

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 821**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/70 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2010** **E 10712002 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014** **EP 2414419**

54 Título: **Poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas**

30 Prioridad:

31.03.2009 EP 09004630

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

12.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NENNEMANN, ARNO;
PYRLIK, OLIVER y
LAAS, HANS-JOSEF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 821 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas

La presente invención se refiere a nuevos poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas, a un procedimiento para su preparación y a su uso como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano, de forma particular como reticulantes para aglutinantes de pintura o componentes de aglutinantes de pintura solubles o dispersables en agua con grupos que pueden reaccionar frente a grupos isocianato, así como a su uso en agentes de recubrimiento y adhesivos.

A partir del trasfondo de una legislación ambiental cada vez más rigurosa en los últimos años adquirieron importancia los poliisocianatos dispersables en agua para distintos campos de aplicación. Estos son de uso hoy en día de forma particular como componentes reticulantes para pinturas de poliuretano de dos componentes diluibles en agua cualitativamente de alta calidad (pinturas de PUR de 2 componentes) o como aditivos para adhesivos de dispersión acuosos, sirven para la reticulación de dispersiones acuosas en el equipamiento textil o colores de impresión textil sin formaldehído y son adecuados adicionalmente, por ejemplo, también como coadyuvantes para la solidificación en húmedo de papel (véase, por ejemplo, el documento EP-A 0 959 087 y bibliografía ahí citada).

Para la preparación de poliisocianatos dispersables en agua son conocidos una pluralidad de diversos procedimientos, por ejemplo, la reacción de poliisocianatos hidrófobos con polieteralcoholes hidrófilos (véanse, por ejemplo, los documentos EP-B 0 206 059, EP-B 0 540 985 y EP-B 0 959 087), la mezcla y/o reacción de poliuretanos hidrófilos especiales (véanse, por ejemplo, los documentos EP-B 0 486 881 y WO 2005/047357), la reacción con compuestos que presentan grupos iónicos (véase, por ejemplo, el documento WO 01/88006) o mezcla simple de poliisocianatos hidrófobos con emulsionantes interés frente grupos isocianato adecuados (véase, por ejemplo, el documento WO 97/31960).

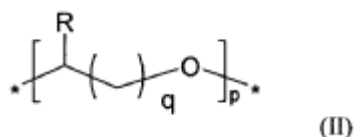
De los documentos DE 10 2006 054289 y EP 07021690.2 se conocen poliisocianatos coloidales, estables, transparentes o translúcidos que contienen nanopartículas, que se obtienen mediante modificación de poliisocianatos con aminoalcoxisilanos o bien aminoalcoxisilanos y polidimetilsiloxanos y adición de nanopartículas. No se describen sin embargo poliisocianatos hidrófilos para el uso en dispersiones acuosas. Para el uso en dispersiones acuosas son ventajosos poliisocianatos hidrófilos para asegurar una buena procesabilidad así como homogeneidad del recubrimiento.

Fue por tanto objetivo de la presente invención proporcionar poliisocianatos hidrófilos en los que se dispersen partículas inorgánicas de tamaño nanométrico. Los poliisocianatos así modificados deberían caracterizarse con contenido en disolvente lo más bajo posible por estabilidad de viscosidad y aglomeración en el almacenamiento y poder incorporarse fácilmente en dispersiones acuosas. De forma ventajosa se tuvo que conseguir a este respecto contenidos en disolvente bajos. Además era el objetivo que a partir de estos poliisocianatos se pudieran preparar recubrimientos sin enturbiamientos en aplicaciones acuosas con propiedades ventajosas con reticulación con poliol o poliamina.

De forma sorprendente se ha encontrado ahora que una reacción parcial de grupos isocianato a poliisocianatos oligoméricos, hidrófilos con alcoxisilanos conduce a dispersiones estables de nanopartículas inorgánicas en distintos poliisocianatos modificados de este modo, pudiendo conseguirse también contenidos en sólidos de 100 % y que estas se puedan usar en aplicaciones acuosas con propiedades ventajosas. De esta forma los poliisocianatos de acuerdo con la invención conducen a mejores propiedades de protección frente a la corrosión y mejores rendimientos en el ensayo de pulverización con sal. Además estos muestran un aumento de la viscosidad relativamente más bajo que en comparación con poliisocianatos modificados con nanopartículas hidrófobos.

Es objetivo de la presente invención por tanto un procedimiento para la preparación de poliisocianatos modificados con nanopartículas, en el que reaccionan

A) poliisocianatos hidrófilos que contienen al menos un emulsionante iónico y/o no iónico con unidades de poliéter de fórmula (II)



en la que

R es hidrógeno o un resto alquilo C1 a C10 y

p es un número entre 1 y 1000, y

q está entre 1 y 3

y/o grupo sulfonato (como SO_3) y/o grupos fosfato o fosfonato (como PO_4 o PO_3) con

B) alcoxisilanos de fórmula (I)



5 en la que

Q es un grupo reactivo frente a isocianato,

X es un grupo hidrolizable,

Y es grupos alquilo iguales o distintos

Z es un grupo alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ y

10 a es un número entero de 1 a 3,

y a continuación

C) se dispersan partículas inorgánicas, dado el caso en forma modificada en superficie, con un tamaño de partícula medio determinado mediante difracción de luz dinámica (valor medio Z) inferior a 200 nm.

15 Son objeto de la invención adicionalmente los poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos así obtenidos así como su uso como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano, de forma particular como componentes reticulantes para aglutinantes de pinturas o componentes de aglutinantes de pinturas solubles o dispersables en agua.

20 Poliisocianatos A) hidrófilos adecuados para la preparación de poliisocianatos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención comprenden poliisocianatos de partida A1) así como al menos un emulsionante iónico y/o no iónico D).

25 Poliisocianatos de partida A1) adecuados para la preparación de poliisocianatos A hidrófilos son poliisocianatos con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aromática y/o aralifáticamente. Estos poliisocianatos se tratan de poliisocianatos de bajo contenido en monómeros, que se obtienen mediante modificación de diisocianatos correspondientes con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona como se describen, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200 und EP-A 0 798 299 o mezclas discrecionales de tales poliisocianatos. "De bajo contenido en monómeros" significa a este respecto un contenido residual de isocianatos de partida monoméricos de menos de 1 % en peso.

30 Preferiblemente se tratan los poliisocianatos de partida A1) de los poliisocianatos citados exclusivamente con grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente, con muy especial preferencia de poliisocianatos con estructura de isocianurato basados en HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano.

35 Para la preparación de poliisocianatos de partida A1) se usan, por ejemplo, discrecionalmente diisocianatos y triisocianatos monoméricos que se obtienen mediante fosgenación o por procedimientos sin fosgeno, como por ejemplo mediante escisión con uretano térmica. Diisocianatos preferidos son aquellos de intervalo de peso molecular de 140 a 400 con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, como por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,6-di-isocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianato-metil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isofocondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano, 2,4'-diisocianatodicyclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonafthalina o mezclas discrecionales de tales diisocianatos.

45 Preferiblemente se tratan los poliisocianatos de partida A1) de poliisocianatos del tipo citado exclusivamente con grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente, que presentan una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,3 a 4,5, un contenido en grupos isocianato de 8,0 a 27,0 % en peso, preferiblemente de 14,0 a 24,0 % en peso y un contenido en diisocianatos monoméricos de menos de 1 % en peso, preferiblemente menos de 0,5 % en peso.

Poliisocianatos A) hidrófilos adecuados para la preparación de poliisocianatos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención contienen además de poliisocianatos de partida A1) al menos un emulsionante D) iónico y/o no iónico.

En esto se trata de sustancias tensioactivas discrecionales que debido a su estructura molecular tienen la capacidad de estabilizar poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos en emulsiones acuosas durante un periodo de tiempo prologado.

- 5 Un tipo de emulsionantes D) no iónicos lo representan, por ejemplo, productos de reacción D1) de poliisocianatos A1) con polieteralcoholes hidrófilos.

10 Polieteralcoholes hidrófilos adecuados son poli(óxido de alquileo)-polieteralcoholes mono- o polihidroxílicos, que presentan en promedio de 5 a 50 unidades de óxido de etileno por molécula, como se obtienen de forma conocida mediante alcoxilación de moléculas de partida adecuadas (véase, por ejemplo, Ullmanns Encyclopädie der
15 technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, editorial Chemie, Weinheim páginas 31 - 38). Tales moléculas de partida pueden ser, por ejemplo, alcoholes mono- o polihidroxílicos discrecionales del intervalo de peso molecular de 32 a 300 como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, hidroximetilciclohexano, 3-metil-3-hidroximetiloxetano, alcohol bencílico, fenol, los cresoles isoméricos, octilfenoles, nonilfenoles y naftoles, alcohol furfurílico, alcohol
20 tetrahidrofurfurílico, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletiliden)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol o 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-isocianurato.

