

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 108**

51 Int. Cl.:

C08G 18/38 (2006.01)

C01B 33/145 (2006.01)

C01B 33/146 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2009 E 09783835 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2337806**

54 Título: **Proceso para producir dispersiones de poliol que contienen sílice**

30 Prioridad:

15.10.2008 EP 08166633

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

04.07.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**ELING, BEREND;
TOMOVIC, ZELJKO;
AUFFARTH, STEFAN y
TRAUT, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 411 108 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

Proceso para producir dispersiones de polioli que contienen sílice

Descripción

5 La invención se refiere a un proceso para producir dispersiones de polioli que contienen sílice y a su uso para la producción de materiales de poliuretano.

Se sabe que por la presencia de nanopartículas en los componentes de materiales de poliuretano (componentes de isocianato o polioli) pueden afectarse de manera dirigida las propiedades mecánicas de los materiales de poliuretano.

10 De esta manera, de la DE-A 103 38 164 se conoce un método para producir una espuma poliuretánica el cual comprende la reacción de un poliisocianato y un polioli en presencia de un propelente y de partículas de gel de sílice, en cuyo caso las partículas de gel de sílice están funcionalizadas con aminopropiltriétoxosilano. El reactivo de silanización vuelve hidrófila la superficie de partículas de las partículas de gel de sílice, y esta superficie hidrófila tiene grupos de superficie que son reactivos respecto del isocianato. Como resultado, las partículas se incorporan covalentemente a la matriz polimérica de la espuma durante la reacción de polimerización para formar la espuma de poliuretano y actúan como agente de refuerzo. De esta manera puede regularse la proporción de células abiertas de la espuma de poliuretano lo cual puede conducir a un mejoramiento de las propiedades acústicas (amortiguación de sonido) y de la capacidad de aislamiento térmico de la espuma de poliuretano. Las partículas de SiO₂ funcionalizadas en la superficie se incorporan al componente de polioli. Las partículas de SiO₂ se preparan preferentemente a partir de tetraetoxisilano en un solvente orgánico. Esta ruta de síntesis es costosa ya que se emplea un precursor caro y además el rendimiento de partículas de la síntesis es bajo. Además, esta síntesis proporciona partículas con un tamaño de 100 nm o mayores, las cuales pueden considerarse materiales de carga convencionales.

25 EP-A 1 366 112 divulga un proceso para producir una dispersión de dióxido de silicio mediante a) una carga inicial de una solución acuosa de silicato, b) policondensación del silicato hasta un tamaño de partícula de 3 a 50 nm, c) ajustar el sol coloidal de ácido silícico obtenido a un valor de pH alcalino, d) opcionalmente concentrar el sol coloidal, e) mezclas el sol coloidal con componentes de la fase externa, fluida de la dispersión, y f) opcionalmente retirar el agua y/u otros componentes de solventes de la dispersión. Como fase externa fluida se mencionan polioles, poliaminas, éteres poliglicólicos lineales o ramificados, poliésteres y polilactonas. En los ejemplos, un sol coloidal de ácido silícico cuyo pH se ajusta a 10,5 a 11, se mezcla con isopropanol y mediante destilación atmosférica se retira el agua hasta un contenido de < 0,1 %. Después se adicionaron diferentes poliéteres revolviendo. A continuación se retiraron los componentes volátiles mediante destilación a 50 °C y al vacío. Se menciona el uso de las dispersiones de dióxido de silicio para la producción de espumas de celdas cerradas o de celdas abiertas a base de poliuretanos, polisiloxanos, poliolefinas o poliestireno. Los soles coloidales tienen un valor de pH de 10 a 12 y por lo tanto son difíciles de manipular. Los soles coloidales tienen solo una baja concentración de partículas de dióxido de silicio (hasta 15 partes de partículas de SiO₂ por 100 partes de sol). Se requieren cantidades relativamente grandes de solvente lo cual encarece la producción de dispersiones de dióxido de silicio.

40 EP-A 0 699 626 divulga un proceso para la preparación de un sol estable de dióxido de silicio-propanol reemplazando el medio acuoso de sol de dióxido de silicio acuoso ácido por propanol, adicionando propanol al sol de dióxido de silicio y destilando el sol, en cuyo caso, además, también se adiciona metanol. La presencia de polioli no se menciona. Los soles se usan como componente en composiciones de recubrimiento para producir películas duras y delgadas, botellas y películas de resinas sintéticas, en cuyo caso el dióxido de silicio coloidal funge como micro-material de carga en la película dura y delgada formada.

45 WO 01/05883 divulga un proceso para producir elastómeros de poliuretano con materiales de carga a nanoescala. Se trata exclusivamente de elastómeros a base de poliésteres. Como material de partida para la preparación de tales elastómeros se usa dióxido de silicio con un pH de 8-9 en isopropanol.

WO 2004/035473 divulga un proceso para la producción de dispersiones coloidales silanizadas de dióxido de silicio y su uso en composiciones de recubrimiento o como aditivo para materiales de cemento. Para esto, un sol de sílice acuoso se mezcla preferentemente con un silano diluido con agua, principalmente un epoxisilano, a un valor de pH preferentemente de 6 a 12.

50 WO 2006/128793 se refiere a un proceso para producir partículas coloidales pulverulentas a partir de dióxido de silicio amorfo. En tal caso, un sol de sílice, estabilizado de modo alcalino, con un tamaño de partícula en el rango de 8 a 250 nm, se diluye con agua y/o solvente orgánico hidrosoluble, se adiciona un silano y/o un polioli o un ácido dicarboxílico, se desioniza con un intercambiador aniónico o una resina intercambiadora de cationes, el sol desionizado siliado se seca al vacío y el sol secado se muele opcionalmente para producir un polvo fino. El polvo de

- dióxido de silicio sililado puede dispersarse en el componente de poliol o en el componente de isocianato para producir poliuretanos. La re-dispersión de partículas con un tamaño de partículas esencialmente menor a 100 nm puede ser difícil puesto que las interacciones partícula-partícula son muy altas con el fin de obtener dispersiones libres de aglomerados, por ejemplo en poliol. El manejo del polvo fino requiere además precauciones para la protección laboral.
- El objetivo de la invención es suministrar dispersiones de baja viscosidad de partículas de dióxido de silicio, con un diámetro de partícula de < 150 nm, en polioles. El proceso para la preparación de las dispersiones de poliol que contiene sílice debe poder realizarse en tal caso a partir de soles de sílice a base de agua, disponibles comercialmente.
- El objetivo se disuelve mediante un proceso para la producción de dispersiones de poliol que contienen sílice, el cual comprende los pasos de
- (i) mezclar un sol de sílice acuoso (K), que tiene un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm y un contenido de sílice, calculado como SiO₂, de 1 a 60 % en peso con un pH de 1 a 6, con una cantidad de 0,5 a 5 veces (respecto de la cantidad de agua) de al menos un solvente orgánico (L), seleccionado del grupo constituido por metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol, 1-cloro-2-propanol, ciclopentanol, ciclohexanol, 1,4-dioxanp, tetrahidrofurano, 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol, 2-etoxietanol, 2-metil-2-propanol, 2-metoxietanol, dimetilformamida, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, acetona, metiletilcetona y acetato de etilo, así como
- (ii) mezclar la mezcla obtenida de esta manera con al menos un poliol,
- (iii) retirar destilando el agua y solvente orgánicos (L), al menos parcialmente,
- (iv) mezclar con al menos un compuesto (S), que tiene al menos un grupo sililo, al menos mono- alcoxilado y al menos un sustituyente de alquilo, cicloalquilo o arilo, el cual puede contener heteroátomos, en cuyo caso este sustituyente tiene opcionalmente grupos que son reactivos respecto de un alcohol, una amina o un isocianato, en una cantidad de 0,1 a 30 % molar respecto del contenido de SiO₂,
- (v) ajustar opcionalmente el valor de pH de las dispersiones obtenidas de poliol que contienen sílice, a un valor de 7 a 12 adicionando un compuesto muy básico, en cuyo caso el paso (v) también puede realizarse entre los pasos (iii) y (iv).
- Ajustando el valor de pH del sol acuoso de sílice (K) a un valor de 1 a 6, preferible 2 a 6, se modifican las propiedades de solubilidad del sol acuoso de sílice. En el caso de un valor bajo de pH pueden usarse alcoholes en calidad de solventes orgánicos (L), los cuales pueden formar un azeotropo con agua. Alcoholes preferidos (L) son 2-propanol, 1-propanol, 1-metoxi-2-propanol, 2-butanol o sus mezclas.
- Después de adicionar el solvente (L) y el poliol se retiran destilando el solvente y el agua, preferentemente a una temperatura de 30 a 140 °C, principalmente 60 a 120 °C, y al vacío a una presión preferentemente de < 100 hPa.
- Las soluciones coloidales acuosas empleadas (K) de partículas de poli(ácido silícico) (sol de sílice) contienen partículas con un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm, preferible 2 a 120, particularmente preferible 3 a 100, muy particularmente preferible 4 a 80, principalmente 5 a 50 y especialmente 8 a 40 nm.
- El contenido de ácido silícico, calculado como SiO₂, es de 1 a 60 % en peso, preferible de 10 a 60 % en peso, particularmente preferible 10 a 40 % en peso. También pueden emplearse soles de sílice con un contenido bajo, aunque el contenido adicional de agua tenga que retirarse luego mediante destilación en un paso posterior.
- Las soluciones acuosas (K) son soluciones coloidales de poli(ácido silícico), las cuales pueden estabilizarse opcionalmente en una pequeña parte con iones de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, aluminio, hierro (II), hierro (III) y/o circonio, preferiblemente iones de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio y/o hierro (III), particularmente preferidos iones de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y/o de amonio, muy particularmente preferible iones de metal alcalino y/o de metal alcalino térreo y principalmente iones de metal alcalino.
- Por metales de metal alcalino se prefieren iones de sodio y/o de potasio, particularmente se prefieren iones de sodio.
- Por iones de metal alcalinotérreo se prefieren iones de magnesio, de calcio y/o de berilio, particularmente se prefieren iones de magnesio y/o de calcio, muy particularmente se prefieren iones de magnesio.
- La proporción molar de iones de metal a átomos de silicio en (K) es de 0:1 a 0,1:1, preferible de 0,002 a 0,04 : 1.

