

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 559**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2007 E 07021520 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 1923412**

54 Título: **Poliisocianatos modificados con nanopartículas**

30 Prioridad:

17.11.2006 DE 102006054289

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

09.02.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**NENNEMANN, ARNO, DR.;
MAGER, MICHAEL, DR.;
MECHTEL, MARKUS, DR.;
KLIMMASCH, THOMAS;
GÜRTLER, CHRISTOPH, DR. y
WAMPRECHT, CHRISTIAN, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 600 559 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 modificados con nanopartículas

La presente invención se refiere a poliisocianatos modificados con nanopartículas novedosos así como a su uso en agentes de recubrimiento y adhesivos.

5 Las nanopartículas en recubrimientos poliméricos pueden mejorar de manera dirigida propiedades tales como la resistencia al rayado, protección UV, conductividad etc. Los controles de modificación de superficie y dispersión de las nanopartículas determinan el aspecto transparente necesario de los recubrimientos así como sus propiedades. (Nanoparticle composites for coating applications. Cayton, Roger H. Editor(s): Laudon, Matthew; Romanowicz, Bart. NSTI Nanotech 2004, Boston, MA, Estados Unidos, 7-11 de marzo, (2004), 3 312-315.).

10 Para la incorporación de las nanopartículas en formulaciones de laca o adhesivo se han seguido en el pasado diferentes planteamientos. A este respecto las partículas pueden añadirse directamente al componente de resina o endurecedor o al agente de recubrimiento listo para su aplicación. En el caso de sistemas acuosos existe la posibilidad de la dispersión de las partículas en la fase acuosa. Así mismo se ha descrito la producción *in situ* de las partículas en uno de los componentes de aglutinante y una adaptación de superficie o bien a la resina o bien al
15 componente de endurecedor.

Desde el punto de vista práctico, es ventajoso dispersar las nanopartículas como mezclas madre estables en uno de los componentes, de modo que esté garantizada una estabilidad en almacenamiento a largo plazo y una capacidad de manipulación sencilla en la formulación por ejemplo de lacas o adhesivos. En la aplicación final las nanopartículas deben así mismo estar adecuada y finamente dispersadas, para que resulten propiedades ventajosas
20 tales como transparencia, resistencia al rayado, conductividad, etc.

Habitualmente se incorporan por dispersión las nanopartículas en la práctica en el componente de resina, en la fase acuosa o en la mezcla acabada de endurecedor y resina poco antes del endurecimiento. Por regla general es necesario para ello adaptar la superficie de las nanopartículas a la matriz específica del agente de recubrimiento o del adhesivo. Una desventaja de una adición simple de nanopartículas modificadas es la dependencia de la
25 estabilidad de la formulación completa, es decir, de todos los constituyentes de la formulación. La variación de un parámetro puede llevar en este caso a la segregación (Pilotek, Steffen; Tabellion, Frank (2005), European Coatings Journal, 4, 170 y sig.).

En "Polymers for Advanced Technologies (2005), 16(4), 328-331" se hace reaccionar una mezcla de poli(tetrametilenglicol) y dióxido de silicio producido con pirolisis a la llama (nanosílice) con 4,4-difenilmetandiisocianato y se alarga la cadena con 1,4-butanodiol. Las cadenas de poliuretano estaban covalentemente unidas a través de enlaces uretano a las superficies de sílice. Películas de poliuretano basadas en
30 estos planteamientos mostraron propiedades mecánicas mejoradas tales como resistencia a la tracción y alargamiento de rotura.

La sílice producida con pirolisis a la llama de este tipo se compone esencialmente de agregados de partículas primarias sinterizadas y tiene con ello frente a la sílice producida mediante química en húmedo, dispersa en forma de partículas primarias, una más amplia distribución del tamaño de partícula y un mayor tamaño de partícula medio. Estas dos graves diferencias llevan, en la sílice producida con pirolisis a la llama, con frecuencia, ya a inhomogeneidades y turbiedades en las películas de laca o pegaduras que pueden obtenerse a partir de la misma. Así mismo, la unión covalente de las partículas a la red de poliuretano puede ser crítica para determinadas
40 aplicaciones tales como el lacado de automóvil, dado que mediante una intensa reticulación se eleva la temperatura de transición vítrea y se impide un comportamiento de reflujo elástico. El comportamiento de reflujo es significativo para la resistencia al rayado en húmedo (Meier-Westhües, U. et al. (1999), Polyurethane clearcoats with optimized resistance to scratching and chemicals, Praxis-Forum, Meeting of the "Automobilkreis Spezial", Bad Nauheim).

En el documento WO 2001005883 se describen elastómeros de poliuretano compactos o celulares con nanopartículas de sílice dispersadas, no aglomeradas así como el procedimiento para la producción, pudiendo incorporarse las partículas en la fase de polioliol, agentes de reticulación o alargamiento de cadena de bajo peso molecular así como a través de dispersiones de disolventes inertes en las fase de isocianato. No se hace ninguna declaración con respecto a la turbidez de película o gelificación.

En el documento JP 002005162858 y el documento JP 002005171017 se describen resinas de poliuretano hidrófilas de polisiloxano, alargadores de cadena, poliisocianato y polioles o poliaminas de alto peso molecular. En resinas de este tipo se incorporan por dispersión soles de sílice orgánicos y el disolvente se separa a continuación. Se describen como ventajoso en el caso de esta resina modificada con sílice la alta adsorción de agua y con ello, entre otras cosas, propiedades anti-empañamiento acompañante, alta transparencia y flexibilidad. No obstante no se dan a conocer poliisocianatos modificados con partículas.

55 En el documento EP-A 372957 se produce en la primera etapa un prepolímero de isocianato, polioliol y amina y se bloquean los grupos NCO en exceso. El prepolímero que contiene grupos OH, NCO (bloqueados) y NH₂ se mezcla entonces con constituyentes de formulación adicionales, entre otros, sol de sílice, se aplica como imprimación y se

endurece. No se describe la estabilidad frente a la gelificación y el enturbiamiento de los poliisocianatos modificados con sílice de este tipo.

El documento JP 2005320522 se refiere a la producción de recubrimientos Hard-Coat transparentes para láminas de plástico. Los polímeros que contienen NCO y dobles enlaces, sol de sílice en disolvente orgánico, catalizador y componente de acrilato se mezclan y se aplican sobre láminas de PET y se endurecen térmicamente así como a través de luz UV.