20 Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, de forma particular, óxido de etileno y óxido de propileno, que se pueden usar en secuencia discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación. Polieteralcoholes adecuados son bien poli(óxido de etileno)-polieteralcoholes puros o poli(óxido de etileno)-poliéteres mezclados, cuyas unidades de óxido de alquileo constituyen al menos 70 % en moles, preferiblemente al menos 80 % en moles de unidades de óxido de etileno.

25 Poli(óxido de etileno)-polieteralcoholes preferidos son aquellos que se prepararon con uso de los alcoholes monohidroxílicos citados anteriormente del intervalo de peso molecular de 32 a 150 como moléculas de partida. Polieteralcoholes especialmente preferidos son polietilenglicol-monometileteralcoholes, que presentan en promedio estadístico de 5 a 50, con muy especial preferencia de 5 a 25 unidades de óxido de etileno.

La preparación de tales emulsiones D1) no iónicos se conoce básicamente y se describe en los documentos EP-B 0 206 059 y EP-B 0 540 985.

30 La preparación se puede realizar mediante reacción de componentes poliisocianato A1) con los polieteralcoholes citados bien en una etapa de reacción separada con mezcla subsiguiente con los componentes de poliisocianato A1) en una forma hidrófila que se van a transformar o bien de modo que se mezclen los componentes poliisocianato A1) con una cantidad correspondiente de polieteralcoholes, formándose de forma espontánea una mezcla de poliisocianato hidrófila de acuerdo con la invención, que además del poliisocianato A1) no reaccionado contenga el
35 emulsionante D1) formado in situ a partir del polieteralcohol y una parte del componente A1).

La preparación de este tipo de emulsionantes D1) no iónicos se realiza en general a temperaturas de 40 a 180 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, con mantenimiento de una relación de equivalentes NCO/OH de 2:1 a 400:1, preferiblemente de 4:1 a 140:1.

40 En la variante ya citada de la preparación por separado de emulsiones D1) no iónicos se preparan estos preferiblemente con mantenimiento de una relación de equivalentes NCO/OH de 2:1 a 6:1. En la preparación in situ de emulsionantes D1) se puede llegar a usar evidentemente un exceso mayor de grupos isocianato dentro del amplio intervalo anteriormente citado.

45 La reacción del componente poliisocianato A1) con los polieteralcoholes hidrófilos citados dando emulsionantes D1) no iónicos se puede conducir también según el procedimiento descrito en el documento EP-B 0 959 087, de modo que reaccionan mediante reacción NCO/OH grupos uretano primarios formados al menos proporcionalmente, preferiblemente en al menos 60 % en moles dando grupos alofanato. En este caso se hacen reaccionar reactantes en la relación de equivalentes NCO/OH citada anteriormente a temperaturas de 40 a 180 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, por lo general en presencia de catalizadores adecuados para la aceleración de la reacción de alofanatización indicados en los documentos de patente citados.

50 Un tipo adicional de emulsionantes D) no iónicos adecuados lo representa, por ejemplo, también productos de reacción de diisocianatos monoméricos o mezclas de diisocianatos con los polieteralcoholes hidrófilos mono- o polihidroxílicos citados anteriormente, de forma particular con polietilenglicol-monometileteralcoholes, que presentan en promedio estadístico de 5 a 50, preferiblemente de 5 a 25 unidades de óxido de etileno. La preparación de tales emulsionantes D2) es igualmente conocida y se describe, por ejemplo, en el documento EP-B 0 486 881.

55 Dado el caso pueden hacerse reaccionar los emulsionantes de poliuretano D2) también a continuación de la mezcla de los componentes en las relaciones de cantidad previamente descritas en presencia de catalizadores adecuados con los poliisocianatos A1) con alofanatización. A este respecto se generan igualmente mezclas de poliisocianato

hidrófilos de acuerdo con la invención, que contienen además del poliisocianato A1) no reaccionado un tipo de emulsionante D3) no iónico adicional con estructura de alofanato que se forma in situ a partir del emulsionante D2) y una parte del componente A1). También se conoce la preparación in situ de tales emulsionantes D3) y se describe, por ejemplo, en el documento WO 2005/047357.

- 5 Las mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención pueden contener en lugar de emulsionantes no iónicos descritos a modo de ejemplo también emulsionantes con grupos iónicos, de forma particular aniónicos.

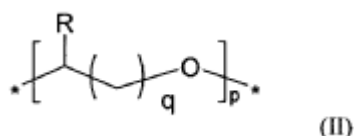
Tales emulsionantes D iónicos representan emulsionantes D4) que contienen grupos sulfonato como los que se obtienen, por ejemplo, según el procedimiento del documento WO 01/88006 mediante reacción de poliisocianatos A1) con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico. Esta reacción tiene lugar por lo general a temperaturas de 40 a 150 °C, preferiblemente de 50 a 130 °C, con mantenimiento de una relación de equivalentes de grupos NCO a grupos amino de 2:1 a 400:1, preferiblemente de 4:1 a 250:1, usándose conjuntamente para la neutralización de los grupos ácido sulfónico aminas terciarias. Aminas de neutralización adecuadas son, por ejemplo, monoaminas terciarias como por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, de dimetilciclohexilamina, diisopropiletilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metilpiperidina, o N-etilpiperidina, diaminas terciarias, como por ejemplo 1,3-bis-(dimetilamino)-propano, 1,4-bis-(dimetilamino)-butano o N,N-dimetilpiperazina, o, pero menos preferiblemente, alcanolaminas, como por ejemplo dimetiletanolamina, metildietanolamina o trietanolamina.

Como ya se describió para los emulsionantes D1) no iónicos, puede realizarse también la preparación de estos emulsionantes D4) iónicos bien en una etapa de reacción a parte con mezcla subsiguiente con los componentes poliisocianato A1) en una forma hidrófila que se van a transformar o bien in situ en estos componentes poliisocianato, formándose directamente una mezcla de poliisocianato hidrófilo de acuerdo con la invención, que contiene además del poliisocianato A1) no reaccionado el emulsionante D4) formado in situ a partir de los ácidos aminosulfónicos, la amina de neutralización y una parte de los componentes A1).

Un tipo adicional de emulsionantes D) adecuados son aquellos que contienen en una molécula al mismo tiempo estructuras iónicas y no iónicas. Estos emulsionantes D5) se tratan, por ejemplo, poliglicoleterfosfatos o -fosfonatos de alquilfenilos o poliglicoleterfosfatos o -fosfonatos de alcoholes grasos neutralizados con aminas terciarias como, por ejemplo, las aminas de neutralización citadas anteriormente como se describen, por ejemplo, en el documento WO 97/31960 para la hidrofiliación de poliisocianatos, o también de poliglicoletersulfatos de alquilfenoles o poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos neutralizados con tales aminas terciarias.

Independientemente del tipo de emulsionante D) y de su preparación se dimensiona en general su cantidad o la cantidad de componentes iónicos y/o no iónicos añadidos a los poliisocianatos A1) en una preparación in situ del emulsionante, de modo que las mezclas de poliisocianato hidrófilo de acuerdo con la invención finalmente obtenidas contengan una cantidad que asegure la dispersabilidad de la mezcla de poliisocianato, preferiblemente de 1 a 50 % en peso, con especial preferencia de 2 a 30 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes A1) y D.

En una forma de realización preferida se usan como poliisocianatos A) modificados hidrófilos aquellos basados en poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos, que presenta un contenido en NCO de 5 a 25 % en peso, y una funcionalidad $NCO \geq 2$, y contienen a este respecto al menos una unidad poliéter de fórmula (II)



en la que

R representa hidrógeno o un resto alquilo C1 a C10, preferiblemente hidrógeno o un resto metilo y

p representa un número entero entre 1 y 1000, preferiblemente de 1 a 300 y

q representa un número entero de 1 a 3

y/o grupos sulfonato (como SO_3) y/o grupos fosfato o fosfonato (como PO_4 o PO_3).

Preferiblemente R = hidrógeno o un grupo metilo y p es igual a 1 a 300.

Preferiblemente las unidades de poliéter de fórmula (II) están unidas por grupos uretano al esqueleto de poliisocianato.

La reacción de poliisocianatos de partida A1) con emulsionantes D) iónicos o no iónicos puede realizarse sin disolventes o dado el caso en un disolvente inerte frente a grupos isocianato adecuado. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de pintura habituales conocidos, como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil- o -etiléter, acetato de 1-metoxipropilo-2, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina diluyente, compuestos aromáticos sustituidos superiores, como por ejemplo los que se encuentran en el mercado con las designaciones nafta disolvente, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), ésteres de ácido carbónico, como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas, como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, pero también disolventes como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y -butiléter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discrecionales de tales disolventes.

Para la aceleración de la reacción se pueden usar conjuntamente en la preparación de poliisocianatos A) dado el caso también los catalizadores conocidos de la química del poliuretano, por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetil-aminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro (III), tri(etilacetato) de aluminio, cloruro de cinc, n-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II), 2-etilcaproato de cinc (II), estearato de cinc (II), naftenato de cinc (II), acetilacetato de cinc (II), n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), laurato de estaño (II), palmitato de estaño (II), óxido de dibutilestaño (IV), dicloruro de dibutilestaño (IV), diacetato de dibutilestaño (IV), dimaleato de dibutilestaño (IV), dilaurato de dibutilestaño (IV), diacetato de dioctilestaño (IV), 2-etil-1-hexanoato de circonio (IV), neodecanoato de circonio (IV), naftenato de circonio (IV), acetilacetato de circonio (IV), 2-etil-1-hexanoato de bismuto, octoato de bismuto, glicolato de molibdeno o mezclas discrecionales de tales catalizadores.