ES 2 411 108 T3

El sol de sílice (K) empleado tiene, después de ajustar el pH, un valor de pH de la fase acuosa de 1 a 6, preferible de 2 a 6, particularmente preferible de 2 a 4. Por una solución coloidal acuosa en este documento se entiende una solución de partículas de ácido silícico opcionalmente estabilizada con un diámetro medio de partículas entre 1 y 150 nm, las cuales no se depositan incluso durante el almacenamiento por un lapso de un mes a 20 °C.

- 5 Por un sol se entiende en este documento una solución dispersa coloidal, no coherente (es decir que cada partícula es movable libremente) de una sustancia en agua; aquí, un sol de sílice es una solución coloidal dispersa de dióxido de silicio en agua.

Los soles ácidos acuosos de sílice (K), empleados según la invención, pueden obtenerse, por ejemplo, de tres tipos diferentes:

- 10 - acidificando los soles de sílice alcalinos correspondientes,
- preparando a partir de ácidos silícicos de bajo peso molecular, preferiblemente silicato soluble, es decir partículas tipo sal con un diámetro por debajo de 1 nm, o
- mediante condensación de ésteres de ácidos silícicos de bajo peso molecular.

- 15 Las soluciones acuosas de soles alcalinos de sílice tienen por lo regular un valor de pH de 8 a 12, preferible de 8 a 11. Estos soles alcalinos de sílice se encuentran comercialmente disponibles y representan por consiguiente un producto de partida fácilmente disponible y preferido para el proceso de la invención.

Las partículas en estos soles alcalinos de sílice tienen la mayoría de las veces un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm, preferible 2 a 120, particularmente preferible 3 a 100, muy particularmente preferible 4 a 80, principalmente 5 a 50 y especialmente 8 a 40 nm.

- 20 El contenido de ácido silícico, calculado como SiO₂, es de 1 a 60 % en peso, preferible de 10 a 60, particularmente preferible de 10 a 40 % en peso. También pueden emplearse soles alcalinos de sílice con un contenido de sólidos más bajo, aunque luego el contenido adicional de agua tiene que retirarse por medio de destilación en un paso posterior.

Los soles alcalinos de sílice pueden estabilizarse con los iones de metal arriba mencionados.

- 25 La proporción molar de iones de metal a los átomos de silicio en (K) es de 0:1 a 0,1:1, preferible de 0,002 a 0,04 : 1.

El valor de pH de estos soles alcalinos de sílice por lo regular es de al menos 8, preferible 8 a 12, particularmente preferible 8 a 11 y muy particularmente preferible 8 a 10.

- 30 La preparación de los soles de sílice (K), a emplearse según la invención, a partir de estos soles alcalinos de sílice se efectúa ajustando el valor deseado de pH en estos soles de sílice, adicionando, por ejemplo, ácidos minerales o mezclando los soles alcalinos de sílice con un intercambiador de iones.

- 35 La acidificación puede efectuarse con ácidos cualesquiera, preferible con ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido metilsulfónico, ácido para-toluenosulfónico o incluso mezclando con un intercambiador de iones ácido, preferiblemente acidificando con ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido acético, particularmente preferible con ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico y muy particularmente preferible acidificando con ácido sulfúrico.

Representa una modalidad preferida producir los soles de sílice (K) mezclando soles alcalinos de sílice con un intercambiador de iones. Esto tiene como consecuencia que en los soles de sílice (K) el contenido de electrolito es bajo, por ejemplo menos de 0,2 % en peso y preferible menos de 0,1 % en peso.

- 40 Por electrolitos se entienden aquí otros componentes iónicos inorgánicos como silicatos, hidróxidos y protones. Estos electrolitos que provienen de modo preponderante de la estabilización de los soles alcalinos de sílice se adicionan a la suspensión para estabilizar las partículas después de su preparación.

- 45 También es concebible la producción de los soles de sílice (K) a partir de silicato soluble acidificando, por ejemplo, con un intercambiador de iones o mezclando con ácido mineral. Como silicato soluble se emplea para esto preferiblemente silicato de potasio y/o de sodio, que de modo particularmente preferido tiene una proporción de 1 a 10 mol de SiO₂ a 1 mol de óxido de metal alcalino, muy particularmente preferible 1,5 a 6 y principalmente 2 a 4 moles de SiO₂ a 1 mol de óxido de metal alcalino.

En este caso se deja reaccionar la mezcla de reacción hasta que se forma un sol de sílice (K) del tamaño preferido, y se continúa luego con el proceso de la invención.

5 Los ácidos silícicos de bajo peso molecular (ácido orto- y oligosilícico) son estables normalmente solo en soluciones acuosas altamente diluidas con un contenido de menos % en peso y por esto se concentran antes de usarlas más adelante.

Además, la preparación de los soles de sílice (K) puede efectuarse mediante condensación de ésteres de ácidos silícicos de bajo peso molecular. Estos son, la mayoría de las veces, ésteres de alquilo de C₁-C₄, particularmente preferidos ésteres de etilo de ácido oligo- y principalmente ortosilícico, los cuales forman soles de sílice (K) ácidos o alcalinos.

10 En el paso (i) el sol de sílice acuoso ácido se mezcla con la cantidad de 0,5 a 5 veces (respecto de la cantidad de agua del sol de sílice empleado) de al menos un solvente orgánico (L). Opcionalmente se diluye antes o al mismo tiempo con agua.

El solvente orgánico (L) se selecciona de acuerdo con los siguientes criterios: En las condiciones de mezcla debe tener tanto una miscibilidad suficiente con agua como también una miscibilidad don el poliol.

15 La miscibilidad con agua en las condiciones de reacción debe ser de al menos 5 % en peso (respecto de la mezcla preparada de agua-solvente), preferible de al menos 25 % en peso y particularmente preferible de al menos 70 % en peso, principalmente el solvente debe formar una solución homogénea con agua en todas las proporciones de mezcla porque en el caso de una miscibilidad muy baja existe el riesgo de se forme un gel del sol modificado de sílice o floculen agregados de nanopartículas.

20 El poliol debe ser totalmente soluble en el solvente (L) o en la mezcla de agua-solvente.

Además, es preferible si los solventes (L) logran suspender, sin sedimentación, al menos 2 g/l de los silicatos formados.

Además, el solvente (L) debe tener un punto de ebullición menor a 150 °C en un rango de presión desde presión normal hasta 5 hPa, de modo que pueda separarse sencillamente por medio de destilación.

25 El solvente (L) sirve como agente de separación para retirar el agua. En una modalidad preferida, el solvente (L) forma con agua un azeotropo o heteroazeotropo en las condiciones de la destilación, de tal modo que el destilado forma una fase acuosa y una orgánica.

30 Ejemplos de solventes (L) adecuados son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol, 1-cloro-2-propanol, ciclopentanol, ciclohexanol, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol, 2-etoxietanol, 2-metil-2-propanol, 2-metoxietanol, dimetilformamida, acetonitrilo, dimetilsulfóxido y acetona. Otros ejemplos son metiletilcetona y acetato de etilo.

En el paso (ii) el poliol se introduce a esta solución. Polioles preferidos son polieteroles (b1). Polieteroles adecuados (b1) tienen preferentemente un peso molecular de más de 96 g/mol. Además, se prefiere politetrahidrofurano (b3) con un peso molecular de 550 a 4000 g/mol.

35 Polieteroles (b1) se preparan según métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónico con hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores y adicionando al menos una molécula de iniciador que contiene enlazados casi siempre 2 a 10 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio o fluoruro de boro-eterato de uno o varios óxidos de alquilenos con 2 a 4 átomos de carbono en el residuo de alquilenos. Óxidos de alquilenos adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Además, como catalizadores también pueden emplearse compuestos de cianuro multimetálico, los llamados catalizadores DMC. Como catalizador también pueden emplearse aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, tributilamina, trimetilamina, dimetiletanolamina o dimetilciclohexilamina. Los óxidos de alquilenos pueden usarse individualmente, de manera alterna sucesivamente o como mezclas.

40

45 Polioles preferidos se basan en óxido de propileno y óxido de etileno. Polioles adecuados comprenden polioles de espuma esponjados en bloques, polioles de espuma moldeados, polioles de espuma rígidos, polioles C.A.S.E. ("coatings, adhesives, sealants, elastomers" o revestimientos, adhesivos, selladores, elastómeros) y glicoles tales como propilenglicol. La funcionalidad del poliol puede ser de 2 a 10, el peso molecular puede ser de 96 a 20 000 g/mol y el contenido de óxido de polipropileno en general es de 50 a 100% en peso, preferiblemente de 50 a 99% en peso.

50

ES 2 411 108 T3

Los polioles también pueden emplearse para la preparación de prepolímeros de poliisocianato.

Como molécula iniciadora se consideran agua o alcoholes bi- o polihídricos, como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa. Además, se consideran polioles a base de iniciadores amínicos, como trietanolamina, dietanolamina, etilenediamina y toluendiamina.

