de aproximadamente de 1 hora una mezcla de 5) de 4 g de peróxido de di-terc-butilo en 4 g de Dowanol® PnB. La mezcla se enfrió después a 100 °C y se añadieron 31,2 g de N-N-dimetiletanolamina. Después de homogeneizar durante 30 minutos, se llevó a cabo la dispersión con 1245 g de agua a 80 °C en un período de 2 horas. Se obtuvo una dispersión de copolímeros con los siguientes datos:

	Contenido de OH (calculado en sólidos)	4,5 %
	Índice de acidez (en sólidos)	18,6 mg de KOH/g
10	Contenido de sólidos	44,9 %
	Viscosidad	2050 mPas 23 °C.
	pH (al 10 % en agua)	8,0
	Grado de neutralización	105 %
	Tamaño de partícula promedio	105 nm
15	Codisolvente	7,4 % en peso

Ejemplo 3 de acuerdo con la invención

Se dispusieron 220 g de Dowanol® PnB en un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo de agitación, refrigeración y calentamiento y se calentaron a 138 °C. Se añadió gota a gota a esta temperatura en el transcurso de 30 minutos una mezcla 1) de 4 g de di-peróxido de terc-butilo en 4 g de Dowanol® PnB. Inmediatamente después se dosificó en el transcurso de 3,5 horas una mezcla 2) de 298,3 g de metacrilato de i-bornilo, 292,0 g de acrilato de hidroxietilo, 169,8 g de metacrilato de butilo, 126,5 g de estireno, 90,4 g de acrilato de 2-etilhexilo y 12,5 g de viniltrisisopropoxisilano (CoatOSil® 1706), e inmediatamente después se dosificó en el transcurso de 1,5 horas una mezcla 3) de 63,8 g de estireno, 90 g de acrilato de hidroxietilo, 50 g de acrilato de butilo y 28,7 g de ácido metacrílico. En paralelo con la mezcla 2) y 3), se dosificó durante un período de 5 horas una mezcla 4) de 14,5 g de peróxido de di-terc-butilo en 14,5 g de Dowanol®. A continuación se dosificó durante un período de 1 hora una mezcla 5) de 4 g de peróxido de di-terc-butilo en 4 g de Dowanol® PnB. La mezcla se enfrió después a 100 °C y se añadieron 31,2 g de N-N-dimetiletanolamina y 12,5 g de polidimetilsiloxano funcionalizado con grupos hidroxilo del Ejemplo 1. Después de homogeneizar durante 30 minutos, se llevó a cabo la dispersión con 1260 g de agua a 80 °C durante un período de 2 horas. Se obtuvo una dispersión de copolímero que tiene los siguientes datos.

30	Contenido de OH (calculado en sólidos)	4,6 %
	Índice de acidez (sólidos)	20,1 mg de KOH / g
	Contenido de sólidos	40,2 %
	Viscosidad	1800 mPas 23 °C
35	pH (al 10 % en agua)	8,0
	Grado de neutralización	105 %
	Tamaño de partícula promedio	160 nm
	Codisolvente	7,2 % en peso

Ejemplo 4 de acuerdo a la invención

40 Se dispusieron 220 g de Dowanol® PnB en un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo de agitación, refrigeración y calentamiento y se calentaron a 138 °C. Se añadió gota a gota a esta temperatura en el transcurso de 30 minutos una mezcla 1) de 4 g de di-peróxido de terc-butilo en 4 g de Dowanol® PnB. Inmediatamente después se dosificó en el transcurso de 3,5 horas, una mezcla 2) de 298,3 g de metacrilato de i-bornilo, 292,0 g de acrilato de hidroxietilo, 169,8 g de metacrilato de butilo, 126,5 g de estireno, 90,4 g de acrilato de 2-etilhexilo y 12,5 g de viniltrisisopropoxisilano (CoatOSil (R) 1706), e inmediatamente después se dosificó en el transcurso de 1,5 horas una mezcla 3) de 63,8 g de estireno, 90 g de acrilato de hidroxietilo, 50 g de acrilato de butilo y 28,7 g de ácido metacrílico. En paralelo con la mezcla