Componentes de partida B) adecuados para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son alcoxisilanos discrecionales de fórmula (I)



en la que Q, Z, X, Y y a tienen el significado anteriormente citado.

Alcoxisilanos preferidos son aquellos de fórmula (I), en la que los grupos X significan un grupo alcoxi o hidroxi, con especial preferencia metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

Preferiblemente Y en la fórmula (I) representa un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, preferiblemente metilo o etilo.

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

Preferiblemente a en la fórmula (I) es 1 ó 2.

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

Grupos amino preferidos se corresponden con la fórmula -NHR¹, en la que R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂ o un grupo arilo C₆-C₂₀ o un resto éster de ácido aspártico de fórmula R²OOC-CH₂-CH(COOR³)-, en la que R², R³ son preferiblemente restos alquilo iguales o diferentes, que pueden estar dado el caso también ramificados, con 1 a 22 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono. Con especial preferencia R², R³ son respectivamente restos metilo o etilo.

Tales ésteres de ácido de ácido aspártico se pueden obtener, como se describe en el documento, de forma conocida mediante adición de alcoxisilanos con funcionalidad amino en ésteres de ácido maleico o de ácido fumárico.

Alcoxisilanos con funcionalidad amino, como se pueden usar como compuestos de fórmula (I) o para la preparación de ésteres de ácido aspártico con funcionalidad alcoxisililo, son por ejemplo 2-aminoetiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano.

Además puede ser como aminoalcoxisilanos 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 así como los alcoxi C₂-C₄-silanos análogos.

Ésteres de ácido maleico o de ácido fumárico adecuados para la preparación de ésteres de ácido aspártico son éster dimetilicos de ácido maleico, éster dietílico de ácido maleico, éster n-butilico de ácido maleico así como los ésteres

fumáricos correspondientes. Son especialmente preferidos éster dimetílico de ácido maleico y éster dietílico de ácido maleico.

Aminosilano preferido para la preparación de éster de ácido aspártico es 3-aminopropiltrimetoxisilano o 3-aminopropiltriethoxisilano.

- 5 La reacción de ésteres de ácido maleico o de ácido fumárico con los aminoalquilalcoxisilanos se realiza dentro de un intervalo de temperaturas de 0 a 100 °C, seleccionándose la relación de cantidades por lo general de modo que los compuestos de partida se usen en relación molar 1:1. La reacción se puede llevar a cabo en masa o también en presencia de disolventes como, por ejemplo, dioxano. El uso conjunto de disolventes es si embargo menos preferido. Evidentemente se pueden hacer reaccionar también mezclas de distintos 3-aminoalquilalcoxisilanos con mezclas de ésteres de ácido fumárico y/o de ácido maleico.

Alcoxisilanos preferidos para la modificación de poliisocianatos son aminosilanos secundarios, del tipo descrito previamente, con especial preferencia ésteres de ácido aspártico del tipo descrito previamente así como di- o monoalcoxisilanos.

Los alcoxisilanos citados previamente se pueden usar individualmente o también en mezclas para la modificación.

- 15 En la modificación la relación de grupos NCO libres del isocianato que se va a modificar a los grupos Q reactivos frente a NCO del alcoxisilano de fórmula (I) es preferiblemente 1:0,01 a 1:0,75, con especial preferencia 1:0,01 a 1:0,4, con muy especial preferencia 1:0,02 a 1:0,2.

- Principalmente es evidentemente también posible modificar proporciones superiores de grupos NCO con los alcoxisilanos citados previamente, pero se debe prestar atención a que la cantidad de grupos NCO libres que se encuentran disponibles para la reticulación sea suficiente para una reticulación satisfactoria.

La reacción se aminosilano y poliisocianato se realiza a 0-100 °C, preferiblemente de 0-50 °C, con especial preferencia de 15-40 °C. Dado el caso se puede controlar una reacción exotérmica con enfriamiento.

- Evidentemente se pueden modificar aún más los grupos NCO libres a continuación de la modificación con silano de poliisocianatos así modificados. Esto puede ser, por ejemplo, un bloqueo parcial o completo de grupos NCO libres con agentes de bloqueo de la química de poliuretano conocidos por el especialista en la técnica (para el bloque de grupos isocianato véanse los documentos DE-A 10226927, EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 o EP-A 0 744 423). Agentes de bloqueo adecuados son, por ejemplo, éster dietílico de ácido malónico, acetato de etilo, acetoxima, butanonoxima, metil-etil-cetoxima, ε-caprolactama, aminas secundarias así como derivados de triazol y pirazol como, por ejemplo, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, diisopropilamina, dicitohexilamina, N-terc-butil-bencilamina, éster ciclopentanon-2-carboximetílico, éster ciclopentanon-2-carboxietílico o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo. Se pueden usar mezclas de poliisocianatos hidrófilos bloqueados correspondientes en combinación con los aglutinantes de pintura acuosos o componentes de aglutinantes de pintura anteriormente citados en el sentido de sistemas de secado al horno de PUR de un componente acuosos.

- 35 En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden añadir principalmente en cualquier momento los disolventes inertes frente a grupos NCO conocidos por el especialista en la técnica. Por ejemplo, estos son disolventes como acetato de butilo, metiletilcetona, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de etilo, tolueno, xileno, nafta disolvente así como sus mezclas.

- 40 Durante o a continuación de la modificación del poliisocianato se incorporan las nanopartículas dado el caso modificadas en la superficie. Esto se puede realizar mediante agitación simple de partículas. Se puede plantear sin embargo también el uso de mayor energía de dispersión como, por ejemplo, por ultrasonidos, dispersión por radiación o agitadores de alta velocidad según el principio de rotor-estator. Se prefiere agitación mecánica simple.

- Las partículas se pueden usar principalmente tanto en forma de polvo como también en forma de suspensiones o dispersiones en disolventes adecuados, preferiblemente inertes frente a isocianatos. Se prefiere el uso de partículas en forma de dispersiones en disolventes orgánicos, debiendo ser el disolvente preferiblemente inerte frente a isocianatos.

- Para soles orgánicos son disolventes adecuados metanol, etanol, i-propanol, acetona, 2-butanona, metil-isobutilcetona, así como los disolventes habituales en la química del poliuretano 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, metil-etilcetona o mezclas discrecionales de tales disolventes.

Disolventes preferidos a este respecto son los disolventes habituales en la química del poliuretano 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.

Disolventes especialmente preferidos son disolventes como acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de etilo, tolueno, xileno, nafta disolvente (mezcla de hidrocarburos) así como sus mezclas. Son adecuados disolventes cetónicos como metiletilcetona como disolventes de proceso, pero no como disolventes para el producto acabado.

- 5 En lo que se refiere al contenido en grupos NCO disponibles posteriormente para la reticulación se ha evidenciado como ventajoso, prescindir de alcoholes como disolvente tanto para las dispersiones de partículas como también como disolventes de proceso durante la modificación del poliisocianato, ya que en esto se observa una degradación comparativamente superior de grupos NCO durante el almacenamiento de los poliisocianatos modificados con nanopartículas preparados a partir de estos. Si se bloquean los poliisocianatos en una etapa adicional, entonces se
10 pueden usar también alcoholes como disolventes.

- En una forma de realización preferida de la invención se usan como partículas en C) óxidos inorgánicos, óxidos mixtos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, carburos, boruros y nitruros de elementos de los grupos principales II a IV y/o elementos de los subgrupos B I a VIII del sistema periódico incluyendo los lantánicos. Partículas especialmente preferidas del componente C) son óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de niobio y óxido de titanio. Son muy especialmente preferidas nanopartículas de óxido de silicio.
15

Las partículas usadas en C) presentan preferiblemente tamaños de partícula medios por dispersión de luz dinámica en dispersión determinadas como valor medio Z de 5 a 100 nm, con especial preferencia de 5 a 50 nm.

Preferiblemente presentan los tamaños definidos al menos 75 %, con especial preferencia al menos 90 %, con muy especial preferencia al menos 95 % de todas las partículas usadas en C).

- 20 Se usan preferiblemente las partículas modificadas en superficie. En caso de deber ser modificadas en superficie las partículas usadas en C), estas reaccionan antes de la incorporación en el poliisocianato modificado, por ejemplo, con silanización. Este procedimiento se conoce de la bibliografía y se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 19846660 o WO 03/44099.