Como polieterol puede emplearse además politetrahidrofurano. En tal caso, el peso molecular promedio numérico del politetrahidrofurano es usualmente de 550 a 4000 g/mol, preferible de 750 a 3000 g/mol, particularmente preferible de 800 a 2500 g/mol y principalmente cerca de 2000 g/mol.

También pueden emplearse mezclas de polieteroles.

10 En un paso (iii) se retira destilando agua y solvente orgánico de esta solución. La destilación de agua y del solvente orgánico (L) se efectúa a presión normal o reducida, preferiblemente a 100 hPa hasta presión normal, particularmente preferible a 50 hPa hasta presión normal, muy particularmente preferible a 20 hPa hasta presión normal y principalmente a 10 hPa hasta presión normal.

15 La temperatura a la que se efectúa la destilación depende de la temperatura de ebullición de agua y/o del solvente orgánico (L) a la presión respectiva.

Las condiciones de destilación se seleccionan preferiblemente de tal modo que el solvente orgánico en condiciones como agente de separación efectivo para agua, principalmente de tal modo que el agua y el solvente orgánico forman un azeotropo en las condiciones.

Preferiblemente, la temperatura no es mayor a 140 °C, particularmente preferible no mayor a 120 °C.

20 La destilación puede efectuarse de manera discontinua, semicontinua o continua.

Por ejemplo, puede efectuarse de modo discontinuo de un tanque con agitación al cual puede incorporarse opcionalmente una columna de rectificación.

25 El suministro de calor en el tanque con agitación se efectúa mediante intercambiadores de calor que se encuentran adentro y/o afuera de una estructura convencional y/o calefacción de camisa doble, preferentemente un evaporador de recirculación que se encuentra externamente con recirculación natural o forzada. El entremezclado de la mezcla de reacción se efectúa de manera conocida, por ejemplo revolviendo, circulando con bomba o mediante convección natural.

La destilación se efectúa continuamente de modo preferible pasando la carga de destilación por un evaporador de película caída o un intercambiador de calor.

30 Como aparato de destilación para esto son adecuados todos los aparatos de destilación conocidos para el especialista, por ejemplo evaporador de recirculación, evaporador de película delgada, evaporador de película caída, evaporador de escobillas, cada uno opcionalmente con columnas de rectificación y columnas de agotamiento incorporadas. Como intercambiadores de calor son adecuados, por ejemplo, evaporador de Robert o intercambiadores de calor de tubos o de placas.

35 Agua y solvente (L) se retiran por lo regular destilando en la mayor medida posible. El contenido de sílice en el poliol es de 5 a 60 % en peso, preferible de 5 a 50 y particularmente preferible de 10 a 40 % en peso.

El contenido residual de agua en el producto terminado debe ser menor a 5 % en peso, preferiblemente menos que 3, particularmente preferible menos que 2, muy particularmente preferible menos que 1, principalmente menos que 0,5 y especialmente menos que 0,3 % en peso.

40 El contenido residual de solvente (L) en el producto terminado debe ser menor a 5 % en peso, preferiblemente menor a 1, particularmente preferible menor a 0,5 y muy particularmente preferible menor a 0,2 % en peso.

El retiro del agua también puede efectuarse mediante absorción, pervaporación o difusión a través de membranas, en lugar de destilación.

45 De acuerdo con la invención, las partículas de ácido silícico se modifican superficialmente en el paso (iv) adicionando un silano (S). El silano (S) tiene al menos un grupo sililo, preferiblemente de modo exacto al menos mono- a trialcóxilado, preferiblemente bi- a trialcóxilado, particularmente preferible de modo exacto trialcóxilado.

Además, el silano tiene al menos un sustituyente de alquilo, arilo o cicloalquilo, en cuyo caso este sustituyente tiene opcionalmente heteroátomos, que pueden ser no reactivos o reactivos respecto de un alcohol, una amina o un isocianato.

Por grupos sililo alcoxilados se entienden grupos $(R^1-O)_n-Si-$,

5 En los cuales

R^1 representa alquilo de C_1 a C_{20} , preferiblemente alquilo de C_1 a C_4 y

n representa un número entero de 1 a 3, preferible 2 a 3 y particularmente preferible representa 3.

Ejemplos de alquilo de C_1 a C_{20} son metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo, *ter*-butilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, 2-etilhexilo, *n*-decilo, *n*-dodecilo, *n*-tetradecilo, *n*-hexadecilo, *n*-octadecilo y *n*-eicosilo.

10 Ejemplos de alquilo de C_1 a C_4 son metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *ter*-butilo.

Residuos preferidos R^1 son metilo, etilo, *n*-butilo y *ter*-butilo, particularmente preferible metilo y etilo.

Los sustituyentes pueden ser tanto reactivos como también no reactivos respecto de un alcohol, un amina o un isocianato. Los sustituyentes no reactivos pueden ser grupos alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 20 átomos de C, tal como alquilo de C_1 a C_{20} , por ejemplo metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo, *ter*-butilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, 2-etilhexilo, *n*-decilo, *n*-dodecilo, *n*-tetradecilo, *n*-hexadecilo, *n*-octadecilo, *n*-eicosilo, ciclohexilo y fenilo.

15

Compuestos (S) preferidos son metiltrimetoxisilano, *n*-propiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, *n*-octiltrietoxisilano, isobutiltrietoxisilano, *n*-butiltrimetoxisilano, *t*-butiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, benciltrietoxisilano, trimetilmtoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltrietoxisilano, buteniltrietoxisilano, *n*-deciltrietoxisilano, di-*n*-butildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, dodecilmetildietoxisilano, dodeciltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, hexadeciltrietoxisilano, hexadeciltrietoxisilano, hexiltrietoxisilano, hexiltrietoxisilano, isobutylmetiltrietoxisilano, isobutiltrietoxisilano, *n*-octadeciltrietoxisilano, *n*-octadeciltrietoxisilano, *n*-octadecilmtilmetildimetoxisilano, *n*-octadecilmtildietoxisilano, *n*-octilmtildietoxisilano, octildimetilmtoxisilano, pentiltrietoxisilano, fenilmtilmetildimetoxisilano, feniltrietoxisilano.

20

25 Los grupos no reactivos también pueden tener heteroátomos, por ejemplo grupos de éter y tioéter. Una clase particular de estos sustituyentes son compuestos de polioxilalquileno monofuncionales, por ejemplo a base de óxido de etileno y óxido de propileno.

Compuestos (S) preferidos son 2-[metoxi(polietileno)propil]-trimetoxisilano, 3-metoxipropiltrimetoxisilano, bromofeniltrimetoxisilano, 3-bromopropiltrimetoxisilano, 2-cloroetilmetildimetoxisilano, (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)trietoxisilano, (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)trimetoxisilano, dietilfosfatoetiltrietoxisilano, 2-(difenilfosfino)etil-trietoxisilano, 3-(*N,N*-dimetilaminopropil)trimetoxisilano, 3-metoxipropiltrimetoxisilano, 3-(metacriloxi)propiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-(metacriloxi)propiltrietoxisilano, 3-(metacriloxi)propilmtilmetildimetoxisilano.

30

Los grupos reactivos están unidos como grupos espaciadores con los grupos sililo a través de los grupos alquileno, cicloalquileno o arileno, preferiblemente grupos de alquileno.

35

Ejemplos de éstos son metileno, 1,2-etileno ($-CH_2CH_2-$), 1,2-propileno ($-CH(CH_3)-CH_2-$) y/o 1,3-propileno ($-CH_2-CH_2-CH_2-$), 1,2-, 1,3- y/o 1,4-butileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno o 1,10-decileno, preferible metileno, 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, particularmente preferible metileno, 1,2-etileno, 1,2- y/o 1,3-propileno y/o 1,4-butileno y muy particularmente preferible metileno, 1,2-etileno, 1,2- y/o 1,3-propileno.

40

Grupos reactivos preferidos son un grupo amino primario, un grupo hidroxilo, un grupo tiol y un grupo epoxi.

Compuestos (S) preferidos son 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmtilmetildimetoxisilano, 3-aminopropildimetilmtoxisilano, 3-aminopropildimetilettoxisilano, *N*-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmtilmetildimetoxisilano, *N*-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmtildietoxisilano, *N*-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmtoxisilano, *N*-(2'-aminoetil)-3-aminopropiletoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 4-aminobutiltrietoxisilano, 1-amino-2-(dimetilettoxisilil)propano, (aminoetilaminoetil)feniltrimetoxisilano, *N*-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrietoxisilano, *p*-aminofeniltrimetoxisilano, 3-aminopropilmtildietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 11-aminoundeciltrietoxisilano,

45

(3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)trietoxisilano, N-(hidroxietil)-N-metilaminopropiltrimetoxisilano, hidroximetiltrietoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, N-metilaminopropilmetildimetoxisilano, bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrietoxisilano.

Compuestos (S) particularmente preferidos son trialcoxisilanos que están sustituidos con los grupos sustituidos:

- 5 - CH₂-CH₂-CH₂-NH₂
 - CH₂-CH₂-CH₂-SH
 - CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂
 - CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂OH)₂

10 Los grupos mencionados reaccionan con grupos isocianato y por lo tanto dan lugar a un enlace covalente de las partículas de silicato con la matriz de PU. Además, se prefieren trialcoxisilanos que están sustituidos con un grupo glicidoxipropilo -CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH(O)CH₂. El grupo epoxi puede reaccionar con grupos amino, por ejemplo de polieteraminas monofuncionales o componentes que tienen grupos de hidroxilo, por ejemplo polioles hiper-ramificados.

15 También pueden emplearse compuestos de silano que contienen dos o más grupos silano. Tales compuestos se describen en WO 2004/035649. Ejemplos son óxido de bis(3-metildimetoxisililpropil)polipropileno, bis(trietoxisilil)etano, bis(trietoxisilil)octano, 1,6-bis(trimetoxisilil)hexano, bis(metildietoxisililpropil)amina y bis(trietoxisililpropil)amina.