2) y 3) se dosificó durante un período de 5 horas una mezcla 4) de 14,5 g de peróxido de di-terc-butilo en 14,5 g de Dowanol[®] PnB. A continuación, se dosificó durante un período de 1 hora una mezcla 5) de 4 g de peróxido de di-terc-butilo en 4 g de Dowanol[®] PnB. La mezcla se enfrió después a 100 °C y se añadieron 31,2 g de N-N-dimetiletanolamina y 12,5 g de polidimetilsiloxano funcionalizado con grupos hidroxilo del Ejemplo 1. Después de homogeneizar durante 30 minutos, se llevó a cabo la dispersión con una mezcla de 875 g de Bindzil[®] CC40 y 1575 g de agua a 80 °C durante un período de 2 horas. Se obtuvo una dispersión de copolímero que tiene los siguientes datos:

	Contenido de OH (calculado para sólidos)	3,6 %
	Índice de acidez (sólidos)	24,0 mg de KOH / g
10	Contenido de sólidos	40,4 %
	Viscosidad	1460 mPas 23 °C
	pH (al 10% en agua)	8,7
	Grado de neutralización	105 %
	Tamaño de partícula promedio	145 nm
15	Codisolvente	6,1 % en peso
	Nanopartículas de SiO ₂	8,8 % en peso

Ejemplo 5. uso de barniz transparente

	A	B	C	D*	E*
Ejemplo 2 [partes en peso.]	340,0		340,0		
Ejemplo 3 [partes en peso.]		371,5		371,5	
Ejemplo 4 [partes en peso.]					472,0
Byk [®] 345 [partes en peso.]	2,8	2,8	3,3	3,2	3,2
Byk [®] 325 [partes en peso.]	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
Bindzil [®] CC40 [partes en peso]			105,5	105,5	
Agua [partes en peso.]	70,4	35,6	50,9	12,5	15,9
Desmodur [®] XP 2410 [partes en peso.]	74,6	74,6	74,6	74,6	74,6
Bayhydur [®] XP 2655 [partes en peso]	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3
Propiedades técnicas del barniz					
Nanopartículas de SiO ₂ en resina de barniz [% en peso]	0	0	14,5	14,5	14,5
Brillo (20°)	87	87	81	86	88
Turbidez (60°)	9,5	9,5	45	9,5	9,0
Resistencia al rayado [% de brillo residual]	30	45	65	78	87
* de acuerdo con la invención					

20 **Brillo y nebulosidad (turbidez)**

El brillo se midió según la norma DIN EN ISO 2813. Cuanto mayor sea el valor de medición del brillo, mejor será el brillo. La nebulosidad (turbidez) se mide de acuerdo con la norma DIN EN ISO 13803. Cuanto menor sea el valor de turbidez,

más transparente será el barniz.

Resistencia al rayado

5 El ensayo de la resistencia al rayado de los barnices transparentes preparados se llevó a cabo de conformidad con la norma DIN 55668.

El brillo residual relativo en % reproduce cómo es de alto el grado de brillo [20°] después del rayado de acuerdo con la norma DIN 5668 comparado con el grado de brillo antes de rayado. Cuanto mayor sea este valor, mejor es la resistencia al rayado.

10 Como muestran claramente los ejemplos de 5 A a E, las preparaciones D y E de acuerdo con la invención se distinguen por una resistencia al rayado considerablemente más alta, al tiempo que conservan las buenas propiedades ópticas, en particular, una baja turbidez.