- Adicionalmente se pueden modificar las superficies por adsorción/asociación mediante tensioactivos con grupos de cabeza de efectos modificadores correspondientes dando las superficies de partícula o copolímeros de bloques como se modifican, por ejemplo, en el documento WO 2006/008120 o bien Foerster, S. & Antonietti, M., Advanced Materials, 10, n° 3, (1998) 195.
25

- La modificación de superficie preferida es la silanización con alcoxisilanos y/o clorosilanos. Se trata con muy especial preferencia de silanos que además de los grupos alcoxi portan restos alquilo o aralquilo inertes pero ningún grupo funcional adicional.
30

- Ejemplos de dispersiones de partículas comerciales como las adecuadas para C son Organosilicasol™ (Nissan Chemical America Corporation, EEUU), Nanobyk® 3650 (BYK Chemie, Wesel, Alemania), Hanse XP21/1264 o Hanse XP21/1 184 (Hanse Chemie, Hamburgo, Alemania), HIGHLINK® NanO G (Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania). Soles orgánicos adecuados presentan in contenido en sólidos de 10 a 60 % en peso, preferiblemente de 15 a 50 % en peso.
35

El contenido de partículas usadas en C) (calculado como sólido) referido al sistema total de poliisocianato modificado y partículas es de forma típica de 1 a 70 % en peso, preferiblemente de 5 a 60, con especial preferencia de 5 a 40 % en peso, con muy especial preferencia de 5 a 20 % en peso.

- 40 El contenido en sólidos de PIC que contiene nanopartículas de acuerdo con la invención es de 20 a 100 % en peso, preferiblemente de 60 a 100 % en peso, con especial preferencia de 80 a 100 % en peso. Una forma muy especialmente preferida da de 90 a 100 %.

Si se pretenden contenidos en sólidos de 100 % para poliisocianatos sin disolvente, entonces el contenido de las partículas usadas en C) (calculado como sólido) referido al sistema total de poliisocianato modificado y partículas se encuentra en < 30 % en peso, preferiblemente < 20 % en peso, con muy especial preferencia < 12 % en peso.

- 45 Las mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención representan productos transparentes de la composición citada previamente, que pueden presentarse dado el caso también en disolventes como, por ejemplo, los disolventes habituales citados anteriormente, de forma disuelta. Estas pueden transformarse por lo general fácilmente sin uso de grandes esfuerzos de cizalla mediante agitación simple en agua en dispersiones estables a la sedimentación.

- 50 La dispersabilidad sobresaliente representa de forma particular para el uso de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención en pinturas de PUR de 2 componentes acuosas una ventaja, ya que de esta forma se pueden obtener recubrimientos de alta reticulación, que se caracterizan adicionalmente por mejores propiedades condicionadas por las nanopartículas inorgánicas. Las películas de pintura obtenidas con uso de mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención se caracterizan por
55 una gran dureza y elasticidad, una extraordinaria resistencia a climatología y productos químicos así como un gran

brillo. De forma particular la resistencia al rayado en pinturas transparentes, así como de forma sorprendente la resistencia anticorrosión en imprimaciones y pinturas protectoras de una capa, son por los poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención mejores en comparación con los poliisocianatos hidrófilos conocidos hasta ahora.

5 Dado el caso se pueden añadir a las mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención antes del emulsionamiento también otros poliisocianatos no hidrofílicos, de forma particular poliisocianatos para pintura del tipo citado anteriormente en A1), seleccionándose las relaciones de cantidad preferiblemente de modo que las mezclas de poliisocianatos resultantes constituyan igualmente mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención, ya que estas se componen por lo general de mezclas de

(i) mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención y

(ii) poliisocianatos no modificados del tipo citado a modo de ejemplo.

En tales mezclas las mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención asumen la función de un emulsionante para la proporción mezclada posteriormente de poliisocianatos no hidrófilos.

Las mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención representan materiales de partida de gran calidad para la producción de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Un objeto adicional de la invención son los poliisocianatos modificados con nanopartículas que se obtienen de acuerdo con la invención así como sistemas de poliuretano que los contienen. Son por tanto objeto de la invención también agentes de recubrimiento que contiene las mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención.

En estos agentes de recubrimiento se usan las mezclas de poliisocianatos hidrófilos preferiblemente en forma de emulsiones acuosas, que se pueden aplicar para la reacción en combinación con compuestos polihidroxílicos dispersados en agua en forma no bloqueada en el sentido de sistemas de dos componentes acuosos, en forma bloqueada con agentes de bloqueo o anteriormente citada en el sentido de sistemas de un componente acuoso.

Se usan con especial preferencia las mezclas de poliisocianatos hidrófilos de acuerdo con la invención como reticulantes para los aglutinantes de pintura o componentes de aglutinantes de pintura disueltos o dispersados en agua con grupos que pueden reaccionar frente a grupos isocianato, de forma particular grupos hidroxilo alcohólicos, en la generación de recubrimientos con uso de agentes de recubrimiento acuosos basados en aglutinantes o componentes aglutinantes de este tipo. La unificación del reticulante, dado el caso en forma emulsionada, con los aglutinantes o componentes aglutinantes, puede realizarse a este respecto mediante agitación simple antes del procesamiento del agente de recubrimiento según procedimientos discrecionales, mediante uso de coadyuvantes mecánicos conocidos por el especialista en la técnica o también con uso de pistolas de pulverización de dos componentes.

Principalmente son adecuados como reactantes para las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención todos los aglutinantes disueltos o dispersados en agua que presentan grupos reactivos frente a isocianatos.

A este respecto son de citar como aglutinantes de pintura o componentes de aglutinantes de pintura, a modo de ejemplo: poliacrilatos que presentan grupos hidroxilo disueltos o dispersados en agua, de forma particular aquellos de intervalo de peso molecular de 1000 a 10000 g/mol, que sintetizan con poliisocianatos orgánicos como reticulantes aglutinantes de dos componentes de gran calidad o resinas de poliéster que presentan grupos hidroxilo dispersados en agua, dado el caso modificadas con uretano, del tipo conocido de la química de poliéster y de resinas alquídicas. A los aglutinantes pertenecen, por ejemplo, también poliuretanos o poliureas dispersados en agua, que debido a los átomos de hidrógeno activos presentes en los grupos uretano o urea son reticulables con poliisocianatos.

En el uso de acuerdo con la invención como componentes reticulantes para aglutinantes de pintura acuosos se usan las mezclas de poliisocianatos hidrófilos de acuerdo con la invención en general en cantidades tales que corresponden a una relación de equivalentes de grupos NCO a grupos que reaccionan frente a grupos NCO, de forma particular grupos hidroxilo alcohólicos de 0,5:1 a 2:1.

50 Dado el caso se pueden añadir a las mezclas de poliisocianato hidrófilas de acuerdo con la invención en cantidades subordinadas también aglutinantes de pintura acuosos no funcionales para la consecución de propiedades especiales, por ejemplo como aditivo para la mejora de la adherencia.

Como sustratos para los recubrimientos acuosos formulados con ayuda de mezclas de poliisocianatos hidrófilos de acuerdo con la invención se tienen en cuenta sustratos discrecionales, como por ejemplo metal, madera, vidrio,

piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, textiles, cuero y papel, que se pueden proveer antes del recubrimiento dado el caso también con imprimaciones habituales.

5 En general los agentes de recubrimiento acuosos formulados con los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, a los que se pueden añadir dado el caso coadyuvantes y aditivos usuales en el sector de las pinturas como, por ejemplo, coadyuvantes de nivelación, pigmentos de color, cargas, agentes de mateado, pigmentos inorgánicos u orgánicos, agentes fotoprotectores, aditivos para pintura como dispersantes, agentes de fluencia, espesantes, antiespumantes y otros coadyuvantes, adhesivos, fungicidas, bactericidas, estabilizadores o inhibidores y catalizadores o emulsionantes, poseen ya en el secado a temperatura ambiente buenas propiedades de pintura.

10 Como coadyuvantes y aditivos se pueden usar disolventes 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 o mezclas discrecionales de tales disolventes. Son disolventes preferidos acetato de butilo, acetato de 2-etilo y alcohol diacetónico.

Evidentemente se pueden secar también en condiciones forzadas a temperatura elevada o bien en horno a temperaturas hasta 260 °C.

15 Además del uso preferido como componentes reticulantes para pinturas de PUR de 2 componentes acuosas, las mezclas de poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención así como los sistemas de poliuretano basados en estas son adecuados en general para la producción de adhesivos de poliuretano, pinturas de poliuretano y recubrimientos de poliuretano así como sobre todo como reticulantes para adhesivos de dispersión acuosos, recubrimientos de cuero y textiles o pastas de impresión en textiles, como
20 coadyuvantes de papel sin AOX o también como aditivos para materiales minerales, por ejemplo, masas de hormigón o mortero.

La aplicación del sistema de poliuretano de acuerdo con la invención sobre sustratos se realiza según los procedimientos de aplicación habituales en la tecnología de recubrimientos como, por ejemplo, pulverización, inundación, inmersión, proyección o rasquetado.

25 Ejemplos:

En tanto no se indique otra cosa los datos de porcentajes se entienden como porcentaje en peso.

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

La determinación de la viscosidad se realizó mediante viscosímetro de rotación "RotoVisco 1" de la compañía Haake, Alemania según norma DIN EN ISO 3219/A.3.