20 Mediante la reacción con el compuesto (S) la superficie del sol de sílice (K) empleado se modifica de tal modo que se mejora la compatibilidad entre el sol de sílice originalmente polar y el poliol. Mediante combinación de los diversos silanos, por ejemplo mediante combinación de silanos reactivos y no reactivos, determinados efectos pueden regularse de manera dirigida. También es posible emplear mezclas de partículas de silicato modificados de manera diferente.

En general (S) se emplea en una cantidad de 0,1 a 20 mmol por m² de superficie de (K).

25 Esto corresponde por lo regular a una cantidad de 0,01 a 5 mmol (S) por gramo de (K), preferiblemente de 0,05 a 4 mmol de (S) por gramo de (K) y particularmente preferible 0,1 a 3 mmol de (S) por gramo (K).

Para este propósito, la reacción con (S) se efectúa revolviendo a una temperatura de 10 a 100 °C, preferiblemente de 20 a 90, particularmente preferible de 30 a 80 °C.

En estas condiciones de reacción se deja reaccionar 1 a 48 horas, preferible 2 a 48 horas, particularmente preferible 2 a 36 horas, particularmente preferible 4 a 24 horas.

30 El silano (S) se adiciona en cantidades de 0,1 a 30 % molar, preferiblemente 0,3 a 25 y particularmente preferible 0,5 a 20 % molar respecto del contenido de SiO₂.

El silano (S) puede adicionarse a la mezcla de sol de sílice (K) y solvente (L) obtenida en el paso (i).

35 Pero el silano (S) se adiciona preferiblemente después de (ii) juntar la mezcla con el poliol y (iii) retirar al menos parcialmente destilando el solvente orgánico (L). Si el silano (S) se adiciona solo después del paso de destilación (iii), preferiblemente se realiza un segundo paso de destilación en el cual se retiran el solvente opcionalmente introducido con el silano así como otros componentes volátiles.

40 En un paso opcional (v) se ajusta el pH del poliol que contiene silicato a un valor de 7 a 12. Esto se efectúa adicionando un compuesto fuertemente básico. Compuestos fuertemente básicos adecuados son hidróxidos de metal alcalino (NaOH, KOH, LiOH) y alcoholatos de metal alcalino. Adicionando el compuesto fuertemente básico puede elevarse la reactividad de los componentes de poliol. Esto se atribuye a que los grupos silanol ácidos en la superficie de las partículas de ácido silícico pueden adsorber el catalizador de amina, por lo cual se disminuye la reactividad del sistema de poliuretano. Esto puede contrarrestarse adicionando un compuesto básico.

45 El ajuste del pH adicionando un compuesto fuertemente básico también puede realizarse antes de adicionar el silano. En una modalidad del método de acuerdo con la invención primero se ajusta el pH a un valor de 7 a 12, opcionalmente con el compuesto fuertemente básico, el solvente introducido se retira por destilación, a continuación se adiciona el silano (S) y después de la silanización se retiran por destilación los componentes volátiles. En otra

modalidad del proceso de acuerdo con la invención primero se adiciona el silano (S), a continuación se ajusta el pH adicionando el compuesto fuertemente básico a un valor de 7 a 12, y se retiran los componentes volátiles después de la silanización.

5 Los polioles que contienen sílice, producidos de acuerdo con la invención, pueden emplearse como componente poliol para producir poliuretanos. El campo de empleo de los polioles que contienen sílice, preparados de acuerdo con la invención, es muy amplio. Por ejemplo, pueden usarse para producir poliuretano compacto como, por ejemplo, adhesivos, recubrimiento, aglutinante, productos para encapsular, poliuretanos termoplásticos y elastómeros. Además pueden usarse para producir espuma poliuretánica microcelular, por ejemplo para aplicaciones en calzado, espuma estructural, espuma integral y poliuretanos RIM, por ejemplo para barras de 10 parachoques. Además pueden usarse para producir espumas de alta densidad, por ejemplo espuma semirrígida y espuma para el fondo de las alfombras, espumas de baja densidad como, por ejemplo, espuma flexible, espuma rígida, espuma termo-moldeada y espuma para empacar.

15 Los materiales de poliuretano se producen mezclando a) poliisocianatos orgánicos con b) polioles que contienen polioles con contenido de sílice, opcionalmente c) agentes extensores de cadena y/o de reticulación, d) propelentes, e) catalizadores y opcionalmente f) adyuvantes y aditivos para producir una mezcla de reacción y dejando reaccionar es mezcla de reacción.

20 Los poliisocianatos a) usados para la producción de materiales poliuretánicos comprenden compuestos a base de metanodifenildiisocianato (en lo sucesivo denominado MDI), toluenediisocianato, isoforondiisocianato, naftalindiisocianato o hexametildiisocianato. Por MDI se entiende 2,4-MDI, 4,4'-MDI y homólogos policíclicos así como mezclas de los mismos.

25 El poliisocianato a) puede emplearse en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar el MDI descrito previamente, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a cerca de 80 °C, con polieteroles (b1) y/o poliesteroles (b2), para producir el prepolímero. Como polieteroles (b1) se emplean preferentemente los polieteroles previamente descritos. En tal caso, además de los prepolímeros de poliisocianato a base de poliéteres así como los prepolímeros de poliisocianato a base de poliésteres, también pueden emplearse sus mezclas así como prepolímeros de poliisocianato a base de poliéteres y poliésteres. El contenido de NCO se encuentra en tal caso, preferentemente, por ejemplo, para prepolímeros a base de MDI, en el rango de 2 % a 30 %, particularmente preferible de 5 % a 28% y principalmente de 10 % a 25 %.

30 Como componente de poliol para producir prepolímeros también pueden emplearse las dispersiones de polieterol que contienen sílice.

Opcionalmente, durante la producción de los prepolímeros de isocianato a los polioles mencionados se adicionan extensores de cadena © usuales. Tales sustancias se describen a continuación bajo la letra d).

35 Como polioles b) pueden emplearse los polieteroles (b1) o poli-THF (b3), los cuales también pueden emplearse en las dispersiones que contienen sílice. Pero también pueden emplearse otros polieteroles (b1), poliesteroles (b2) y poli-THF (b3). Polioles b) adecuados se describen en The Poliurethane Book, Randall y Lee, Wiley 2002, páginas 99-112. Poliesteroles (b2) adecuados se producen, por ejemplo, mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, 40 ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalindicarboxílicos isoméricos.

45 Durante la preparación de los materiales de espuma poliuretánica también están presentes un propelente d) y/o agua. Como propelente d) además de agua pueden emplearse además, de manera adicional, compuestos de acción química y/o física conocidos. Por propelentes químicos se entienden compuestos que forman productos gaseosos mediante reacción con isocianato como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por propelentes físicos se entiende compuestos que se disuelven o emulsionan en las sustancias reactivas de la producción de poliuretano y se evaporan en las condiciones de formación del poliuretano. En este caso se trata, por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos como, por ejemplo, alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluorclorohidrocarburos y éteres, ésteres, cetonas, acetales así como compuestos inorgánicos y orgánicos que 50 liberan nitrógeno al calentar, o mezclas de los mismos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 hidrocarburos, o fluorohidrocarburos como Solkane® 365 mfc de la empresa Solvay Fluorides LLC.

55 Como agentes extensores de cadena c) se emplean sustancias con un peso molecular preferentemente menor a 600 g/mol, particularmente preferible de 56 a 600 g/mol, en cuyo los extensores de cadena tienen dos átomos de hidrógeno reactivos respecto de los isocianatos. Estos pueden emplearse individualmente o preferiblemente en forma de mezclas. Preferentemente se emplean dioles con pesos moleculares menores a 600, particularmente

preferible de 60 a 400 y principalmente 60 a 300. Se toman en consideración, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propandiol, pentandiol, tripropilenglicol, 1,10-decandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo, de bajo peso molecular, a base de óxido de etileno y/o 1,2-propileno y los dioles previamente mencionados como moléculas iniciadoras. Particularmente preferible, como extensores de cadena d) se emplean monoetilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol o mezclas de los mismos.

Opcionalmente, además de agentes extensores de cadena también pueden emplearse agentes de reticulación. Estos son sustancias con un peso molecular menor a 450 g/mol y tienen 3 átomos de hidrógeno reactivos respecto de isocianato, por ejemplo trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilolpropano o poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo, con bajo peso molecular, a base de óxido de etileno y/o de 1,2-propileno y los previamente mencionados trioles como moléculas iniciadoras.

Siempre que los agentes extensores de cadena c) encuentren aplicación, éstos se emplean convenientemente en cantidades de 1 a 60 % en peso, preferentemente 1,5 a 50 % en peso y principalmente 2 a 40 % en peso, respecto del peso de los componentes (b) a (f).

Como catalizadores e) para la preparación de los materiales de poliuretano se usan preferiblemente compuestos que aceleran la reacción del propelente con los compuestos a) que tienen grupos isocianato. Pueden mencionarse, por ejemplo, amidinas tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina, pentametildietilentriamina, éter tetrametildiaminoetilico, urea, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilciclohexilamina, bis(N,N-dimetilaminoetil)éter, N,N,N',N'-pentametildietilnetriamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, 2-((2-dimetilaminoetoxi)etilmetilamino)etanol, 1-(bis(3-dimetilamino)-propil)amino-2-propanol, N,N',N''tris(3-dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, éter dimorfolinodietílico, N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N'',N''-pentametildipropilnetriamina, N,N'-diethylpiperazina. Asimismo se toman en consideración compuestos organo-metálicos tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, mercaptida de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, carboxilatos de bismuto tales como neodecanoato de bismuto (III), etilhexanoato de bismuto 2 y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos, propionato de fenilmercurio, octoato de plomo, acetato/octoato de potasio, formiatos de amonio cuaternarios y acetilacetato de hierro. Los compuestos organometálicos pueden emplearse solos o preferentemente en combinación con aminas fuertemente básicas.