REIVINDICACIONES

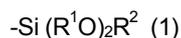
1. Preparaciones acuosas que contienen:

A) Un copolímero modificado con silano a1) y poliorganosiloxanos que contienen grupos hidroxilo a2),

5 B) partículas inorgánicas que dado el caso están modificadas en su superficie que tienen un tamaño medio de partícula (valor medio Z) determinado en dispersión, por medio de dispersión dinámica de luz, de menos de 200 nm y

C) agua

10 2. Preparaciones acuosas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el copolímero modificado con silano a1) contiene grupos de la fórmula general (1)



en la que

R¹ es un resto alquilo C₂ a C₈ y

R² es igual a (R¹O) o un resto alquilo C₁ a C₅,

15 3. Preparaciones acuosas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente a1) es un copolímero formado a partir de:

I) un polímero hidrófobo funcionalizado con grupos hidroxilo que contiene como monómeros constituyentes

la) ésteres de ácido (meta)acrílico que tienen en la parte alcohólica restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

20 Ib) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo, y

IS1) monómeros funcionalizados con silano polimerizables, así como

II) un polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo que contiene como componentes constituyentes

Ila) ésteres de ácido (meta)acrílico que tienen en la parte alcohólica restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

25 I Ib) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo, y

I Ic) monómeros funcionalizados con grupos ácido.

4. Preparaciones acuosas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente a1) es un copolímero formado a partir de

I) un polímero hidrófobo funcionalizado con grupos hidroxilo que contiene como monómeros constituyentes

30 Ia) ésteres de ácido (meta)acrílico que tienen en la parte alcohólica restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

Ib) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo, así como

II) un polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo que contiene como componentes constituyentes

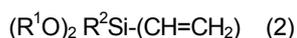
35 Ila) ésteres de ácido (meta)acrílico que tienen en la parte alcohólica restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ y/o compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

I Ib) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo,

I Ic) monómeros funcionalizados con grupos ácido y

IIS1) monómeros funcionalizados con silano polimerizables.

40 5. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 3 y 4, caracterizadas porque los monómeros funcionalizados con silano polimerizables IS1) y IIS1) son compuestos de la fórmula general (2)

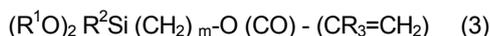


en la que

R¹ es un grupo alquilo C₂ a C₈,

5 R² es igual a (R¹O) o un resto alquilo C₁ a C₅,

y/o compuestos de la fórmula general (3)



en la que

R¹ es un resto alquilo C₂ a C₈,

10 R² es igual a (R¹O) o un resto alquilo C₁ a C₅,

R³ es H o CH₃ y

m es de 1 a 4.

6. Preparaciones acuosas de acuerdo con las reivindicación 3 y 4, caracterizadas porque los monómeros silano-
 15 funcionales polimerizables IS1) y IIS1) se eligen del grupo: viniltrietoxisilano, viniltris-isopropoxisilano, vinil-tris-(2-
 metoxi)silano, vinilmetildietoxisilano, vinilmetildiisopropoxisilano, viniletildietoxisilano, metacrilato de 3-(trietoxisilil)-
 propilo o metacrilato de 3-(tris-isopropoxisilil)-propilo, vinilfenildietoxisilano, vinilfenilmetiletoxosilano o viniltri-t-
 butoxisilano.

7. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente a1) es un copolímero
 formado a partir de

20 I) un polímero hidrófobo funcionalizado con grupos hidroxilo que contiene como monómeros constituyentes

la) ésteres de ácido (meta)acrílico que tienen en la parte alcohólica restos de hidrocarburos C₁-a C₁₈- y/o
 compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

lb) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo y

II) un polímero hidrófilo funcionalizado con grupos hidroxilo que contiene como componentes constituyentes

25 IIa) ésteres de ácido (meta)acrílico que tienen en la parte alcohólica restos de hidrocarburos C₁ a C₁₈ y/o
 compuestos aromáticos de vinilo y/o ésteres de vinilo,

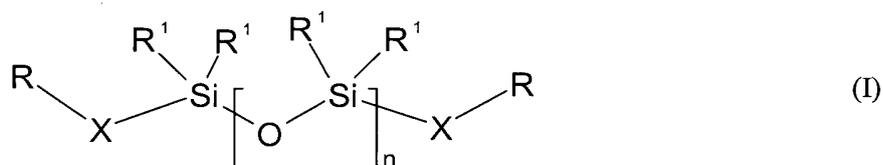
IIb) monómeros funcionalizados con grupos hidroxilo,

IIc) monómeros funcionalizados con grupos ácido y

IIS2) monómeros que además de grupos silano comprenden al menos una función epoxi.