30 La determinación del índice de ácido se realizó según norma DIN EN ISO 2114.

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

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

La determinación del contenido en monómero residual se realizó según norma DEM EN ISO 10 283

Butoxilo: abreviatura de acetato de 3-metoxi-n-butilacetato

35 Organosilicasol™ MEK-ST: sílice coloidal dispersada en metiletilcetona, tamaño de partícula 10-15 nm, 30 % en peso de SiO₂, < 0,5 % en peso de H₂O, viscosidad < 5 mPa s, Nissan Chemical America Corporation, EEUU.

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

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

Borchigel® PW 25, agente espesante, compañía OMG Borchers GmbH, Alemania.

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

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

Borchigen® SN 95: aditivo de humectación y dispersión, compañía OMG Borchers GmbH, Alemania.

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

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

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

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

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

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

Determinación del tamaño de partícula

- 15 Los tamaños de partícula se determinaron mediante dispersión de luz dinámica con un analizador de tamaño de partícula HPPS (compañía Malvern, Worcestershire, RU). La evaluación se realizó mediante el software Dispersion Technology 4,10. Para evitar la dispersión múltiple se preparó una dispersión de alta dilución de nanopartículas. Se añadió una gota de una dispersión de nanopartículas diluida (aproximadamente de 0,1 a 10 %) en una cubeta que contiene aproximadamente 2 ml del mismo disolvente que la dispersión, se agitó y se midió en el analizador HPPS de 20 a 25 °C. Como es conocido en general por el especialista en la técnica se introdujeron previamente los parámetros relevantes del medio de dispersión – temperatura, viscosidad e índice de refracción – en el software. En caso de disolvente orgánico se usó una cubeta de vidrio. Como resultado se obtuvo una curva de intensidad o volumen frente a diámetro de partícula así como el valor medio Z para el diámetro de partícula. Se debió prestar atención a que el índice de polidispersión fuese < 0,5.

Dureza al péndulo (König) según norma DIN EN ISO 1522 “ensayo de dureza al péndulo”

- 25 **Resistencia al rayado usando un equipo de laboratorio para el lavado (rayado en húmedo)** según norma DIN EN ISO 20566 “Sistemas de recubrimiento – ensayo de resistencia al rayado de un sistema de recubrimiento usando un equipo de laboratorio para el lavado”

Medida de niebla de brillo según norma DIN EN ISO 13803 “Determinación del velo especular de recubrimientos (niebla de brillo) a 20°” y norma DIN EN ISO 2813 “Determinación del valor de reflectómetro de recubrimientos”

- 30 **Determinación de la Resistencia a disolventes**

- Con este ensayo se comprobó la capacidad de resistencia de una película de pintura endurecida frente a distintos disolventes. Para ello se puede incorporar el disolvente durante un tiempo determinado sobre la superficie de pintura. A continuación se valora visualmente y mediante contacto con la mano si y qué cambios aparecen sobre la superficie de ensayo. La película de pintura se encuentra por lo general sobre una placa de vidrio, son igualmente posibles otros sustratos. El soporte de vidrio para reactivo con los disolventes xileno, acetato de 1-metoxipropilo-2, acetato de etilo y acetona (véase a continuación) se dispone sobre la superficie de pintura, de modo que las aperturas de los vidrios de reactivo con las bolitas de algodón descansen sobre la película. Es importante la humectación que se genera de este modo de la superficie de pintura con el disolvente. Tras el tiempo de acción fijado del disolvente de 1 minuto y 5 minutos se retira los separadores de vidrio del reactivo de la superficie de pintura. A continuación se retiran los restos de disolvente inmediatamente mediante un papel absorbente o tejido textil. Se inspecciona inmediatamente visualmente la superficie de ensayo con rayado cauteloso con la uña del dedo en busca de alteraciones. Se diferencian los siguientes niveles:

0 = sin alteración

1 = indicio de alteración, por ejemplo, solo alteración visible a ojo

- 45 2 = pequeña alteración, por ejemplo se puede comprobar indicio de reblandecimiento con la uña del dedo

3 = alteración reseñable, por ejemplo se puede comprobar fuerte reblandecimiento con la uña del dedo

4 = fuerte alteración, por ejemplo, con la uña del dedo hasta el sustrato

5 = destrucción, por ejemplo destrucción de la superficie de pintura sin acción externa

- 50 Los niveles de evaluación encontrados para los disolventes anteriormente indicados se documentan en la siguiente secuencia:

Ejemplo 0000 (sin alteración)

Ejemplo 0001 (alteración visible solo en acetona)

A este respecto la secuencia de números describe la secuencia de disolvente ensayado (xileno, acetato de metoxipropilo, acetato de etilo, acetona).

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

- 5 El rayado se lleva a cabo con un martillo (peso: 800 g sin mango), en su parte plana se sujeta un lana de acero 00. Se coloca a tal fin el martillo cuidadosamente en ángulo recto sobre la superficie recubierta y se conduce sin torcer y sin fuerza corporal adicional se deja caer en la trayectoria sobre el recubrimiento. Se llevan a cabo 10 intentos por duplicado. Tras la carga con el medio de rayado se limpia la superficie de ensayo con un paño blando y a continuación se mide el brillo según norma DIN EN ISO 2813 transversalmente a la dirección de rayado. Se pueden
10 medir solo zonas homogéneas. Son usuales datos para el rayado en % de retención o pérdida de brillo respecto al brillo de partida.

Ensayo de agua de condensación según norma DIN EN ISO 6270/2 CH, "*Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity*".

- 15 **Ensayo de niebla salina** según norma DIN EN ISO 9227 NSS: "*Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests*".

Evaluación de las mondas respectivamente según norma DIN EN ISO 4628. "*Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance*".

- 20 **Exposición a climatología (CAM 180): exposición acelerada a radiación** según norma SAE J2527 CAM 180, "*Performance Based Standard for Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Xenon-Are Apparatus*".

Poliisocianato de partida A)-1 que contiene tipo de emulsionante D4):

- 25 Se agita conjuntamente una mezcla de 400 g (2,07 val) de un poliisocianato que contiene grupos isocianurato basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido en NCO de 21,7 %, de una funcionalidad NCO media de 3,5 (según GPC), un contenido en HDI monomérico de 0,1 % y una viscosidad de 3000 mPas (23 °C) y 600 g (3,36 val) de un poliisocianato que contiene grupos iminoxadiazina basado en HDI con un contenido en NCO de 23,5 %, de una funcionalidad NCO media de 3,1 (según GPC), un contenido en HDI monomérico de 0,2 % y una viscosidad de 700 mPas (23 °C) con 30 g (0,14 val) de ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (CAPS) y 18 g (0,14 mol) de dimetilciclohexilamina en nitrógeno seco durante 10 horas a 80 °C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se
30 presenta una mezcla de poliisocianato transparente, prácticamente incolora con los siguientes datos característicos:

- | | |
|-----------------------|-----------|
| Contenido en sólidos: | 100 % |
| Contenido en NCO: | 21,2 % |
| Funcionalidad NCO: | 3,2 |
| Viscosidad (23 °C): | 3500 mPas |
| 35 Índice de color: | 60 APHA |

Poliisocianato de partida A)-2 que contiene tipo de emulsionante D1):

- 40 Se disponen 870 g (4,50 val) del poliisocianato basado en HDI que contiene grupos isocianurato descrito en la preparación del poliisocianato de partida A)-1 a 100 °C en nitrógeno seco y agitación, se adiciona en el periodo de 30 min 130 g (0,37 val) de un poli(óxido de etileno)-poliéter monofuncional iniciado en metanol de un peso molecular medio de 350 y se agita de nuevo a esta temperatura, hasta que el contenido en NCO de la mezcla haya caído después de aproximadamente 2 h a un valor de 17,4 %. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se presenta una mezcla de poliisocianato transparente incolora con los siguientes datos característicos:

- | | |
|-----------------------|-----------|
| Contenido en sólidos: | 100 % |
| Contenido en NCO: | 17,4 % |
| 45 Funcionalidad NCO: | 3,2 |
| Viscosidad (23 °C): | 2800 mPas |
| Índice de color: | 40 APHA |

Poliisocianato de partida A)-3 que contiene emulsionante tipo D3):

Se disponen 910 g (4,70 val) del poliisocianato basado en HDI que contiene grupos isocianurato descrito en la preparación del poliisocianato de partida A)-1 a 100° en nitrógeno seco y agitación, se adiciona en el periodo de 30 min 90 g (0,18 val) de un poli(óxido de etileno)-poliéter monofuncional iniciado en metanol de un peso molecular medio de 500 y a continuación se agita de nuevo a esta temperatura, hasta que el contenido en NCO de la mezcla haya caído después de aproximadamente 2 h a un valor correspondiente a la uretanización completa de 18,7 %. A continuación se añade 0,01 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II) como catalizador de alofanatización. A este respecto aumenta la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción que se libera hasta 106 °C. Tras reducción de la exotermia, aproximadamente 30 min después del aporte de catalizador, se interrumpe la reacción mediante adición de 0,01 g de cloruro de benzoílo y se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Se presenta una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora con los siguientes datos característicos:

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

Poliisocianato de partida A)-4 que contiene tipo de emulsionante D3):

Después del procedimiento descrito para poliisocianato de partida A)-3 reaccionan 860 g (4,44 val) del poliisocianato que contiene grupos isocianurato ahí descrito y 140 g (0,28 val) del poli(óxido de etileno)-poliéter ahí descrito en presencia de 0,01 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II) como catalizador de alofanatización dando una mezcla de poliisocianato transparente incolora con las siguientes características:

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

Poliisocianato de partida A)-5 que contiene tipo de emulsionante D4):

Después del procedimiento descrito para poliisocianato de partida A)-1 reaccionan 980 g (5,06 val) del poliisocianato que contiene grupos isocianurato ahí descrito, 20 g (0,09 val) de CAPS, 11 g (0,09 mol) de dimetilciclohexilamina dando una mezcla de poliisocianato transparente incolora con las siguientes características:

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

Poliisocianato de partida A)-6 que contiene tipo de emulsionante D5):

Se agita 890 g (4,60 val) del poliisocianato basado en HDI que contiene grupos isocianurato descrito en la preparación del poliisocianato de partida A)-1 durante 12 horas a 80 °C con 110 de una mezcla emulsionante, constituida por 97 g de un fosfato de alcohol tridecílico etoxilado (Rhodafac® RS-710, compañía Rhodia) y 13 g de dimetilciclohexilamina como amina de neutralización. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se presenta una mezcla de poliisocianato transparente incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido en sólidos:	100 %
Contenido en NCO:	19,3 %
Funcionalidad NCO:	3,5

Viscosidad (23 °C): 3000 mPas

Índice de color: 30 APHA

Poliisocianato de partida A1-1

5 Poliisocianato que contiene grupos isocianurato basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido en NCO de $23 \pm 0,5$ %, un contenido en 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

10 Poliisocianato que contiene grupos iminooxadiazindiona basado en HDI con un contenido en NCO de $23,5 \pm 0,5$ %, de un contenido en HDI monomérico de $< 0,3$ %, un índice de color < 40 y una viscosidad de 700 ± 100 mPas (23 °C)

Ejemplos:

Ejemplo 1

15 Se preparó éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspártico, en correspondencia con las indicaciones 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

20 En un equipo de agitación convencional se dispusieron 1287,5 g de poliisocianato de partida A)-1 en 700 g dimetil-etilcetona a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con agitación a temperatura ambiente 112,5 g (0,05 val) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 700 g de metiletilcetona, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

Se mezclaron 1279,5 g de poliisocianato modificado con alcoxisilano de este modo con 220,5 g de MEK-ST Nissan Organosol y se ajustó en el evaporador rotativo a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) a un contenido en sólidos de 100 %.

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

Ejemplo 3

30 En un equipo de agitación convencional se dispusieron 1106,6 g de poliisocianato de partida A)-1 a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h a temperatura ambiente 193,4 g (0,1 val) del alcoxisilano del ejemplo 1, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

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

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

Ejemplo 4

40 En un equipo de agitación convencional se dispusieron 466,1 g de poliisocianato de partida A)-2 en 250 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con agitación a temperatura ambiente 33,9 g (0,05 val) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 250 g de metiletilcetona, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

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

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

Ejemplo 5

En un equipo de agitación convencional se dispusieron 465,0 g de poliisocianato de partida A)-3 en 250 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con

agitación a temperatura ambiente 34,99 g (0,05 val) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 250 g de metiletilcetona, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

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

- 5 Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con la siguientes características: contenido en sólidos 100 % en peso, contenido en NCO 13,5 %, viscosidad 17.100 mPas (23 °C), tamaño de partícula 46,7 nm, 10 % de contenido en SiO₂.

Ejemplo 6

- 10 En un equipo de agitación convencional se dispusieron 468,3 g de poliisocianato de partida A)-4 en 250 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con agitación a temperatura ambiente 31,7 g (0,05 val) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 250 g de metiletilcetona hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto en 40 °C como máximo.

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

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

Ejemplo 7

- 20 En un equipo de agitación convencional se dispusieron 472,7 g de poliisocianato de partida A)-5 en 250 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con agitación a temperatura ambiente 27,3 g (0,05 val) de Dynasilan 1189 en 250 g de metiletilcetona, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

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

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

Ejemplo 8

- 30 En un equipo de agitación convencional se dispusieron 467,3 g de poliisocianato de partida A)-6 en 350 g de acetato de butilo a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con agitación a temperatura ambiente 32,7 g (0,05 val) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 150 g de acetato de butilo, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

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

- 35 Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con la siguientes características: contenido en sólidos 100 % en peso, contenido en NCO 13,16 %, viscosidad 7400 mPas (23 °C), tamaño de partícula 21,4 nm, 10 % de contenido en SiO₂.

Ejemplo 9

- 40 En un equipo de agitación convencional se dispusieron 466,1 g de poliisocianato de partida A)-2 en 250 g de acetato de metoxipropilo a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con agitación a temperatura ambiente 33,9 g (0,05 val) del alcoxisilano del ejemplo 1 en 250 g de acetato de metoxipropilo, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

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

- 50 Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con la siguientes características: contenido en sólidos 69,1 % en peso, contenido en NCO 7,23 %, viscosidad 162 mPas (23 °C), tamaño de partícula 29,2 nm, 26 % de contenido en SiO₂ en partículas sólidas.

Ejemplo 10 (comparativo)

En un equipo 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 conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con agitación a temperatura ambiente 102,5 g (0,2 val) de Dynasilan 1189 en 250 g de acetato de butilo, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

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

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con la siguientes características: contenido en sólidos 100 % en peso, contenido en NCO 12,3 %, viscosidad 8100 mPas (23 °C), tamaño de partícula 32,8 nm, 10 % de contenido en SiO₂ en partículas sólidas.

Ejemplo 11 (comparativo)

En un equipo de agitación convencional se dispusieron 883,6 g de poliisocianato de partida A1-2 en 500 g de metiletilcetona a temperatura ambiente y se conduce nitrógeno con 2 l/h. Luego se gotearon en el periodo de 2 h con agitación a temperatura ambiente 116,4 g (0,1 val) de Dynasilan 1189 en 500 g de metiletilcetona, hasta que se alcanzase el contenido de NCO teórico. La temperatura se mantuvo mientras tanto como máximo a 40 °C.

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

Se obtuvo un poliisocianato líquido transparente con la siguientes características: contenido en sólidos 100 % en peso, contenido en NCO 15,9 %, viscosidad 3250 mPas (23 °C), tamaño de partícula 40,2 nm, 10 % de contenido en SiO₂ en partículas sólidas.

Ejemplo 12 Formulación de pintura transparente

	1	2	3	4	5	6
Poliol de tipo Bayhydrol	XP	XP	XP	XP	XP	XP
	2645	2645	2670	2670	2695	2695
% FK	43	43	45	45	41	41
% OH	4,5	4,5	3,9	3,9	5,00	5,00
Poliisocianato	A)-5	Ej. 7	A)-5	Ej. 7	A)-5	Ej. 7
% FK	100	100	100	100	100	100
% NCO	20,6	16,14	20,6	16,14	20,6	16,14
% Proporción SiO ₂ en 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 (Lff. 50 %)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Borchigel PW 25 (Lff. 25 %)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Baysol 3468 (disuelto al 10 % 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

(continuación)

H2O desmin. en DIN 6 40 segundos	10,1	10,0	10,0	8,1	10,8	9,3
Componente total 1	106,1	116,9	118,5	106,2	117,6	104,6
Componente 2						
Ej. 7 (80 % en acetato de 3-metoxi-n-butilo)		55,5		46,0		52,0
Ej. A)-5 (80 % en acetato de 3-metoxi-n-butilo)	38,7		40,1		46,1	
Componente totales 1+2	144,7	172,4	158,6	152,2	163,7	156,5
H2O desmin. en vol. pul.	33,0	45,4	33,5	30,3	37,3	35,9
Viscosidad DIN 4 (aprox. 24 s)	24,0	23,0	22,0	152,2	25,0	22,0
Partículas sólidas en %	41,1	41,9	42,5	30,0	40,6	42,4
Nanopartículas en partículas sólidas (%)	0,0	4,9	0,0	26,0	0,0	5,1

Ejemplos comparativos 12,1, 12,3, 12,5; ejemplos de acuerdo con la invención 12,2, 12,4, 12,6

5 Se dispuso respectivamente la mezcla de polioliol, Se pesaron aditivos y agente fotoprotector y se mezclaron bien con agitación. A continuación se ajustó con agua desmineralizada a la viscosidad de derrame de 40 s (recipiente DIN 6). Después de un tiempo de agitación de un día (para desaireación) se añadieron la mezcla de poliisocianato / disolvente, se agitó bien de nuevo y se ajustó con agua desmin. a la viscosidad de pulverización de 25 s (recipiente DIN 4).