Preferentemente se usan 0,001 a 5 % en peso, principalmente 0,05 a 2 % en peso de catalizador o combinación de catalizador, respecto del peso de los componentes a) a c).

A la mezcla de reacción también pueden adicionarse opcionalmente, además, adyuvantes y/o aditivos f) para la producción de los materiales poliuretánicos. Pueden mencionarse, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, otros agentes de separación, materiales de carga, colorantes, pigmentos, protectores de hidrólisis, sustancias absorbentes de olor y sustancias con efecto fungistático y/o bacteriostático.

Como sustancias tensioactivas se toman en consideración, por ejemplo, compuestos que sirven para apoyar la homogeneización de las sustancias de partida y opcionalmente también son adecuadas para regular la estructura de las celdas. Pueden mencionarse, por ejemplo, emulsionantes como las sales de sodio de sulfatos ricinoleicos o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales de álcali o de amonio de ácido dodecilbenceno o dinaftilmetandisulfónico, y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileo y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ácido ricinoleico, aceite de ricino sulfonado y aceite de cacahuete, y reguladores de celda como parafina, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar el efecto emulsionante, la estructura de las celdas y/o la estabilización de la espuma, también son adecuados los acrilatos oligoméricos con residuos de polioxialquileo y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas usualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los componentes a) a c).

Los materiales poliuretánicos se producen según el método one-shot (una sola carga) o el método de prepolímero con ayuda de tecnología de baja presión o de alta presión. Las espumas pueden prepararse como espuma en

bloque o como espuma moldeada. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en "The Poliurethanes book" de Randall and Lee, Eds, Wiley, 2002.

La invención se ilustra más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

- 5 A. Transferencia de nanopartículas de dióxido de silicio no modificadas a polioles y preparación de dispersiones estables de dióxido de silicio (ejemplos de referencia)

Ejemplo A1:

10 A 900 g de un sol de sílice ácido disponible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionaron 450 g de isopropanol, 450 g de n-propanol y 720 g de poliol 1. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se retiró a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas, y en las últimas 1 a 2 horas la temperatura alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

Ejemplo A2:

15 400 g de un sol de sílice acuoso disponible comercialmente (Levasil® 200/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) se desionizaron adicionando DOWEX® MONOSFERE® 650C (H) resina de intercambio iónico a un valor de pH de 2,1. 333 g del sol de sílice desionizado se mezclaron con 333 g de isopropanol y 400 g de poliol 1. Una mezcla de agua-isopropanol se retiró a presión reducida a una temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas, y la temperatura en las últimas 1 a 2 horas alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

Ejemplo A3:

25 500 g de un sol de sílice acuoso disponible comercialmente (Levasil® 100/45% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 30 nm, pH 10,0, concentración de dióxido de silicio: 45 % en peso) se desionizaron adicionando DOWEX® MONOSFERE® 650C (H) resina intercambiadora de cationes a un valor de pH de 2,1. 444,4 g del sol de sílice desionizado se mezclaron con 222 g de isopropanol, 222 g de n-propanol y 800 g de poliol 1. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se retiró a presión reducida a temperatura creciente desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas y la temperatura en las últimas 1 a 2 horas alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

Ejemplo A4:

35 700 g de un sol de sílice acuoso disponible comercialmente (Levasil® 300/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 9 nm, pH 10,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) se desionizaron adicionando DOWEX® MONOSFERE® 650C (H) resina intercambiadora de cationes a un valor de pH de 2. 666,7 g del sol de sílice desionizado se mezclaron con 300 g de isopropanol, 300 g de n-propanol y 1133,3 g de poliol 1. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se retiró a presión reducida a temperatura creciente desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas y la temperatura en las últimas 1 a 2 horas alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 15 % en peso.

Ejemplo A5:

45 A 300 g de un sol de sílice ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionaron 750 g de isopropanol, 750 g de n-propanol y 340 g de poliol 2. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se retiró a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas y en las últimas 1 a 2 horas la temperatura alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 15 % en peso.

Ejemplo A6:

5 A 375 g de un sol de sílice ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionaron 1000 g de isopropanol, 500 g de n-propanol y 425 g de poliol 3. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se retiró a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas y en las últimas 1 a 2 horas la temperatura alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 15 % en peso.

Ejemplo A7:

10 A 200 g de un sol de sílice ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionaron 200 g de isopropanol, 200 g de n-propanol y 160 g de poliol 4. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se separó por medio de destilación a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 6 horas y en las últimas 1 a 2 horas la temperatura alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

Ejemplo A8:

20 A 200 g de un sol de sílice ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionaron 100 g de isopropanol, 100 g de n-propanol y 226,7 g de poliol 5. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se retiró a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 6 horas y en las últimas 1 a 2 horas la temperatura alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 15 % en peso.

Ejemplo A9:

25 A 200 g de un sol de sílice ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionaron 160 g de isopropanol y 160 g de poliol 6. Una mezcla de agua e isopropanol se retiró mediante destilación a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 6 horas y en las últimas 1 a 2 horas la temperatura alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

30 **Ejemplo A10:**

35 A 200 g de un sol de sílice ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionaron 100 g de isopropanol, 100 g de n-propanol y 40 g de poliol 7. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se retiró a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 6 horas y en las últimas 1 a 2 horas la temperatura alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 50 % en peso.

Ejemplo A11:

40 A 1250 g de un sol de sílice ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionaron 1000 g de isopropanol, 1000 g de n-propanol y 583,3 g de poliol 8. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol se retiró a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde de 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas y en las últimas 1 a 2 horas la temperatura alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 30 % en peso.

45 **B. Modificación de superficie de nanopartículas de dióxido de silicio en polioles**

La concentración de dióxido de silicio de la dispersión después de la modificación de superficie se refiere a dióxido de silicio puro.

Ejemplo B1:

5 En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 500 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 214,3 g de poliol 1, 10,8 g (0,6 mol) de agua y 27,2 g (0,2 mol) de metiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a 70 °C. Después de dejar enfriar, a presión reducida, a 75 °C se retiraron destilando los componentes volátiles durante un lapso de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 14 % en peso.

Ejemplo B2:

10 En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 500 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 214,3 g de poliol 1, 4 g (0,22 mol) de agua y 13,2 g (0,11 mol) de dimetildimetoxisilano (de Fluorochem, Old Glossop, Gran Bretaña). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a 70 °C. Después de dejar enfriar, los componentes volátiles se retiraron por destilación a presión reducida, a 75 °C, durante un lapso de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 14 % en peso.

Ejemplo B2b:

15 En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 150 g de un sol de sílice acuoso ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso), 75 g de isopropanol, 75 g de n-propanol y 170 g de poliol 1. Luego se adicionaron 4,8 g (0,04 mol) de dimetildimetoxisilano (de Fluorochem, Old Glossop, Gran Bretaña) y la mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente. Una mezcla de agua, iso- y n-propanol así como otros componentes volátiles se retiraron mediante destilación a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde de 30 °C a 75 °C por un lapso de 4 horas y la temperatura en las últimas 1 a 2 horas alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 15 % en peso.

Ejemplo B3:

25 En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 750 g de una dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 500 g de poliol 1, 8,9 g (0,5 mol) de agua y 82,4 g (0,16 mol) de una solución etanólica al 62 % en peso de bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltriethoxisilano (de ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe, Alemania). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente. Después de evaporar los componentes volátiles a presión reducida y 75 °C por un lapso de 2 horas, se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 12 % en peso.

Ejemplo B4:

35 En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 300 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 300 g de poliol 1 y 8,8 g (0,04 mol) de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a 70 °C. Después de dejar enfriar se retiraron a presión reducida a 75 °C los componentes volátiles durante un lapso de 2 horas y se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 10 % en peso.

Ejemplo B5:

40 En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 300 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 300 g de poliol 1 y 12,9 g (0,07 mol) de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a 70 °C. Después de dejar enfriar se retiraron los componentes volátiles a presión reducida a 75 °C durante un lapso de 2 horas y se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 10 % en peso.

Ejemplo B6:

50 En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclan 440,7 g de una dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 90 g de poliol 1 y 55 g (0,023 mol) de un triethoxisilano (HBP-silano) funcionalizado con un poliol hiper-ramificado. La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente. Los componentes volátiles se retiraron a presión reducida a 75 °C por

un lapso de 2 horas y se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con un contenido de dióxido de silicio de 16,6 % en peso. El trietoxisilano funcionalizado con un poliol hiper-ramificado se produjo por reacción de 11,07 g (0,05 mol) de 3-aminopropiltriethoxisilano y 8,71 g (0,05 mol) de 2,4-diisocianato-1-metilbenceno (2,4-TDI) en 700 mL de diclorometano por un lapso de 1 hora a temperatura ambiente. Luego se
 5 adicionaron 97 g (0,05 mol) de un poliol hiper-ramificado ($M_w=1940$ g/mol) y una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestano, la mezcla resultante se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente y se separó el diclorometano a presión reducida.

Ejemplo B7:

10 En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 600 g de una dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso del ejemplo A1, 200 g de poliol 1 y 53,5 g (0,06 mol) de trimetoxisilano (que puede obtenerse mediante reacción de 3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano y Jeffamin XTJ-505). La mezcla resultante se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente. Los componentes volátiles se separaron a presión reducida a 75 °C por un lapso de 2 horas, y se obtuvo
 15 una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 15 % en peso. Para producir el silano se mezclaron 28,3 g (0,12 mol) de 3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y 71,7 g (0,12 mol) de Jeffamin XTJ-505 (de Huntsman) y se revuelve a 60 °C por una noche.