En el documento JP 2004256753 se describe así mismo el uso de sílice coloidal no modificado, que contiene grupos silanol, que se hace reaccionar con isocianatos que contienen dobles enlaces (2-metacriloiloxietilisocianato). A este respecto los grupos Si-OH de las partículas de sílice forman un enlace uretano mediante reacción con grupos NCO. La verdadera reticulación de la laca tiene lugar a través de polimerización de los grupos acrilato. Es desventajoso en estos productos la escasa transparencia del 88,2 %, así como el alto grado de reticulación incontrolado debido a las superficies de nanopartícula que contienen silano, lo que puede considerarse, por ejemplo, desventajoso para el comportamiento de reflujo y con ello la resistencia al rayado en las lacas de automóvil.

En el documento DE-A 198 11 790 se describen aglutinantes de laca transparentes, que contienen nanopartículas, en los que se incorporaron por medio de dispersión por chorro, ácidos silícicos pirógenos o ácidos silícicos pirógenos modificados de forma orgánica en aglutinantes OH-funcionales. La dispersión por chorro requiere altas energías de cizallamiento y es una garantía de una dispersión completa de nanopartículas. Los agregados sinterizados de ácidos silícicos pirógenos, de este modo, no pueden dispersarse como partículas primarias de forma fiable, de modo que estos pueden llevar a turbiedades de película.

En el documento EP-A 1054046 se añaden materiales de relleno inorgánicos a microescala en uno o ambos componentes de aglutinante de una formulación acuosa de 2K-PUR, mencionándose como materiales de relleno preferentemente carbonato de calcio o TiO_2 , arena, mineral arcilloso, mica y dolomita.

En los métodos mencionados anteriormente es desventajoso que las partículas empleadas o los aglomerados de partículas sean demasiado grandes, para conseguir una dispersión tan homogénea en los componentes de aglutinante que a partir de ellos pueden producirse películas libres de turbidez también en grandes grosores de capa. Igualmente, es desventajoso que las partículas se emplean principalmente sin modificar, de modo que, dependiendo de los componentes de aglutinante adicionales en la formulación lista para su aplicación puede producirse una separación de fases e inhomogeneidades. Una unión covalente de las partículas a la matriz de poliuretano lleva, debido a la densidad de reticulación relativamente alta, a una resistencia al rayado en húmedo relativamente mala y a un comportamiento de reflujo mejorable así como a un aumento de la viscosidad y con frecuencia a la gelificación durante el almacenamiento de las formulaciones.

El uso de partículas de sílice modificadas en superficie se describe en el documento DE-A 19540623, incorporándose estas en un material de matriz. Como material de matriz se mencionan numerosos materiales poliméricos, no mencionándose, no obstante, ningún endurecedor empleado habitualmente en la tecnología de los recubrimientos, tales como epóxidos o poliisocianatos.

El documento US 6022919 divulga resinas de poliacrilato especiales, que se mezclan junto con partículas inorgánicas funcionalizadas con silano y se endurecen con isocianatos. Las películas reticuladas se caracterizan por una estabilidad frente a la intemperie así como una resistencia frente a las influencias de la luz o sustancias químicas. Por el contrario, no se deduce en qué medida pueden incorporarse tales soles en el componente de poliisocianato, sin que se produzca un aumento de viscosidad y gelificación.

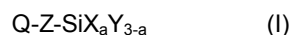
Era objetivo de la presente invención ahora proporcionar poliisocianatos en los que estén introducidos por dispersión partículas inorgánicas de escala nanométrica, caracterizándose los poliisocianatos así modificados por una estabilidad frente a la viscosidad y aglomeración durante el almacenamiento. Así mismo, era un fin que a partir de estos poliisocianatos puedan producirse recubrimientos libres de turbidez con propiedades ventajosas mediante reticulación con polioli o poliamina.

Sorprendentemente se descubrió ahora que una conversión parcial de grupos isocianato en isocianatos oligómeros con alcoxisilanos lleva a dispersiones transparentes, estables frente a gelificación de nanopartículas inorgánicas en isocianatos modificados de esta manera diferentes.

Son objeto de la presente invención por lo tanto un procedimiento para la producción de poliisocianatos modificados con nanopartículas, en el que se hacen reaccionar

A) poliisocianatos con

B) alcoxisilanos de fórmula (I)



en la que

Q es un grupo reactivo frente a isocianatos,

X es un grupo hidrolizable,

Y es grupos alquilo iguales o distintos

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

5 a es un número entero de 1 a 3,

y a continuación se incorporan por dispersión

C) partículas inorgánicas opcionalmente modificadas en superficie con un tamaño de partícula medio determinado por medio de dispersión de luz dinámica en dispersión (valor medio Z) inferior a 200 nm.

10 En A) pueden emplearse en principio todos los compuestos NCO-funcionales en sí conocidos por el experto con más de un grupo NCO por molécula. Estos presentan preferentemente funcionalidades NCO de 2,3 a 4,5, contenidos en grupos NCO del 11,0 al 24,0 % en peso y contenidos en diisocianatos monoméricos de preferentemente menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,5 % en peso.

15 Puede accederse a poliisocianatos de este tipo mediante modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos sencillos y pueden presentar estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintrona. Además, los poliisocianatos de este tipo pueden emplearse como prepolímeros que contienen grupos NCO. Los poliisocianatos de este tipo se describen por ejemplo en Laas et al. (1994), J. prakt. Chem. 336, 185-200 o en Bock (1999), Polyurethane für Lacke und Beschichtungen, Vincentz Verlag, Hannover, páginas 21-27.

20 Diisocianatos adecuados para la producción de tales poliisocianatos son cualquier diisocianato accesible mediante fosgenación o según procedimientos sin fosgeno, por ejemplo mediante escisión térmica de uretano, del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (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, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(1-isocianato-1-metil-etil)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o cualquier mezcla de tales diisocianatos.

30 Preferentemente en A) se emplean poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente a base de IPDI, MDI, TDI, HDI o mezclas de los mismos.

Preferentemente, en la fórmula (I) el grupo X es un grupo alcoxi o hidroxi, de manera especialmente preferente metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

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

35 Z en la fórmula (I) es preferentemente un grupo alquileo C_1-C_4 lineal o ramificado.

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

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

40 Los grupos amino preferidos corresponden a la fórmula $-NHR^1$, en la que R^1 es hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{12} o un grupo arilo C_6-C_{20} o un resto éster de ácido aspártico de fórmula $R^2OOC-CH_2-CH(COOR^3)-$, en la que R^2 , R^3 son preferentemente restos alquilo iguales o distintos, que opcionalmente pueden también estar ramificados, con 1 a 22 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. De manera especialmente preferente R^2 , R^3 son en cada caso restos metilo o etilo.

45 Los ésteres de ácido aspártico alcoxisilano-funcionales de este tipo pueden obtenerse, tal como se describe en el documento US 5364955, de manera en sí conocida mediante adición de alcoxisilanos aminofuncionales a éster de ácido maleico o fumárico.