30 8. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizadas porque los monómeros IIS2) se eligen del
 grupo: γ-glicidoxipropiltri-tietoxisilano, γ-glicidoxipropil-tris-isopropoxisilano, γ-glicidoxipropil-dietoxi-metilsilano, β-(3,4-
 epoxiciclohexil)-trietoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)-tris-isopropoxisilano.

9. Preparaciones acuosas según la reivindicación 1, caracterizadas porque los poliorganosiloxanos a2) que contienen
 grupos hidroxilo son compuestos de la fórmula general (I)



35

en la que

X es un grupo alifático, un resto dado el caso ramificado C₁ a C₁₀, o una unidad [-CH₂-O-(CH₂)_r-]Si, en la que r = 1

a 4; preferentemente $r = 3$,

R es un grupo-CH(OH)Y, en el que

Y es un grupo -CH₂-N(R² R³), en el que

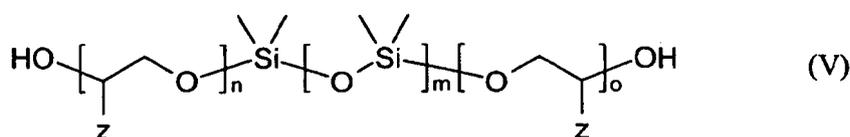
5 R² puede ser H, un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclohexilo, o un resto 2-hidroxi etilo, 2-hidroxi propilo, 3-hidroxi propilo; y

R³ puede ser un resto 2-hidroxi etilo, 2-hidroxi propilo, o 3-hidroxi propilo,

R¹ puede ser igual o diferente, y es hidrógeno o un resto de hidrocarburo C₁ a C₁₀ que que dado el caso contiene heteroátomos; y

10 n es de 1 a 40.

10. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los poliorganosiloxanos a2) que contienen grupos hidroxilo a2) son compuestos de fórmula general (V)



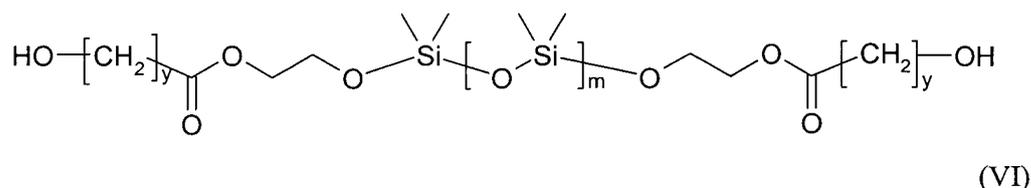
en la que

15 m es 5 a 15,

Z es H o metilo y

n, o es de 1 a 12.

11. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los poliorganosiloxanos que comprenden grupos hidroxilo a2) son compuestos de fórmula general (VI)



20

en la que

m = 5 a 15, y

y puede ser = 2 a 4.

25 12. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente a2) correspondiente a la fórmula general (I) presenta un peso molecular promedio en número de 200 a 3000 g / mol y una funcionalidad media de grupos OH $\geq 1,8$.

13. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente a2) correspondiente a la fórmula general (I) presenta un peso molecular promedio en número de 250 a 2250 g / mol.

30 14. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente B) son partículas elegidas del grupo de óxidos inorgánicos, óxidos mixtos, carburos, boruros y nitruros de elementos de los grupos IIa a IVa y/o elementos de los grupos Ib a VIIIb de la tabla periódica, incluyendo los lantánidos.

15. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente B) son nanopartículas inorgánicas coloidalmente dispersas en disolventes orgánicos (organosoles) o en agua.

16. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente B) son partículas

inorgánicas en forma de sus preparaciones acuosas.

17. Preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente B) son nanopartículas inorgánicas modificadas en su superficie.
- 5 18. Agentes de recubrimiento acuosos que contienen las preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos un agente reticulante D).
19. Agentes de recubrimiento acuosos de dos componentes (2C) que cocontienen preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1 y un poliisocianato.
20. Uso de las preparaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de lacas transparentes.

10