Ejemplo B8:

20 En un matraz de vidrio de 3 litros equipado con un agitador se mezclaron 1000 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 818 g de poliol 1 y 59,3 g (0,27 mol) de N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina (Z6020 de Dow Corning). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a 70 °C. Después de dejar enfriar se retiraron a presión reducida, a 75 °C, los componentes volátiles durante un lapso de 2 horas y se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 11 % en peso.

Ejemplo B9:

25 En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 150 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 50 g de poliol 1, 1,80 g (0,10 mol) de agua, 2,72 g (0,02 mol) de metiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y 2,40 g (0,02 mol) de dimetildimetoxisilano (de Fluorochem, Old Glossop, Gran Bretaña). La mezcla obtenida se revolvió por
 30 24 horas a 70 °C. Después de dejar enfriar se retiraron mediante destilación a presión reducida, a 75 °C, los componentes volátiles durante un lapso de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 15 % en peso.

Ejemplo B 10:

35 En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 150 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso, 50 g de poliol 1, 0,8 g (0,04 mol) de agua y 2,04 g (0,015 mol) de metiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y 15 min a temperatura ambiente. A esta mezcla se adicionaron 3,32 g (0,015 mol) de aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente y después se retiraron mediante destilación a presión reducida, a 75 °C, los componentes volátiles durante un lapso
 40 de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 15 % en peso.

C. Modificación del pH de las dispersiones de dióxido de silicio-poliol

Ejemplo C1: Modificaciones del pH de la dispersión de dióxido de silicio usando una solución al 20% de etóxido de sodio en etanol (ejemplo de referencia)

45 En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 1100 g de dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso del ejemplo A1 con 471 g de poliol 1 y se obtuvo una dispersión de dióxido de silicio al 14 % en el poliol (al mezclar 3 g de esta dispersión con 17 g de agua desionizada se obtuvo un valor de pH de 4,3 y después de adicionar 0,4 g de una solución al 0,1 % de rojo de cresol en etanol como indicador de ácido-base a la mezcla, el color cambió a amarillo). 4,4 g de una solución al 20 % de
 50 etóxido de sodio en etanol (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) se adicionaron, la mezcla obtenida se revolvió por 30 minutos a temperatura ambiente y se separó el etanol a presión reducida, a 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de dispersión de dióxido de silicio-poliol con una concentración de dióxido de silicio de 14 % en peso. Al mezclar 3 g de

la dispersión con 17 g de agua desionizada se obtuvo un valor de pH de 8,9 y después de adicionar 0,4 g de una solución etanólica al 0,1 % de rojo de cresol (como indicador de ácido-base) a la mezcla, el color cambió a rojo. Los valores de pH se determinaron usando un pH-metro de Hanna Instruments HI 221 el cual está equipado con un electrodo de pH HI 1131.

5 **Ejemplo C2:** Modificación de la superficie de la muestra del ejemplo C1

En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 785 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 con una concentración de dióxido de silicio de 14 % en peso y un valor de pH de 8,9 del ejemplo C1, 4,3 g (0,24 mol) de agua y 14,5 g (0,12 mol) de dimetildimetoxisilano (de Fluorochem, Old Glossop, Gran Bretaña). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a 70 °C. Después de dejar enfriar se retiraron a presión reducida a 75 °C los componentes volátiles por un lapso de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de la dispersión de dióxido de silicio-poliol con una concentración de dióxido de silicio de 14 % en peso. Al mezclar 3 g de la dispersión con 17 g de agua desionizada se obtuvo un valor de pH de 9,5 y después de adicionar 0,4 g de una solución etanólica al 0,1 % de rojo de cresol (como indicador de ácido-base) a la mezcla el color cambió a rojo. Los valores se determinaron usando un pH-metro HI 221 de Hanna Instruments el cual estaba equipado con un electrodo de pH HI 1131.

Ejemplo C3: Modificación de la superficie en el poliol y cambio posterior del valor de pH

En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclaron 550 g de dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso del ejemplo A1, 235,7 g de poliol 1, 4,3 g (0,23 mol) de agua y 14,5 g (0,12 mol) de dimetildimetoxisilano (de Fluorochem, Old Glossop, Gran Bretaña). La mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a 70 °C. Al mezclar 3 g de la dispersión con 17 g de agua desionizada se obtuvo un valor de pH de 4,6 y después de adicionar 0,4 g de una solución etanólica de rojo cresol al 0,1 % como indicador de ácido-base a la mezcla, el color cambió a amarillo. Después de dejar enfriar se adicionaron 2,2 g de una solución etanólica al 20 % de etóxido de sodio (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). Después de revolver por 30 minutos se retiraron a presión reducida a 75 °C los componentes volátiles por un lapso de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 14 % en peso. Al mezclar 3 g de la dispersión con 17 g de agua desionizada se obtuvo un valor de pH de 10,2, y después de adicionar de 0,4 g de una solución etanólica al 0,1 % de rojo cresol (indicador de ácido-base) a la mezcla el color cambió a rojo. Los valores de pH se determinaron usando un pH-metro HI 221 de Hanna Instruments, el cual estaba equipado con un electrodo de pH HI 1131.

30 D. Modificación de superficie de nanopartículas de dióxido de silicio en agua/solvente y transferencia de las partículas modificadas de dióxido de silicio a l poliol

Ejemplo D1:

En un matraz de vidrio de 2 litros equipado con un agitador se mezclan 500 g de un sol de sílice ácido acuoso disponible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso), 250 g de isopropanol y 250 g de n-propanol. Luego se adicionaron 15 g (0,11 mol) de metiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y la mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente. Después de completar la silanización se adicionaron 400 g de poliol 1, y después de revolver agua, isopropanol, n-propanol y otros componentes volátiles a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas, y la temperatura en las últimas 1 a 2 horas alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio- poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

Ejemplo D2:

500 g de un sol de sílice acuoso disponible comercialmente (Levasil® 200/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) se desionizaron adicionando DOWEX® MONOSFERE® 650C (H) resina intercambiadora de cationes hasta un valor de pH de 2,1. 400 g del sol de sílice desionizado se mezclaron con 200 g de isopropanol y 200 g de n-propanol. Luego se adicionaron 18 g (0,13 mol) de metiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y la mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente. Después de completar la silanización se adicionaron 480 g de poliol 1, y después de revolver se separaron agua, isopropanol, n-propanol y otros componentes volátiles a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 8 horas y la temperatura en las últimas 1 a 2 horas alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio-poliol en el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

Ejemplo D3:

En un matraz de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 250 g de un sol de sílice acuoso ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método de BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) y 250 g de isopropanol. Luego se adicionaron 21,5 g (0,026 mol) de trimetoxisilano (obtenido mediante reacción de 3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano y Jeffamin XTJ-505) y la mezcla obtenida se revolvió por 24 horas a temperatura ambiente. Después de completar la silanización se adicionaron 450 g de polioliol 1, y después de revolver se separaron agua, isopropanol y otros componentes volátiles a presión reducida y a temperatura creciente por etapas desde 30 °C a 75 °C por un lapso de 6 horas, y la temperatura en las últimas 1 a 2 horas alcanzó 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en el polioliol con una concentración de dióxido de silicio de 10 % en peso. Síntesis del silano: 28,3 g (0,12 mol) de 3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y 71,7 g (0,12 mol) de Jeffamin XTJ-505 (de Huntsman) se mezclaron y se revolvió por una noche a 60 °C.

E. Propiedades mecánicas de los elastómeros poliuretánicos reforzados con nanopartículas de dióxido de silicio

La preparación de las muestras para la prueba mecánica se realizó mediante procesos usuales en la industria de poliuretanos. Los materiales de partida usados para preparar los materiales poliméricos de los ejemplos se indican en la tabla 1 a-b.

El isocianato se adicionó a la mezcla bien revuelta y homogeneizada de polioliol con partículas de dióxido de silicio y otros materiales de empleo de la formulación de poliuretano. Las formulaciones se vertieron a un molde abierto, se dejaron reaccionar y se curaron a 50 °C y se produjo una placa con las dimensiones 200x150x5 mm. El material obtenido se acondicionó a 60°C por 24 horas y las propiedades mecánicas se determinaron en cuerpos de muestra correspondientes que se habían cortado de la parte media de la placa. El poliuretano terminado contenía 1,5 a 9,8 % en peso de SiO₂. Las mediciones se realizaron mediante los métodos de ensayo usuales para probar polímeros de poliuretano.

Ejemplo E1: Preparación de elastómeros poliuretánicos – ejemplo de referencia

A 210,7 g de polioliol 1 y 8,4 g de 1,4-butandiol se adicionó una mezcla de 0,94 g de un surfactante que contiene silicona (Tegostab® B4113), 1,06 g de una solución al 33 % en peso de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en TEG (Dabco® 33LV) y 14,08 g de pasta de zeolita de K-Ca-Na. La mezcla obtenida se revolvió en un mezclador de alta velocidad durante 1 minuto y luego se dejó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se adicionaron 64,8 g de un prepolímero de MDI usual en el comercio para elastómeros y espumas moldeadas flexibles con un contenido de NCO de 23% (Lupranat® MP 102) y después de revolver por 1 minuto en un mezclador de alta velocidad se vertió a un molde abierto, se dejó reaccionar y se curó a 50 °C y se produjo una placa con las dimensiones 200x150x5 mm. El material obtenido se acondicionó a 60 °C por 24 horas y se determinaron las propiedades mecánicas de los cuerpos de prueba correspondientes que habían sido cortados de la parte media de la placa.