50 Los alcoxisilanos aminofuncionales, tal como pueden emplearse como compuestos de fórmula (I) o para la producción de los ésteres de ácido aspártico alcoxisililfuncionales, son por ejemplo 2-aminoetil dimetildimetoxisilano, 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-aminopropil metildimetoxisilano, aminopropil metildietoxisilano.

Así mismo, como aminoalcoxisilanos con grupos amino secundario de fórmula (I) en B) pueden emplearse 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 C₂-C₄-alcoxisilanos análogos.

Ésteres de ácido maleico o fumárico adecuados para la producción de los ésteres de ácido aspártico son éster dimetilico de ácido maleico, éster dietílico de ácido maleico, éster di-n-butílico de ácido maleico así como los ésteres fumáricos correspondientes. Se prefieren especialmente éster dimetilico de ácido maleico y éster dietílico de ácido maleico.

El aminosilano preferido para la producción de los ésteres de ácido aspártico es 3-aminopropiltrimetoxisilano o 3-aminopropiltriethoxisilano.

La reacción de los ésteres de ácido maleico o fumárico con los aminoalquilalcoxisilanos tiene lugar dentro de un intervalo de temperatura de 0 a 100 °C, seleccionándose las relaciones de cantidades por regla general de modo que los compuestos de partida se emplean en la relación molar 1:1. La reacción puede llevarse a cabo en sustancia o también en presencia de disolventes tales como por ejemplo dioxano. El uso conjunto de disolventes es sin embargo menos preferido. Naturalmente pueden hacerse reaccionar también mezclas de distintos 3-aminoalquilalcoxisilanos con mezclas de ésteres de ácido fumárico y/o maleico.

Alcoxisilanos preferidos para la modificación de los poliisocianatos son aminosilanos secundarios del tipo descrito anteriormente, de manera especialmente preferente ésteres de ácido aspártico del tipo descrito anteriormente así como di- o monoalcoxisilanos.

Los alcoxisilanos mencionados anteriormente pueden emplearse individualmente pero también en mezclas para la modificación.

En el caso de la modificación, la relación de grupos NCO libres del isocianato que va a modificarse con respecto a los grupos Q reactivos con NCO del alcoxisilano de fórmula (I) asciende preferentemente a de 1 : 0,01 a 1 : 0,75, de manera especialmente preferente de 1 : 0,05 a 1 : 0,4.

En principio es naturalmente también posible, modificar mayores porcentajes de grupos NCO con los alcoxisilanos mencionados anteriormente, sin embargo ha de tenerse en cuenta que el número de los grupos NCO libres disponibles para la reticulación sea aún suficiente para una reticulación satisfactoria.

La reacción de aminosilano y poliisocianato tiene lugar a 0 - 100 °C, preferentemente a 0-50 °C, de manera especialmente preferente a 15 - 40 °C. Opcionalmente puede controlarse una reacción exotérmica mediante enfriamiento.

A continuación de la modificación con silano, pueden modificarse aún más los grupos NCO libres de los poliisocianatos así modificados. Esto puede ser por ejemplo un bloqueo parcial o completo de los grupos NCO libres con el agente de bloqueo en sí conocido por el experto (para el bloqueo 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). Por ejemplo pueden mencionarse butanonoxima, ε-caprolactama, metil-etil-ketoxima, éster de ácido malónico, aminas secundarias así como derivados de triazol y pirazol.

Un bloqueo de los grupos NCO antes de la incorporación de las nanopartículas tiene la ventaja de que los poliisocianatos modificados con nanopartículas a base de las mismas presentan tendencia a una mejor estabilidad con respecto al contenido en grupos NCO disponibles posteriormente para la reticulación que productos análogos que tienen aún grupos NCO libres.

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse en principio, en cada instante, los disolventes inertes frente a grupos NCO en sí conocidos por el experto. Por ejemplo estos son disolventes libres de cetona tales como acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de etilo, tolueno, xileno, nafta disolvente así como mezclas de los mismos.

Durante o a continuación de la modificación del poliisocianato se incorporan las nanopartículas opcionalmente modificadas en superficie. Esto puede tener lugar mediante adición con agitación sencilla de las partículas. Pueden concebirse sin embargo también el uso de una energía de dispersión elevada, tal como por ejemplo mediante ultrasonidos, dispersión por chorro o agitador de alta velocidad según el principio de rotor-estator. Se prefiere la adición con agitación mecánica sencilla.

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

- Disolventes adecuados para los organosoles son metanol, etanol, i-propanol, acetona, 2-butanona, metil-isobutilcetona, así como los disolventes habituales en sí en la química del poliuretano tales como acetato de butilo, acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, 2-butanona, xileno, 1,4-dioxano, diacetonalcohol, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metiletilcetona o cualquier mezcla de tales disolventes.
- Disolventes preferidos en este sentido son los disolventes habituales en sí en la química del poliuretano tales como acetato de butilo, acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, 2-butanona, xileno, 1,4-dioxano, diacetonalcohol, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metiletilcetona o cualquier mezcla de tales disolventes.
- Disolventes especialmente preferidos son disolventes libres de alcohol y libres de cetona tales como acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de butilo, tolueno, xileno, nafta disolvente así como mezclas de los mismos.
- Con respecto al contenido en grupos NCO disponibles posteriormente para la reticulación ha resultado ser ventajoso prescindir de cetonas y alcoholes como disolventes tanto para las dispersiones de partículas como también como disolventes de proceso durante la modificación de poliisocianato, dado que en este sentido ha de tenerse en cuenta una degradación relativamente mayor de grupos NCO durante el almacenamiento de los poliisocianatos modificados con nanopartículas producidos a partir de ello. Si los poliisocianatos se bloquean en una etapa adicional, entonces pueden emplearse también cetonas o alcoholes como disolventes.
- En una forma de realización preferida de la invención se usan como partículas en C) óxidos, óxidos mixtos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, carburos, boruros y nitruros inorgánicos de elementos del grupo principal II a IV y/o elementos del grupo secundario I a VIII del sistema periódico inclusive los lantánidos. Partículas especialmente preferidas del componente C) son óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de niobio y óxido de titanio. Se prefieren muy especialmente nanopartículas de óxido de silicio.
- Las partículas empleadas en C) presentan preferentemente tamaños de partícula medios por medio de dispersión de luz dinámica en dispersión determinados como valor medio Z de 5 a 100 nm, de manera especialmente preferente de 5 a 50 nm.
- Preferentemente, al menos el 75 %, de manera especialmente preferente al menos el 90 %, de manera muy especialmente preferente al menos el 95 % de todas las partículas empleadas en C) presentan los tamaños definidos anteriormente.
- En el caso de que las partículas empleadas en C) estén modificadas en superficie, se hacen reaccionar antes de la incorporación en el poliisocianato modificado por ejemplo con silanización. Este método se conoce por la bibliografía y se describe por ejemplo en el documento DE-A 19846660 o el documento WO 03/44099.
- Además, las superficies pueden modificarse por adsorción/asociación mediante tensioactivos o copolímeros de bloque, tal como por ejemplo en el documento WO 2006/008120 o Foerster, S. & Antonietti, M., Advanced Materials, 10, n.º 3, (1998) 195.
- La modificación de superficie preferida es la silanización con alcoxisilanos y/o clorosilanos.
- Ejemplos de dispersiones de partículas comerciales, tal como son adecuadas para C) son Organosilicasol™ (Nissan Chemical America Corporation, EE.UU.), Nanobyk® 3650 (BYK Chemie, Wesel, Alemania), Hanse XP21/1264 o Hanse XP21/1184 (Hanse Chemie, Hamburgo, Alemania), HIGHLINK® NanO G (Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania). Los organosoles adecuados presentan un contenido en sólidos del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso.
- El contenido de las partículas empleadas en C) (calculado como sólido) con respecto a al sistema total de poliisocianato modificado y partículas asciende normalmente a del 1 al 70 % en peso, preferentemente del 5 al 60, de manera especialmente preferente del 25 al 55 % en peso.
- El contenido en sólidos de PIC que contiene nanopartículas, de acuerdo con la invención, asciende a del 20 al 100 % en peso, preferentemente del 40 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 70 % en peso.
- Un objeto adicional de la invención son los poliisocianatos modificados con nanopartículas que pueden obtenerse de acuerdo con la invención así como sistemas de poliuretano, que contienen los mismos.
- Tales sistemas de poliuretano pueden formularse, en función de si los grupos NCO de los poliisocianatos de acuerdo con la invención están bloqueados, como sistemas de PUR de 1 o 2 componentes. Junto a los poliisocianatos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención, los sistemas de poliuretano de la presente invención contienen compuestos de polihidroxi y/o poliamina para la reticulación. Además, pueden estar contenidos aún otros poliisocianatos distintos de los poliisocianatos de acuerdo con la invención así como sustancias auxiliares y aditivos.