10 Se aplicó luego la pintura con una pistola pulverizadora Sata Digital RP 2 (boquilla de 1,4 mm) en 1,5 pasos cruzados sobre el sustrato preparado. Después de un tiempo de aireación de 30 min. se secó la pintura a 600 °C durante 30 minutos. La densidad de capa seca fue respectivamente aprox. 50-60 µm.

Ejemplo 13 Ensayo de tecnología de pinturas para pinturas transparentes del ejemplo 12

	1	2	3	4	5	6
Poliol	XP	XP	XP	XP	XP	XP
	2645	2645	2670	2670	2695	2695
Poliisocianato	A)-5	Ej. 7	A)-5	Ej. 7	A)-5	Ej. 7
% Proporción de SiO ₂ en 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
Densidad 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
Niebla de brillo	12,7	8,9	8,0	6,1	29,5	21,6
Ensayo de martillo / lana de acero resistencia al rayado						

(continuación)

Brillo residual tras carga	37,8	45,3	47,4	52,5	47,5	53,0
Brillo residual tras reflujo (2 h 60 °C)	75,4	80,3	77,6	79,3	72,1	81,5
Brillo residual rel. tras carga [%]	43,6	52,1	54,7	60,3	57,3	62,3
Brillo residual rel. tras reflujo (2 h 60 °C) [%]	87,1	92,4	89,6	91,1	87,0	95,8
Dureza al péndulo R.T. en s						
2 h R.T.	30	24	25	18	27	21
1 h. R.T.	175	175	115	78	146	125
7 h R.T.	184	184	110	73	128	113
Resistencia al rayado Amtec Kistler						
Brillo residual tras 10 ciclos	64,5	72,0	61,8	62,8	60,2	67,4
Brillo residual tras reflujo (2 h 60 °C)	77,5	81,1	72,5	77,0	69,2	75,7
Brillo residual rel. tras carga [%]	74,5	82,9	71,4	72,2	72,6	79,2
Brillo residual rel. tras reflujo (2 h 60 °C) [%]	89,5	93,3	83,7	88,5	83,5	89,0
Nota de resistencia a productos químicos después de 2 h/1 d/7 d						
Agua (1 h de acción)	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 / 1
MPA	4 / 2 / 1	4 / 2 / 0,5	4 / 1 / 1	4 / 1,5 / 0,5	3,5 / 1,5 / 0	3 / 2 / 1
Gasolina súper	4 / 2 / 0,5	4 / 2 / 1	3 / 1,5 / 1	3 / 1,5 / 0,5	3,5 / 2 / 0,5	2,5 / 2 / 0
Valoración visual tras pintado	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	Estructura lei.	Estructura lei.
Valoración visual tras secado	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	Estructura lei.	Estructura lei.
Nota de resistencia a productos químicos: 0 - bien, 5 - mal						

Ejemplos comparativos 13,1, 13,3, 13,5; ejemplos de acuerdo con la invención 13,2, 13,4, 13,6

Se obtiene en todos los casos películas sin brillo de niebla o de bajo brillo de niebla con óptica de película sobresaliente y altos grados de brillo. Las pinturas transparentes que contienen poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas se procesan sin dificultad, las nanopartículas apenas tienen efecto negativo en la óptica de película y brillo.

Los resultados de rayado en seco así como en húmedo de las pinturas transparentes modificadas con nanopartículas de esta forma (medido como retención de brillo relativo según carga, véase anteriormente) se encuentran en aproximadamente 5 a 15 % por encima de la variante no modificada respectiva. Igualmente se mejoran las valoraciones para la resistencia a productos químicos.

Ejemplo 14 Formulaciones de pintura, pintura protectora de una capa blanca

ES 2 524 821 T3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Poliol de tipo Bayhydrol	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP	XP
	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470	2470
% FK	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
% OH	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Poliisocianato	A)-1	Ej. 2	A)-2	Ej. 4	A)-3	Ej. 5	A)-4	Ej. 6	A)-5	Ej. 7
% FK	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
% NCO	21,5	15,36	17,4	13,25	18,2	23	16,2	12,34	20,6	16,14
% Proporción SiO2 en PIC	0	10,0	0	10,0	0	10,0	0	10,0	0	10,0
NCO:OH	1,5	1,5	1,5	1,5	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	256,1	223,2	287,7	255,6
Surfynol 104 BC (Lff. 50 %)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Borchigel PW 25 (Lff. 25 % PG/H2O)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Baysole 200 LA (10 % en BG)	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Borchigen SN 95 Lff. (25 % H2O)	41,9	41,9	41,9	41,9	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	174,4	174,4	174,4	174,4
H2O dest. en D1N 6 = 20 s	15,0	20,7	11,0	14,7	11,4	20,1	10,0	10,1	14,7	14,7
Componente total 1	532,3	499,5	504,9	475,6	510,7	542,8	495,3	462,5	528,6	499,5
Componente 2										
A)-1 (80 % en butoxilo)	110,5									
Ej. 2 (80 % en butoxilo)		132,1								
A)-2 (80 % en butoxilo)			123,7							
Ej. 4 (80 % en butoxilo)				142,2						
A)-3 (80 % en butoxilo)					120,6					
Ej. 5 (80 % en butoxilo)						105,2				
A)-4 (80 % en butoxilo)							128,5			
Ej. 6 (80 % en butoxilo)								147,0		
A)-5 (80 % en butoxilo)									112,4	
Ej. 7 (80 % en butoxilo)										128,8
Dynasilan Glymo	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Tinuvín 292	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2

(continuación)

Comp. Total 1 + 2	649,4	638,2	635,2	624,4	637,9	654,6	630,4	616,1	647,6	634,9
H2O desmin. visc. en MV	20,0	22,3	28,2	28,3	26,3	20,4	29,3	30,5	20,3	21,5
Viscosidad para pulverización DIN4 en s	25,0	25,0	24,0	25,0	23,0	25,0	24,0	23,0	22,0	24,0
Partículas sólidas en %	58,7	59,2	57,0	58,4	57,4	57,7	57,2	58,6	58,7	59,7
Proporción de tamaño nano en partículas sólidas (%)	0,0	2,4	0,0	2,6	0,0	1,9	0,0	2,7	0,0	2,3
Butoxilo: acetato de 3-metoxi-n-butilo										

Ejemplos comparativos 14.1, 14.3, 14.5, 14.7, 14.9; ejemplos de acuerdo con la invención 14.2, 14.4, 14.6, 14.8, 14.10

- 5 Se dispuso respectivamente la mezcla de poliol, se pesaron aditivos y pigmento y se mezcló bien con agitación. El molido subsiguiente del pigmento se puede realizar en un molino de polvo o mediante un equipo Skandex, tiempo de molienda 30 a 60 min. A continuación se ajustó con agua desmineralizada hasta la viscosidad de derrame de 20 s (recipiente DIN 6). Después de un tiempo de agitación de un día (para desaireación) se añadieron la mezcla de poliisocianato / disolvente, se agitó de nuevo y se ajustó con agua desmin. a la viscosidad de pulverización de 25 s (recipiente DIN 4).
- 10 Se aplicó luego la pintura con una pistola pulverizadora Sata Digital RP 2 (boquilla de 1,4 mm) en 1,5 pasos cruzados sobre el sustrato preparado. Después de un tiempo de aireación de 30 min. se secó la pintura a 600 °C durante 30 minutos. La densidad de capa seca fue respectivamente aprox. 50 µm. Los ensayos técnicos en la pintura se realizaron después de 7 días, los ensayos de protección frente a la corrosión después de almacenamiento 10 días a RT.
- 15 **Ejemplo 15 Ensayo de tecnología de pinturas, pinturas protectoras de una capa blancas del ejemplo 14 – propiedades de protección frente a la corrosión**

Poliol	1	XP 2470	2	XP 2470	3	XP 2470	4	XP 2470	5	XP 2470	6	XP 2470	7	XP 2470	8	XP 2470	9	XP 2470	10	XP 2470
Polisocianato	A)-1	Ej. 2	Ej. 2	Ej. 4	A)-2	Ej. 4	Ej. 4	Ej. 5	A)-3	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	A)-4	Ej. 6	Ej. 7	A)-5	Ej. 7	A)-5	Ej. 7	XP 2470
SiO ₂ en PIC en %	0,0	10,0	10,0	10,0	0,0	10,0	10,0	10,0	0,0	10,0	10,0	10,0	0,0	10,0	10,0	0,0	0,0	0,0	10,0	10,0
Densidad de capa	48	51	43	50	49	50	43	47	43	43	47	49	43	47	43	43	43	43	49	49
µm																				
Ensayo de agua de condensación																				
Desp. 7 d	1/1	0/0	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
Desp. 14 d	2/1-2	1/1	1/1	1/1	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4	2/1-4
Desp. 21 d	3/1-2	2/1-2	3/1-3	2/1-4	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5
Desp. 35 d	3/1-2	3/1-3	3/1-4	2/1-4	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5
Desp. 42 d	3/1-2	3/1-3	3/1-4	2/1-4	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5
Desp. 49 d	3/1-2	3/1-3	3/1-4	2/1-4	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5
Desp. 56 d	3/1-3	3/1-3	3/1-4	2/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5
Desp. 70 d	4/1-5	4/1-5	4/1-5	3/1-5	4/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	4/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5
Desp. 84 d desp. 84 d																				
Desp. 39 d																				
Ensayo de pulverización de sal																				
Desp. 3 d	5	12	35	7	8	15	18	25	32	3/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5
Desp. 10 d	20	30	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Desp. 14 d	30	18	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Desp. 21 d	35	1/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5	5/1-5
Desp. 28 d	4/1-5	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Desp. 35 d		3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5
Desp. 42 d		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Dureza al péndulo																				
+ 2 h	71	59	39	25	46	47	36	27	91	61	124	156	156	156	156	156	156	156	156	156
Desp. 1 d	132	121	93	64	103	78	85	72	148	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124
Desp. 7 d	158	152	124	96	135	100	119	106	169	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156
Estabilidades n.Tr., 1d, 7d																				
H ₂ O dest., 1 h	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	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1	4-5/3/1
Gasolina súper, 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	5/4/2	5/3/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2
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	5/4/2	5/4/2	5/3/1	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2	5/4/2