Ejemplo E2-3 (véase Tabla 2) Preparación de un elastómero poliuretánico que contienen Nanopartículas de dióxido de silicio

126,1 g de dispersión de nanopartículas de dióxido de silicio modificado en polioliol 1 con una concentración de dióxido de silicio de 14 % en peso del ejemplo B1, 89,8 g de polioliol 1 y 7,95 g de 1,4-butandiol se mezclaron y a esta mezcla se adicionaron 0,88 g de Tegostab® B4113, 0,99 g de Dabco® 33LV y 13,25 g de pasta de zeolita de K-Ca-Na. La mezcla obtenida se homogeneizó en un mezclador de alta velocidad durante 1 minuto y luego se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se adicionaron 61 g de Lupranat® MP 102 (lo cual dio como resultado un índice de isocianato de 105) y después de revolver por 1 minuto en un mezclador de alta velocidad la mezcla se vertió a un molde abierto, se dejó reaccionar y se curó a 50 °C y se produjeron placas con las dimensiones 200x150x5 mm. El material obtenido se acondicionó a 60 °C durante 24 horas, y se determinaron las propiedades mecánicas de los cuerpos de muestra correspondientes que se habían cortado de la parte de media de la placa. El poliuretano terminado contenía 5,9 % en peso de SiO₂.

De manera similar se prepararon otros elastómeros usando diferentes concentraciones de partículas en el elastómero. Esto se logró usando cantidades más bajas de la mezcla concentrada de partículas-polioliol y cantidades más grandes del polioliol soporte puro (véanse ejemplos E2-1 a E2-4) y se usó la dispersión de B1 como mezcla concentrada de polioliol-partículas. De manera similar se produjeron otros elastómeros usando partículas con diferente modificación de superficie y usando partículas modificadas según métodos diferentes.

En los ejemplos E3-1 a E3-5 se usó una mezcla concentrada de polioliol-partículas del ejemplo B2, en los ejemplos E4-1 a E4-4 se usó una mezcla concentrada de polioliol-partículas del ejemplo B3, en los ejemplos E5-1 a E5-5 se usó una mezcla concentrada de polioliol-partículas del ejemplo B4, en los ejemplos E6-1 a E6-3 se usó una mezcla

ES 2 411 108 T3

concentrada de polioli-partículas del ejemplo B6, en los ejemplos E7-1 a E7-4 se usó una mezcla concentrada de polioli-partículas del ejemplo D1 y en los ejemplos E8-1 a E8-2 se usó una mezcla concentrada de polioli-partículas del ejemplo D3.

Tabla 1a: Polioles

Poliol	Estructura	Número OH	Contenido EO
Poliol 1	GLY -PO -EO	28	14,0
Poliol 2	PTHF	112	0,0
Poliol 3	PG -PO	28	0,0
Poliol 4	PG -PO -EO	29	18,5
Poliol 5	GLY -PO -EO/PO -EO	42	72,5
Poliol 6	GLY -PO	400	0,0
Poliol 7	GLY -PO	805	0,0
Poliol 8	DPG -PO -EO	63	25,0

GLY = Glicerina, EO = óxido de etileno, PO = óxido de propileno, DPG = dipropilenglicol

5

Tabla 1b: Isocianatos y aditivos

Nombre comercial	Fabricante
1,4-Butandiol	BASF
Lupranat MP 102	BASF
Isocianato 1	BASF
Tegostab B 4113	Goldschmidt
Tegostab B 8680	Goldschmidt
Pasta de zeolita de K-Ca-Na	UOP
Dabco 33 LV	Air products
Niax A1	Momentive
Jeffamin XTJ-505	Huntsman

Tabla 1 c: Soles de sílice

Nombre	Fabricante	Tamaño de partícula (ca. nm)	SiO ₂ (% en peso)	Área (m ² /g)	pH
Levasil 100/45%	H.C. Starck	30	45	100	10,0
Levasil 200/30%	H.C. Starck	15	30	200	9,0
Levasil 200A/40%	H.C. Starck	15	40	200	10,0
Levasil 200E/20%	H.C. Starck	15	20	200	2,5
Levasil 300/30%	H.C. Starck	9	30	300	10,0

10

Tabla 1d: Silanos

Sustancia	Fabricante	Fórmula	Peso molecular
Metiltrimetoxisilano	Merck	CH ₃ (CH ₃ O) ₃ Si	136,22
Dimetildimetoxisilano	Fluorochem	(CH ₃) ₂ (CH ₃ O) ₂ Si	120,22
Bis(2-hidroxietil)-3-Aminopropiltriethoxisilano	ABCR	(C ₂ H ₄ OH) ₂ NC ₃ H ₆ (C ₂ H ₅ O) ₃ Si	309,48
Aminopropiltriethoxisilano	Merck	NH ₂ C ₃ H ₆ (C ₂ H ₅ O) ₃ Si	221,37
3-Mercaptopropiltrimetoxisilano	Merck	3HC ₃ H ₆ (CH ₃ O) ₃ Si	196,34
3-(2,3-Epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano	Merck	CH ₃ (C ₂ H ₂ O)OC ₃ H ₆ (CH ₃ O) ₃ Si	236,34
N-(3-(Trimetoxisilil)propil)etilendiamina	Dow Corning	NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₃ H ₆ (CH ₃ O) ₃ Si	222,36

Tabla 2a:

Ejemplo	Contenido de SiO ₂ en el elastómero vertible [%]	Tiempo abierto [min]	Densidad [g/cm ³]	Dureza Shore A	Resistencia a la tensión [MPa]	Elongación de ruptura [%]	Resistencia de propagación de desgarro [kN/m]	Abrasión [mm ³]
E1	0	4,5	1,092	61	4	220	6	473
E2-1	1,5	4,5	1,101	60	4	230	6	341
E2-2	3,7	5,0	1,115	62	5	290	7	267
E2-3	5,9	5,5	1,130	60	7	340	7	228
E2-4	7,9	6,0	1,141	61	7	350	8	201
E3-1	1,5	4,5	1,100	61	4	210	7	350
E3-2	3,7	5,5	1,113	61	4	230	7	284
E3-3	5,9	6,0	1,119	62	4	230	7	248
E3-4	7,9	6,5	1,130	61	5	270	8	217
E3-5	9,8	6,5	1,149	60	5	280	8	201
E4-1	1,5	4,0	1,095	61	4	210	6	353
E4-2	3,7	5,0	1,113	59	4	260	7	319
E4-3	5,9	4,5	1,122	57	5	330	9	255
E4-4	7,9	2,5	1,129	53	6	380	9	310
E5-1	1,5	4,0	1,097	61	4	250	6	379
E5-2	3,7	4,0	1,111	62	4	190	7	300
E5-3	5,9	4,5	1,124	62	5	220	7	260
E5-4	7,9	3,5	1,140	61	7	290	7	188
E6-1	1,5	4,0	1,097	61	4	220	6	406
E6-2	3,7	5,0	1,108	62	5	240	7	372
E6-3	5,9	5,0	1,106	61	4	170	7	319

Tabla 2b:

Ejemplo	Contenido de SiO ₂ en el elastómero vertible [%]	Tiempo abierto [min]	Densidad [g/cm ³]	Dureza Shore A	Resistencia a la tensión [MPa]	Elongación de ruptura [%]	Resistencia de propagación de desgarro [kN/m]	Abrasión [mm ³]
E1	0	4,5	1,092	61	4	220	6	473
E7-1	1,5	4,5	1,099	60	4	240	7	336
E7-2	3,7	5,5	1,111	58	4	240	7	267
E7-3	5,9	6,0	1,126	58	4	230	7	234
E7-4	7,9	6,5	1,138	57	4	270	8	218
E8-1	3,5	5,5	1,113	59	6	320	7	281
E8-2	7,0	11,0	1,118	51	4	270	11	288

F. Propiedades mecánicas de espumas poliuretánicas reforzadas con nanopartículas de dióxido de silicio

La preparación de muestras para el ensayo mecánico se realizó con los métodos usuales en la industria de poliuretanos. Las materias primas usadas para la preparación de los materiales poliméricos de los ejemplos se indican en la tabla 1a-b.

5 El isocianato se adicionó a la mezcla bien revuelta y homogeneizada de polioliol con partículas de dióxido de silicio y otras materias primas de la formulación de poliuretano. Las formulaciones se vertieron a un molde abierto, se dejaron reaccionar y se curaron a temperatura ambiente. Las propiedades mecánicas se determinaron en cuerpos de prueba que se habían cortado del medio del bloque de espuma, de conformidad con los métodos de ensayo estándar. Las espumas poliuretánicas obtenidas de esta manera contenían 2,0 a 3,9 % en peso de SiO₂.

10 **Ejemplo F1:** Preparación de una espuma flexible – ejemplo de referencia

15 A 306,2 g de polioliol 1 se adicionaron 0,46 g de Tegostab® B4113, 0,46 g de un surfactante que contiene silicona (Tegostab® B8680), 1,53 g de Dabco® 33LV y 0,46 g de una solución al 70 % en peso de bis(N,N-dimetilaminoetil)éter en DPG (Niax® A1) como catalizador. La mezcla obtenida se mezcló con un agitador de laboratorio. Se adicionaron 9,19 g de agua. La mezcla se homogeneizó con un agitador de laboratorio durante 1 minuto y luego se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se adicionaron 131,7 g de isocianato 1 (una mezcla de 4,4'-MDI, 2,4'-MDI y MDI polimérico en una proporción de 42,0 / 21,0 / 37,0 con un valor de NCO de 31,3% y Fn = 2,25). Después de 10 segundos de revolver con un agitador de laboratorio a 1500 rpm la mezcla se vertió a un molde abierto, se dejó reaccionar y se curó a temperatura ambiente, en cuyo caso se obtuvo un bloque de espuma de 6 L. Después de curar completamente a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas se desmoldó la espuma y se determinaron las propiedades mecánicas.