Compuestos de polihidroxilo adecuados son por ejemplo alcoholes tri- y/o tetrafuncionales y/o los polieterpolioles, poliesterpolioles y/o poliacrilatopolioles en sí habituales en la tecnología de los recubrimientos.

Así mismo, para la reticulación pueden emplearse también poliuretanos o poliureas, que pueden reticularse debido a los átomos de hidrógeno presentes en los grupos uretano o urea con poliisocianatos.

- 5 Así mismo es posible el uso de poliaminas, cuyos grupos amino pueden estar bloqueados, tales como poliketiminas, polialdiminas u oxazolanos.

Preferentemente, para la reticulación de los poliisocianatos de acuerdo con la invención se emplean poliacrilatopolioles y poliesterpolioles.

- 10 Como sustancias auxiliares y aditivos pueden usarse disolventes tales como acetato de butilo, acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, 2-butanona, xileno, 1,4-dioxano, diacetonalcohol, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o cualquier mezcla de tales disolventes. Disolventes preferidos son acetato de butilo, 2-acetato de butilo y diacetonalcohol.

- 15 Así mismo, pueden estar contenidos como sustancias auxiliares y aditivos pigmentos inorgánicos u orgánicos, agentes fotoprotectores, aditivos para lacas, tales como agentes de dispersión, de nivelación, espesantes, antiespumantes y otros agentes auxiliares, agentes adherentes, fungicidas, bactericidas, estabilizadores o inhibidores y catalizadores.

La aplicación del sistemas de poliuretano de acuerdo con la invención sobre sustratos tiene lugar de acuerdo con los procedimientos de aplicación habituales en la tecnología de los recubrimientos, tales como, por ejemplo, pulverización, inundación, inmersión, vertido o aplicación con rasqueta.

- 20 Los poliisocianatos modificados con nanopartículas de acuerdo con la invención así como los sistemas de poliuretano basados en los mismos son adecuados para la producción de adhesivos de poliuretano, lacas de poliuretano y recubrimientos de poliuretano.

Ejemplos:

Siempre que no se señale lo contrario, los datos de porcentaje han de entenderse como porcentaje en peso.

- 25 La determinación del índice de hidroxilo (índice de OH) tuvo lugar según la norma DIN 53240-2.

La determinación de la viscosidad tuvo lugar por medio de viscosímetro de rotación "RotoVisco 1" de la empresa Haake, Alemania según la norma DIN EN ISO 3219.

La determinación del índice de acidez tuvo lugar según la norma DIN EN ISO 2114.

La determinación del índice colorimétrico (APHA) tuvo lugar según la norma DIN EN 1557.

- 30 La determinación del contenido en NCO tuvo lugar según la norma DIN EN ISO 11909.

Desmodur® N3300: Hexametilendiisocianato trimerizado; contenido en NCO 21,8 +/- 0,3 % en peso, viscosidad a 23°C aproximadamente 3000 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

Desmodur® Z4470 BA: IPDI-Isocianurato, al 70% en acetato de butilo con una viscosidad a 23°C de 600 mPa.s, un contenido en NCO medio del 11,9% y una funcionalidad NCO de 3,2, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

- 35 Desmodur® ILO 1351: TDI-Isocianurato, 51 % en peso en acetato de butilo, contenido en NCO 8 % en peso, peso eq. 525; viscosidad a 23°C 1600 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

Desmodur® VPLS 2253: poliisocianato bloqueado con 3,5-dimetilpirazol (trimerizado) a base de HDI; 75 % en MPA/SN 100 (8:17), viscosidad a 23°C aproximadamente 3600 mPas, contenido en NCO bloqueado 10,5 %, peso equivalente 400, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

- 40 Desmodur® PL 340: poliisocianato bloqueado con 3,5-dimetilpirazol a base de IPDI, 60 % en BA/SN, contenido en NCO bloqueado 7,3 %, viscosidad 600 mPas a 23°C, peso equivalente 575, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

- 45 Desmophen® 670 BA: poliéster que contiene grupos hidroxilo, débilmente ramificado con un contenido en hidroxilo del 3,5%, una viscosidad de 2800 mPa.s (23 °C) y un peso equivalente de 485, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

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

Aditivo para lacas Baysilone® OL 17: agente de nivelación al 10 % en peso en xileno, Borchers GmbH, Langenfeld, DE

BYK® 070: antiespumante, BYK-Chemie GmbH, Wesel, DE

Tinuvin® 123: HALS Amina, Ciba Specialty Chemicals, Basel, CH

5 Tinuvin® 384-2: absorbedor UV, Ciba Specialty Chemicals, Basel, CH

Modaflow®: agente de nivelación, 1 % en peso en xileno, Cytec Surface Specialties GmbH