(continuación)												
Xileno, 10 min	5 / 3 / 1-2	5 / 3-4 / 1	5 / 4-5 / 1	5 / 4-5 / 1	5 / 4-5 / 1	5 / 3 / 1	5 / 4 / 2	5 / 4 / 1-2	5 / 4-5 / 1	5 / 2 / 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	77,5	77,5
Haze	4,1	4,0	3,4	3,4	4,0	3,9	4,0	4,0	4,0	4,9	5,5	5,5
Rayado con martillo												
lana de acero												
Brillo residual tras 10	79,5	78,7	81,3	79,6	80,1	76,0	78,1	77,0	77,9	77,1	77,1	77,1
DH												
Brillo residual rel.	98,1	99,7	98,3	99,1	98,4	97,6	99,0	99,1	98,2	99,5	99,5	99,5
Después de 10 DH												
(5)												

Ejemplo 16 Ensayo de tecnología de pinturas, pinturas protectoras de una capa blancas del ejemplo 14 – exposición a 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	A)-1	Ej. 2	A)-2	Ej. 4	A)-3	Ej. 5	A)-4	Ej. 6	A)-5	Ej. 7
Proporción 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
Grosor de capa µm	48	51	43	50	49	50	43	47	43	49
Exposición a radiación 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 del ensayo de niebla salina: burbujas en toda la zona del corte DIN (en mm) // burbujas: cantidad / tamaño // moho (0 –bien, 5- mal).

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

Se obtiene en todos los casos películas sin niebla de brillo con óptica de película sobresaliente y altos niveles de brillo. Las pinturas protectoras que contienen poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas se pueden procesar sin dificultades, las nanopartículas apenas presentan efecto negativo en la óptica de la película y brillo.

Es claramente visible la mejora de las propiedades anticorrosión de las películas de pintura, de forma particular en el ámbito de la resistencia a la niebla salina. El uso de poliisocianatos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención conduce aquí en comparación con las no modificadas a cuadros de daños esencialmente menores con igual carga, o bien hace posible tiempos de resistencia considerablemente más prolongados, hasta presentar un marco de daños comparable.

Los resultados de la exposición rápida a radiación UV CAM 180 (ejemplo 16.1 a 16.10) apenas muestran influencias negativas de los poliisocianatos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención en cuanto a la tendencia al amarilleamiento (ΔE) o la caída de brillo de las películas de pintura estudiadas. En algunos casos se puede observar incluso una ligera tendencia positiva en el amarilleamiento de la película de pintura.

5 **Ejemplo 17 Comportamientos de viscosidad de poliisocianatos hidrófobos modificados con nanopartículas o bien de poliisocianatos hidrófilos de acuerdo con la invención.**

Poliisocianato	Poliisocianato de partida	Relación de viscosidad
Ej. 2 de acuerdo con la invención	A)-1	3,6 : 1
Ej. 4 de acuerdo con la invención	A)-2	3,6 : 1
Ej. 6 de acuerdo con la invención	A)-4	2,4 : 1
Ej. 7 de acuerdo con la invención	A)-5	3 : 1
Ejemplo 10 (comparativo)	A1-1	4,6 : 1
Ejemplo 11 (comparativo)	A1-2	4,8 : 1

Las viscosidades correspondientes se tomaron de los ejemplos.

10 Se sabe que las nanopartículas aumentan la viscosidad en polímeros. Para el uso en aplicaciones acuosas se requiere sin embargo mantener la viscosidad de los poliisocianatos usados lo más baja posible para facilitar la procesabilidad. Se ha demostrado de forma sorprendente que los poliisocianatos hidrófilos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención (ejemplos 2, 4, 6, 7) presentan un aumento de viscosidad relativamente bajo tras modificación de los poliisocianatos de partida en comparación con los poliisocianatos modificados con nanopartículas análogos del documento DE 10 2006 054289 (ejemplos comparativos 10 y 11).

15 **Ejemplo comparativo 18 (comparación con el ejemplo 5)**

En un equipo de agitación convencional se mezclaron 442,8 g de poliisocianato de partida A)-3 con 157,2 g de MEK-ST Nissan Organosol y se concentró en el evaporador rotativo a 60 °C y 12 kPa (120 mbar) hasta un contenido en sólidos de aprox. 90 %.

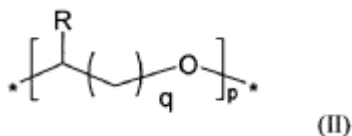
20 Se obtuvo un poliisocianato turbio, parcialmente amarillento, que contiene precipitados, con las siguientes características: contenido en sólidos aprox. 90 % en peso, contenido en NCO 14,5 %, viscosidad: no medible, tamaño de partícula 623 nm, 10 % de contenido en SiO₂ en partículas sólidas.

El ejemplo comparativo 18 muestra que no se pueden preparar dispersiones de nanopartículas estables en poliisocianatos modificados solo con poliéteres.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos modificados con nanopartículas, en el que reaccionan

A) poliisocianatos hidrófilos que contienen al menos un emulsionante iónico y/o no iónico con unidades de poliéter de fórmula (II)



en la que

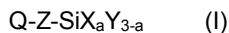
R es hidrógeno o un resto alquilo C1 a C10 y

p es un número entre 1 y 1000, y

q es de 1 a 3

y/o grupo sulfonato (como SO₃) y/o grupos fosfato o fosfonato (como PO₄ o PO₃) con

B) alcoxisilanos de fórmula (I)



en la que

Q es un grupo reactivo frente a isocianato,

X es un grupo hidrolizable,

Y es grupos alquilo iguales o distintos

Z es un grupo alquilenos C₁-C₁₂ y

a es un número entero de 1 a 3,

y a continuación

C) se dispersan partículas inorgánicas, dado el caso en forma modificada en superficie, con un tamaño de partícula medio determinado mediante difracción de luz dinámica (valor medio Z) inferior a 200 nm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los poliisocianatos hidrófilos A) comprenden poliisocianatos de partida A1) así como al menos un emulsionante D) iónico y/o no iónico.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que en A1) se usan poliisocianatos pobres en monómeros, que se obtienen mediante modificación de diisocianatos correspondientes, con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado por que en A1) se usan poliisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente, que presentan una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, un contenido de grupos isocianato del 8,0 al 27,0 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 0,5 % en peso.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que como emulsionantes D) se usan productos de reacción D1) de los poliisocianatos A1) con polietilenglicoles hidrófilos.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que como emulsionantes D) se usan productos de reacción D2) de diisocianatos monoméricos o mezclas de diisocianatos con polietilenglicol-monometilalcoholes puros, que presentan en promedio estadístico de 5 a 50, preferiblemente de 5 a 25 unidades de óxido de etileno.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que como emulsionantes D) se usan productos de reacción D3), como los que se obtienen mediante mezcla y reacción de emulsionantes de polieteruretano D2) con los poliisocianatos A1) en presencia de catalizadores con formación de alofanato.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que como emulsionantes D) son productos de reacción D4) de poliisocianatos A1) con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico.
- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que como emulsionantes D) se usan poliglicoleterfosfatos de alquifenoles, poliglicoleterfosfonatos de alquifenoles, poliglicoleterfosfatos de alcoholes grasos, poliglicoleterfosfonatos de alcoholes grasos, poliglicoletersulfatos de alquifenoles o poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos neutralizados con aminas terciarias.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que in B) se usan aquellos alcoxisilanos según la fórmula (I) en la que
- 10 X es un grupo alcoxi 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.
- 15 11. Poliisocianatos modificados con nanopartículas que se obtienen según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Uso de poliisocianatos modificados con nanopartículas según la reivindicación 11 como componente de partida en la preparación de plásticos de poliuretano.
13. Sistemas de poliuretano que contienen poliisocianatos modificados con nanopartículas según la reivindicación 11.
- 20 14. Sistemas de poliuretano según la reivindicación 13, caracterizados por que se trata a este respecto de agentes de recubrimiento o adhesivos.