Solventnaphtha 100: mezcla de disolventes que contiene compuestos aromáticos

Dynasilan® 1505: 3-aminopropilmetildietoxisilano, empresa Degussa-Hüls AG, DE

Determinación del tamaño de partícula

10 Los tamaños de partícula se determinaron por medio de dispersión de luz dinámica con un analizador del tamaño de partícula HPPS (empresa Malvern, Worcestershire, RU). La evaluación tuvo lugar a través de Dispersion Technology Software 4,10. Para evitar la dispersión múltiple se preparó una dispersión altamente diluida de las nanopartículas. Una gota de una dispersión de nanopartículas diluida (aproximadamente el 0,1 - 10 %) se añadió en una cubeta que contenía aproximadamente 2 ml del mismo disolvente que la dispersión, se agitó y se midió en un analizador HPPS a de 20 a 25 °C. Tal como conoce en general el experto, se introdujeron previamente los parámetros relevantes del medio de dispersión, temperatura, viscosidad e índice de refracción, en el software. En el caso de disolventes orgánicos, se empleó una cubeta de vidrio. Como resultado se obtuvo una curva de intensidad o volumen-diámetro de partícula así como el valor medio de Z para el diámetro de partícula. Se prestó atención a que el índice de polidispersidad fuera < 0,5.

Ejemplo 1

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

Ejemplo 2

25 En un reactor de presión de acero fino de 5 l con agitador, equipo de destilación, depósito de almacenamiento para mezcla monomérica e iniciador inclusive bombas dosificadoras así como regulación de temperatura automática se pesaron 3155 g de trimetilolpropano y 1345 g de ε-caprolactona y 2,2 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido del recipiente se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente, de color claro con los siguientes datos característicos:

Contenido en sólidos:	99,5 % en peso
Viscosidad a 23 °C:	4100 mPa·s
Índice de acidez:	0,5 mg de KOH/g
Índice de hidroxilo:	881 mg de KOH/g
Contenido en hidroxilo:	26,7 % en peso
Índice colorimétrico Hazen:	44 APHA
Aspecto:	transparente

30

Ejemplo 3

En un reactor de presión de acero fino de 15 l con agitador, equipo de destilación, depósito de almacenamiento para mezcla monomérica y solución de iniciador inclusive bombas dosificadoras así como regulación de temperatura automática se dispusieron previamente 3375 g de Solventnaphtha® 100 y se calentó hasta 160 °C. Entonces se dosificaron mediante alimentaciones separadas comenzando a la vez una mezcla monomérica, compuesta por 1457 g de estireno, 2945 g de metacrilato de hidroxietilo, 4524 g de acrilato de butilo, 148 g de ácido acrílico y 128 g de Nisso B1000 (polibutadieno, Nippon Soda, Japón), en 3 horas y una solución de iniciador, compuesta por 383 g de peróxido de di-terc-butilo y 540 g de Solventnaphtha® 100, en 3,5 horas, manteniéndose la temperatura de polimerización casi constante (± 2 °C). A continuación se agitó posteriormente durante 1 hora a 160 °C. Entonces se enfrió hasta 80 °C y se dosificaron 399 g del oligoéster del Ejemplo 2. A continuación se agitó posteriormente durante 30 minutos a 80 °C, después se enfrió hasta 40 °C y se filtró a través de un filtro (Supra T5500, tamaño de

poro 25 - 72 µm, Seitz-Filter-Werke GmbH, Bad Kreuznach, DE). Se obtuvo una solución de resina transparente, de color claro, con los siguientes datos característicos.

Contenido en sólidos:	70,0 % en peso
Viscosidad a 23 °C:	3793 mPa·s
Índice de acidez:	9,7 mg de KOH/g
Índice de hidroxilo:	112 mg de KOH/g
Contenido en hidroxilo:	3,39 % en peso
Índice colorimétrico Hazen:	10 APHA
Aspecto:	transparente

Ejemplo 4

- 5 En un matraz de vidrio de 5 l con agitador se drenó con introducción de nitrógeno 2 l/h, 2557 g de 3-metil-1,5-pentanodiol con 0,6 g de acetilacetato de iterbio (III) a 90 °C y 20 mbar durante 2 h. A continuación se montó para llevar a cabo la transesterificación un refrigerador de reflujo, se agregaron a 90 °C 2300 g de carbonato de dimetilo y a continuación se calentó a 98 °C durante 24 h bajo reflujo. Tras retirarse el refrigerador de reflujo y colocar un puente Claisen y un refrigerador se aumentó la temperatura hasta 150 °C, se calentó durante 4 h, a continuación se elevó hasta 180 °C y de nuevo se calentó durante 4 h. Después de enfriar hasta 130 °C se aumentó bajo nitrógeno 2 l/h a 20 mbar la temperatura cuidadosamente hasta 180 °C y se destiló al menos durante 6 h a temperatura de cabeza constante de 60 °C a vacío. El índice de OH y la viscosidad se midieron a 75 °C. Para alcanzar los números indicadores se corrigió opcionalmente mediante adición de carbonato de dimetilo o diol (con calentamiento hasta 110 a 130 °C a lo largo de 8 h). Después de airear y enfriar la preparación de reacción hasta temperatura ambiente, se obtuvo un oligocarbonatdiol incoloro con los siguientes números indicadores:

M_n = 650 g/mol; índice de OH = 166 mg de KOH/g; contenido en OH 5,03 %; viscosidad: 4150 mPas a 23°C.

Ejemplo 5

- 20 En un aparato agitador convencional se dispusieron 192,7 g de Desmodur® N3300 en 85 g de acetato de butilo a 60 °C. Entonces se añadieron gota a gota cuidadosamente 70,3 g del alcoxisilano del Ejemplo 1, manteniéndose la temperatura a como máximo 60 °C. Tras finalizar la reacción (examen del contenido en NCO por espectroscopía IR para determinar la constancia) se enfrió hasta TA y cuidadosamente se agregaron 76,9 g de 1,3-dimetilpirazol (DMP) y la temperatura se mantuvo a 50 °C, hasta que hubo desaparecido el pico de NCO en el espectrómetro IR.

Se obtuvo un poliisocianato bloqueado, líquido, incoloro, con los siguientes indicadores característicos: contenido en sólidos 80 % en peso, viscosidad 3440 mPas a 23°C.

Ejemplo 6

- 30 En un aparato agitador convencional se dispusieron 682 g (1 val NCO) de Desmodur® Z4470 BA así como 172,7 g de acetato de butilo a 0 °C. A continuación se añadieron gota a gota con agitación vigorosa e inertización con nitrógeno 72,51 g (0,2 mol) de 3-aminopropilmetildietoxisilano o en 172,7g de acetato de butilo a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h y se examinó el contenido en NCO. El producto de adición resultante tiene un contenido en NCO del 5,74 % en peso y un contenido en sólidos del 49,4 % en peso. Se separó por filtración a través de un filtro de profundidad (T5500, Pall Corporation).

Ejemplo 7

- 35 En analogía al modo de proceder en el Ejemplo 6 se hicieron reaccionar 1389,6 g (1 Val) del poliisocianato no modificado Desmodur® Z4470 BA con 37,03 (0,05 mol) de 3-aminopropilmetildietoxisilano. El producto así obtenido tenía un contenido en NCO del 7,71 % en peso y un contenido en sólidos del 49,8 % en peso.

Ejemplo 8

En analogía al modo de proceder en el Ejemplo 6 se hicieron reaccionar 820,9 g (1 Val) del poliisocianato no modificado Desmodur® Z4470 BA con 181,11 (0,2 mol) del aminosilano de acuerdo con el Ejemplo 1. El producto así obtenido tenía un contenido en NCO del 4,96 % en peso y un contenido en sólidos del 49,8 % en peso

Ejemplo 9

En analogía al modo de proceder en el Ejemplo 6 se hicieron reaccionar 885,84 g (1 Val) del poliisocianato no modificado Desmodur® N3300 con 364,16 (0,2 mol) del aminosilano de acuerdo con el Ejemplo 1. El producto así obtenido tenía un contenido en NCO del 6,00 % en peso y un contenido en sólidos del 49,3 % en peso

5 Ejemplo 10

En analogía al modo de proceder en el Ejemplo 6 se hicieron reaccionar 378,3 g (1 Val) del poliisocianato no modificado Desmodur® ILO 1351 con 57,1 g (0,2 mol) del aminosilano de acuerdo con el Ejemplo 1. El producto así obtenido tenía un contenido en NCO del 4,64 % en peso y un contenido en sólidos del 50,0 % en peso.

Ejemplo 11

- 10 Se dispusieron 387,3 g del producto del Ejemplo 6 en un aparato agitador convencional y se mezclaron con 712,69 g de Organosilicasol™ MEK-ST en el plazo de 30 min. El poliisocianato modificado resultante era transparente y tenía un contenido en NCO del 2,0 % en peso con un contenido en sólidos del 38,4 % en peso. El porcentaje de nanopartículas de SiO₂ en la dispersión ascendió al 19,4 % en peso y en el sólido al 50,6 % en peso.

Ejemplos 12 a 19

- 15 En analogía al Ejemplo 11 se mezclaron las cantidades mencionadas a continuación de poliisocianatos modificados con Organosilicasol™ MEK-ST. Los contenidos en NCO y contenidos en sólidos resultantes se exponen así mismo a continuación. En el Ejemplo 16 y el Ejemplo 17 se ajustó el contenido en sólidos mediante concentración en el evaporador rotatorio a 60 °C y 120 mbar.

Tabla 1

Ej.	Poliisocianato	Sol de sílice	NCO- / contenido en sólidos [% en peso]	SiO ₂ en FK [% en peso]
12	1285,8 g (Ej. 6)	714,2 g	3,7 / 43,4	24,7
13	387,3 g (Ej. 6)	712,7 g	2,01 / 38,4	50,6
14	249,0 g (Ej. 6)	851,0 g	1,29 / 36,1	64,3
15	642,3 g (Ej. 7)	457,7 g	4,43 / 42,1	30,0
16	331,2 g (Ej. 8)	568,8 g	2,78 / 59,6	51,2
17	50,2 g (Ej. 9)	49,8 g	4,55 / 55,1	15,0
18	13,34 g (Ej. 5)	36,7 g	(7,91 bloqueado) / 43,34	35,0
19	58,3 g (Ej. 10)	41,7 g	2,73 / 41,7	30,0

20

Ejemplo 20

En un matraz de 2 l se pesaron 500 g de Organosilicasol™ MEK-ST y 500 g de acetato de butilo. La dispersión se concentró en el evaporador rotatorio a 60°C y 120 mbar y el residuo se rellenó con 500 g de acetato de butilo. Este proceso se repitió hasta que en la dispersión, el porcentaje de metililcetona había bajado a < 0,1 % en peso (determinado por medio de CG-FID).

25

Tanto el Organosilicasol™ MEK-ST empleado en el Ejemplo 8 como el acetato de butilo y la dispersión resultante en acetato de butilo se secaron en cada caso a través de un tamiz molecular 4 A.

El contenido en agua del organosol de sílice así obtenido en acetato de butilo era de 440 ppm. El contenido en sólidos se ajustó al 30 % en peso. El valor medio Z a través de dispersión de luz dinámica era de 23 nm.

30 Ejemplo 21

En analogía al Ejemplo 11 se mezclaron 35,2 g del poliisocianato modificado del Ejemplo 9 con 80 g del organosol de sílice de acuerdo con el Ejemplo 20. Resultó un contenido en NCO del 2,39 % en peso, un contenido en sólidos del 37,5 % en peso y un contenido en SiO₂ con respecto al contenido en sólidos del 50 % en peso.

- 35 En los ensayos 11 a 19 así como 21 se obtuvieron en cada caso dispersiones coloidalmente estables, que no sedimentan y transparentes o traslúcidas. Una reticulación de los poliisocianatos así modificados con Desmophen® 670 BA llevó a recubrimientos de superficie transparentes.

Ejemplos 22 a 24

Con fines de separación, en analogía a los Ejemplos 11 a 19 se mezclaron poliisocianatos no modificados con Organosilicasol™ MEK-ST. Se obtuvieron en cada caso mezclas muy turbias, a partir de las cuales tampoco pudo producirse ningún recubrimiento de superficie transparente.

40

Tabla 2

Ej.	Poliisocianato	Sol de sílice	NCO- / contenido en sólidos [% en peso]	SiO ₂ en FK [% en peso]
22	356 g de Desmodur [®] Z4470 BA	245,7 g	4,96 / 43,1	4,8
23	180 g de Desmodur [®] VPLS 2253	150,0 g	10,5 bloqueado) / 54,55	70,0
24	219 g de Desmodur [®] PL340	146,0 g	(7,3 bloqueado) / 48	70,0

Ejemplo 25**Formulación de laca a partir de**

- 5 52,1 g de los polioles del Ejemplo 3 y 4 en la relación en peso 9:1
76,7 g de poliisocianato modificado con aminosilano del Ejemplo 6
0,8 g de aditivo para lacas Baysilone[®] OL 17
1,5 g de BYK[®] 070
0,8 g de Tinuvin[®] 123
- 10 1,1 g de Tinuvin[®] 384-2
66,8 g de mezcla de disolventes 1-metoxipropilacetato-2/Solventnaphtha[®] 100 (relación en peso 1:1)

15 La mezcla de polioles se dispuso, se pesaron aditivos y agentes fotoprotectores y se mezcló adecuadamente con agitación. A continuación se añadió el poliisocianato y la mezcla de disolventes y se mezcló de nuevo adecuadamente. Hasta el procesamiento se aireó la laca 10 min más. La laca se aplicó entonces con una pistola de gravedad en 1,5 pasos cruzados sobre el sustrato preparado (3,0-3,5 bar de aire comprimido, boquilla: 1,4-1,5 mm Ø, distancia boquilla-sustrato: aproximadamente 20-30 cm). Después de un tiempo de ventilación de 15 min se secó la laca a 140°C durante 25 min. El grosor de capa seca ascendió en cada caso aproximadamente a 40 µm. Después de un acondicionamiento/envejecimiento de 16 h a 60°C se comenzó con el ensayo técnico de la laca.

Ejemplo 26**Formulación de laca a partir de**

- 20 32,9 g de mezcla de polioles del Ejemplo 3 y 4 en la relación en peso 9:1
141,7 g de poliisocianato modificado con nanopartículas del Ejemplo 11
0,8 g de aditivo para lacas Baysilone[®] OL 17
1,5 g de BYK[®] 070
- 25 0,8 g de Tinuvin[®] 123
1,1 g de Tinuvin[®] 384-2
21,1 g de mezcla de disolventes 1-metoxipropilacetato-2/Solventnaphtha[®] 100 (relación en peso 1:1)

La producción de la laca y el procesamiento tuvo lugar de manera correspondiente al Ejemplo 25.

Ejemplo 27**Formulación de laca a partir de**

- 30 78,1 g de mezcla de los polioles del Ejemplo 3 y 4 en la relación en peso 9:1
57,8 g de Desmodur Z 4470 BA
1,0 g de aditivo para lacas Baysilone[®] OL 17
1,0 g de Modaflow[®]
- 35 1,9 g de Tinuvin[®] 123
2,9 g de Tinuvin[®] 384-2

57,3 g de mezcla de disolventes 1-metoxipropilacetato-2/Solventnaphtha® 100 (relación en peso 1:1)

La producción de la laca y el procesamiento tuvo lugar de manera correspondiente al Ejemplo 25.

Tabla 3 Ensayo tecnológico de la laca

	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Contenido en sólidos pulverizado [%]	40,0	40,0	50,0
Porcentaje de SiO₂ en la película de laca [%]	0	36,1	0
Valoración visual de la laca	transparente superficie o.k.	transparente superficie o.k.	transparente superficie o.k.
Grosor de capa de laca transparente [µm]	40-42	50	45-50
Amortiguación del péndulo según König			
[Oscilaciones]	135	145	140
[s]	189	203	196
Resistencia a disolventes (X/MPA/EA/Ac)[Nota] ¹⁾			
1 min	0012	0001	0001
5 min	0034	0002	0033
Resistencia a productos químicos (Horno de gradiente)[°C]			
Resina de árbol	52	58	52
Pancreatina, 50%	36	36	36
Agua DI	>68	>68	>68
NaOH, 1%	>68	>68	67
H ₂ SO ₄ , 1%	48	51	53
FAM, 10 min.	3	1	3
[Nota] ¹⁾			
Resistencia al rayado			
Instalación de lavado de laboratorio Amtec Kistler			
Brillo inicial 20°	85,3	83,4	86,7
Pérdida de brillo (ΔGl.) tras 10 ciclos de lavado 20°	22,7	20,2	23,9
Brillo residual relativo [%]	73,4	75,8	72,4
Brillo residual relativo tras reflujo 2 h 60°C [%]	76,4	77,2	76,2
Prueba de martillo + lana de acero			
Brillo inicial 20°	85,3	83,4	86,7
Pérdida de brillo (ΔGl.) tras 10 elevaciones dobles 20°	68,6	41,1	61,0
Brillo residual relativo [%]	19,6	50,7	29,4
Brillo residual relativo tras reflujo 2 h 60°C [%]	23,7	61,3	40,7
Prueba de martillo + Papel de lija			
Brillo inicial 20°	85,3	83,4	86,7
Pérdida de brillo (ΔGl.) tras 10 elevaciones dobles 20°	69,7	47,6	52,9
Brillo residual relativo [%]	18,3	43,2	39,0
Brillo residual relativo tras reflujo 2 h 60°C [%]	22,2	49,3	44,8
Estabilidad en almacenamiento (3 días a TA)	Aumento de viscosidad	o.k.	firme
1) Nota 0 (bueno) a 5 (malo)			

5 **Amortiguación del péndulo (König)** según la norma DIN EN ISO 1522 "Ensayo de amortiguación del péndulo"

Resistencia a productos químicos según la norma DIN EN ISO 2812-5 "Sustancias de recubrimiento – Determinación de la resistencia frente a líquidos – Parte 5: Procedimiento con el horno de gradiente"

Resistencia al rayado Instalación de lavado de laboratorio (rayado en húmedo) según la norma DIN EN ISO 20566 "Sustancias de recubrimiento – Ensayo de la resistencia al rayado de un sistema de recubrimiento con una instalación de lavado de laboratorio"

Determinación de la resistencia a disolventes

- 5 Con este ensayo se determinó la resistencia de una película de laca endurecida frente a distintos disolventes. Para ello se dejan actuar los disolventes durante un tiempo determinado sobre la superficie de la laca. A continuación se valora visualmente y palpando con la mano, si y qué cambios han aparecido con respecto a la superficie de ensayo. La película de laca se encuentra por regla general sobre una placa de vidrio, otros sustratos son igualmente posibles. El soporte de vidrio de reactivo con los disolventes xileno, 1-metoxipropilacetato-2, acetato de butilo y acetona (véase adelante) se coloca sobre la superficie de la laca, de modo que las aberturas del vidrio de reactivo se apoya con el tapón de algodón sobre la película. Es importante la humectación que se genera con ello de la superficie de la laca mediante el disolvente. Después del tiempo de acción establecido de los disolventes de 1 minuto y 5 minutos se retira el soporte de vidrio de reactivo de la superficie de la laca. A continuación se retiran los restos de disolvente inmediatamente por medio de un papel absorbente o tejido textil. Se examina ahora
- 10 inmediatamente la superficie de ensayo tras rayado cuidadoso con la uña del dedo visualmente para determinar cambios. Se diferencian los siguientes niveles:
- 15

0 = sin cambios

1 = cambio escaso por ejemplo cambio no visible

2 = poco cambio por ejemplo puede verse un ablandamiento perceptible con la uña del dedo

20 3 = cambio notable por ejemplo puede verse un ablandamiento intenso con la uña del dedo

4 = cambio grande por ejemplo con la uña del dedo hasta el sustrato

5 = destruido por ejemplo sin acción exterior la superficie de la laca se ha destruido

Los niveles de evaluación hallados para los disolventes indicados anteriormente se documentan en el siguiente orden:

Ejemplo 0000 (sin cambios)

Ejemplo 0001 (cambio visible solo con acetona)

25

A este respecto el orden numérico describe el orden de los disolventes examinados (xileno, acetato de metoxipropilo, acetato de butilo, acetona)

Determinación de la resistencia al rayado por medio de prueba de martillo (rayado en seco)

- 30 El rayado se lleva a cabo con un martillo (peso: 800 g sin mango), en cuyo lado plano se fijan lana de vidrio o papel de lija. Para ello se coloca el martillo cuidadosamente en ángulo recto sobre la superficie recubierta y sin ladearse y se guía sin fuerza corporal adicional en un carril a lo largo del recubrimiento. Se llevan a cabo 10 elevaciones dobles. Después de la carga con el medio de rayado se limpia la superficie de ensayo con un paño suave y a continuación se mide el brillo según la norma DIN EN ISO 2813 transversalmente a la dirección de rayado. Deben medirse solo zonas homogéneas.

Notas para los Ejemplos:

- 35 Los poliisocianatos modificados de acuerdo con la invención de los Ejemplos 5 a 10 mostraron tras mezclarse con Organosilicasol™ MEK-ST en los Ejemplos 11 a 19 así como 21, dispersiones coloïdalmente estables, líquidas, que no sedimentan, transparentes o traslúcidas, a partir de las que pueden prepararse por ejemplo con Desmophen® 670 BA, películas transparentes. Por el contrario, los poliisocianatos modificados no de acuerdo con la invención en
- 40 los Ejemplos 22 a 24 no se pusieron turbios después de la adición de Organosilicasol™ MEK-ST.

- En los Ejemplos 23 y 24 se mezclaron los poliisocianatos totalmente bloqueados Desmodur® VPLS 2253 y Desmodur® PL 340 con Organosilicasol™ MEK-ST. Las dispersiones de poliisocianato-sílice se volvieron turbias en poco tiempo. El Ejemplo 18 se basa en un HDI-socianurato, que de acuerdo con la invención de manera correspondiente al Ejemplo 5 se hace reaccionar en 0,2 Val de los grupos NCO con un aminosilano y los grupos
- 45 restantes se bloquearon con 1,3-dimetilpirrazol. Este poliisocianato de acuerdo con la invención no mostró ninguna turbidez por el contrario tras mezclarse con Organosilicasol™ MEK-ST.

En el Ejemplo 25 se mezcló el IPDI-isocianurato Desmodur® Z4470 BA con Organosilicasol™ MEK-ST – apareció enturbiamiento. Si se hizo reaccionar Desmodur® Z4470 BA por el contrario de acuerdo con la invención con los

alcoxisilanos del Ejemplo 1 o 3-aminopropilmetildietoxisilano hasta el 0,05 o 0,2 Val, entonces resultaron dispersiones transparentes tras mezclarse con el organosol (Ejemplos 12-16), también cuando no se llevó a cabo ningún bloqueo residual.

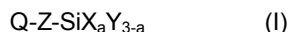
5 En la Tabla 3 se exponen los ensayos tecnológicos de laca. En el Ejemplo 25 se empleó el poliisocianato modificado con alcoxisilano del Ejemplo 6 como componente de endurecedor, en el Ejemplo 26 el alcoxisilano-poliisocianato de acuerdo con la invención, modificado con organosol de sílice correspondiente de 11 y en el Ejemplo 27 el Desmodur® Z4470 BA que se basa así mismo en los Ejemplos 25 y 26. El endurecedor de acuerdo con la invención, modificado con nanopartículas en el Ejemplo 26 llevó a una mejora del perfil de propiedades de la película
10 resultante. Amortiguación del péndulo, resistencia a disolventes frente a acetato de butilo y acetona, resistencia a productos químicos frente a resina de árbol así como la resistencia a FAM (posposición gasolina súper, de manera correspondiente a los expertos, aceites minerales) eran mejores que en la comparación sin nanopartículas. En el rayado en húmedo pudo apreciarse una ligera mejora en el Ejemplo 26 de acuerdo con la invención. En este caso fueron claramente mejores los valores para el rayado en seco (brillo residual rel. alto y tras reflujo, baja pérdida de brillo). La estabilidad en almacenamiento de la mezcla de laca había mejorado así mismo (sin espesamiento).

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos modificados con nanopartículas, en el que se hacen reaccionar

- 5 A) poliisocianatos con
B) alcoxisilanos de fórmula (1)



en la que

- 10 Q es un grupo reactivo frente a isocianatos,
X es un grupo hidrolizable,
Y es grupos alquilo iguales o distintos
Z es un grupo alquileo C_1-C_{12} y
a es un número entero de 1 a 3,

y a continuación se incorporan por dispersión

- 15 C) partículas inorgánicas dado el caso modificadas en superficie con un tamaño de partícula medio, determinado por medio de dispersión de luz dinámica en dispersión, inferior a 200 nm,

caracterizado porque la relación de grupos NCO libres de los poliisocianatos que van a modificarse del componente A) con respecto a los grupos Q reactivos con NCO del alcoxisilano de fórmula (I) asciende a de 1 : 0,01 a 1 : 0,75.

- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en A) se emplean poliisocianatos a base de IPDI, MDI, TDI, HDI o mezclas de los mismos.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en la fórmula (I) el grupo Q es un grupo que reacciona frente a isocianatos con formación de uretano, urea o tiourea, X es un grupo metoxilo, etoxilo, propoxilo o butoxilo, Y es un grupo metilo o etilo, Z es un grupo alquileo C_1-C_4 lineal o ramificado y a = 1 o 2.

- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los alcoxisilanos de fórmula (I) son ésteres de ácido aspártico que presentan grupos amino secundarios o di- o monoalcoxisilanos.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** a continuación de la reacción con B) se bloquean los grupos NCO libres restantes con un agente de bloqueo.

- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en C) se emplean óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, óxidos mixtos, carburos, boruros y nitruros inorgánicos de elementos del grupo principal II a IV y/o elementos de los grupos secundarios I a VIII del sistema periódico inclusive los lantánidos.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los tamaños de partícula medios de las partículas ascienden a de 5 a 50 nm.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** al menos el 90 % de todas las partículas empleadas en C) presentan el tamaño definido.

- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** las partículas están modificadas en superficie mediante silanización con alcoxisilanos y/o clorosilanos.

10. Poliisocianatos modificados con nanopartículas que pueden obtenerse de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

- 40 11. Sistemas de poliuretano que pueden obtenerse con el uso de poliisocianatos modificados con nanopartículas de acuerdo con la reivindicación 10.

12. Sistemas de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizados porque** son adhesivos de poliuretano, lacas de poliuretano o recubrimientos de poliuretano.