Ejemplo F2: Preparación de una espuma flexible que contiene nanopartículas de dióxido de silicio

25 Se mezclaron 176 g de la dispersión silanizada de dióxido de silicio en polioliol 1 con una concentración de dióxido de silicio de 10 % en peso del ejemplo B4 y 134,9 g de polioliol 1 y a esta mezcla se adicionaron 0,44 g de Tegostab® B4113, 0,44 g de Tegostab® B8680, 2,05 g de Dabco® 33LV y 0,44 g de Niax® A1. La mezcla obtenida se mezcló con un agitador de laboratorio. Se adicionaron 8,8 g de agua. La mezcla se homogeneizó con un agitador de laboratorio durante 1 minuto y luego se dejó a temperatura ambiente por 30 minutos. Se adicionaron 126,9 g de isocianato 1 y después de 10 segundos de revolver con un agitador de laboratorio a 1500 rpm la mezcla se vertió a un molde abierto, se dejó reaccionar y se curó a temperatura ambiente, en cuyo caso se obtuvo un bloque de espuma de 6 L. Después de curar completamente a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas se desmoldó la espuma y se determinaron las propiedades mecánicas. La espuma de poliuretano terminada contenía 3,9 % en peso de SiO₂.

30 Tal como puede deducirse de la tabla 3, los valores de deformación por presión se mejoran adicionando dióxido de silicio.

Tabla 3:

	Unidad	F1	F2
Tiempo de inicio	s	8	9
Tiempo de fraguado	s	47	47
Tiempo de expansión	s	85	83
Resistencia a la compresión a 25% de compresión	kPa	1,9	2,3
Resistencia a la compresión a 40% de compresión	kPa	2,5	3,1
Resistencia a la compresión a 65% de compresión	kPa	6,3	8,1
Histéresis 70%	%	26,4	27,7
Densidad	kg/m ³	41,6	45,6
Deformación residual por compresión 50%	%	4,6	3,9
Resistencia a la tensión	kPa	137	145
Elongación de ruptura	%	121	117
Permeabilidad al aire	dm ³ /s	1,04	1,00
Deformación residual por compresión condiciones húmedas	%	15,1	11,5
Elasticidad al rebote	%	56	56
Resistencia a la propagación de desgarro	N/mm	0,53	0,56
Deformación residual por compresión 75%	%	8,1	6,1
Deformación residual por compresión después de almacenamiento al calor y humedad 1 ciclo	%	11,3	9,8
Deformación residual por compresión después de almacenamiento al calor y humedad 3 ciclos	%	14,6	11,8

Ejemplo F3: Preparación de prepolímeros

Se mezclaron 775,7 g de isocianato 1 con 224,3 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del ejemplo B1 con una concentración de dióxido de silicio de 14 % en peso. La mezcla obtenida se revolvió durante 3 horas a 80 °C, en cuyo caso se obtuvo una dispersión estable de dióxido de silicio en el prepolímero con una concentración de dióxido de silicio de 3,1 % en peso. El prepolímero puede usarse para la preparación espuma flexible.

Ejemplos de comparación**Ejemplo G1:**

Se mezclaron 300 g de un sol de sílice acuoso ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) y 300 g de isopropanol. Después de adicionar lentamente 32,9 g de una solución etanólica al 62 % de bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrióxidosilano (de ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe, Alemania) se obtuvo un producto tipo gel.

Ejemplo G2:

Se mezclaron 50 g de un sol de sílice acuoso ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) y 360 g de isopropanol. Después de adicionar lentamente 5,5 g de una solución etanólica al 62 % de bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrióxidosilano (de ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe, Alemania) se obtuvo un producto tipo gel.

Ejemplo G3:

Se diluyeron 300 g de un sol de sílice acuoso ácido comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) con 300 g de agua a un contenido de dióxido de silicio de 10 % en peso. Después de adicionar lentamente 32,9 g de una solución etanólica al 62 % de bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrióxidosilano (de ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe, Alemania) se obtuvo un producto tipo gel.

Ejemplo G4:

Se diluyeron 200 g de un sol de sílice acuoso, estabilizado con álcali, comercialmente disponible (Levasil® 200/30% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 130 g de agua y 270 g de isopropanol a un contenido de dióxido de silicio de 10 % en peso. Después de adicionar lentamente 32,9 g de una solución etanólica al 62 % de bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrióxidosilano (de ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe, Alemania) se obtuvo un producto tipo gel.

Ejemplo G5:

Se diluyeron 200 g de un sol de sílice acuoso, estabilizado con álcali, comercialmente disponible (Levasil® 200/30% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 400 g de agua a un contenido de dióxido de silicio de 10 % en peso. Se adicionaron lentamente 32,9 g de una solución etanólica al 62 % de bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrióxidosilano (de ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe, Alemania), y la solución obtenida se revolvió a temperatura ambiente durante 24 horas. Debido a la formación de gel no fue posible una transferencia directa al poliol 1 ni tampoco fue posible mezclar con isopropanol y ni una transferencia posterior al poliol 1.

Ejemplo G6:

Se diluyeron 200 g de un sol de sílice acuoso, estabilizado con álcali, comercialmente disponible (Levasil® 200/30% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 400 g de agua a un contenido de dióxido de silicio de 10 % en peso. Se adicionaron lentamente 32,9 g de una solución etanólica al 62 % de bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrióxidosilano (de ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe, Alemania), y la solución obtenida se revolvió a temperatura ambiente por 24 horas, a continuación se desionizó adicionando DOWEX® MO-NOSFERE® 650C (H) resina intercambiadora de cationes hasta un pH de 4. El sol de sílice desionizado se mezcló con 540 g de isopropanol y 540 g de poliol 1. Después de evaporar la mezcla de agua-isopropanol a presión reducida, a 75 °C, se obtuvo un producto tipo gel.

Ejemplo G7:

5 Se diluyeron 200 g de un sol de sílice acuoso, estabilizado con álcali, comercialmente disponible (Levasil® 200/30% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 400 g de agua a un contenido de dióxido de silicio de 10 % en peso. Después de adicionar de 14,6 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) se obtuvo un gel.

Ejemplo G8:

10 Se diluyeron 200 g de un sol de sílice acuoso, estabilizado con álcali, comercialmente disponible (Levasil® 200/30% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 400 g de agua a un contenido de dióxido de silicio de 10 % en peso. Se adicionaron lentamente 8,9 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y la solución resultante se revolvió por 18 horas a temperatura ambiente. Debido a la formación de gel, no fue posible una transferencia directa al poliol 1 ni tampoco una transferencia al poliol 1 después de mezclar con isopropanol.

Ejemplo G9:

15 Se diluyeron 200 g de un sol de sílice acuoso, estabilizado con álcali, comercialmente disponible (Levasil® 200/30% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 400 g de agua a un contenido de dióxido de silicio de 10 % en peso. Se adicionaron lentamente 8,9 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y la solución obtenida se revolvió por 18 horas a temperatura ambiente. Después de adicionar DOWEX® MONOSFERE® 650C (H) resina intercambiadora de cationes el sol silanizado se volvió rápidamente como un gel.

Ejemplo G10:

25 Se diluyeron 100 g de un sol de sílice acuoso, estabilizado con álcali, comercialmente disponible (Levasil® 200/30% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) se diluyeron con 120 g de metanol. Se disolvieron 6,6 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) en 100 g de metanol, y la solución obtenida se adicionó lentamente, con una velocidad de 10 g/h, a un sol diluido. Después de completar la adición, la solución siguió revolviéndose durante 5 horas. Después de adicionar DOWEX® MONOSFERE® 650C (H) resina intercambiadora de cationes, el sol silanizado, ya turbio, se volvió rápidamente como un gel.

Ejemplo G11:

30 Se diluyeron 100 g de un sol de sílice acuoso, estabilizado con álcali, comercialmente disponible (Levasil® 200/30% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 120 g de metanol. 6,6 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) se disolvieron en 100 g de metanol, y la solución obtenida se
35 adicionó lentamente, con una velocidad de 10 g/h, al sol diluido. Después de completar la adición, la solución ya turbia siguió revolviéndose durante 5 horas a temperatura ambiente. Después de adicionar 270 g de poliol 1 el sol silanizado se volvió rápidamente como un gel.

Ejemplo G12:

40 Se mezclaron 300 g de un sol de sílice acuoso ácido, comercialmente disponible (Levasil® 200E/20% de H.C. Stark GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) y 300 g de isopropanol. Después de adicionar lentamente 13,3 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) se obtuvo un producto tipo gel.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir polioles que contienen sílice, el cual comprende los pasos de

(i) mezclar un sol de sílice acuoso (K) que tienen un diámetro medio de partícula, con base en el método BET, de 1 a 150 nm, un contenido de ácido silícico, calculado como SiO₂, de 1 a 60 % en peso, un valor de pH de 1 a 6, con la cantidad 0,5 a 5 veces, respecto del agua, de al menos un solvente orgánico (L), seleccionado del grupo constituido por metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol, 1-cloro-2-propanol, ciclopentanol, ciclohexanol, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol, 2-etoxietanol, 2-metil-2-propanol, 2-metoxietanol, dimetilformamida, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, acetona, metiletilcetona y acetato de etilo,

y

(ii) mezclar la mezcla obtenida de esta manera con un poliol,

(iii) retirar destilando, al menos parcialmente, el solvente orgánico (L) y el agua,

(iv) mezclar con al menos un compuesto (S) que tiene al menos un grupo sililo al menos monoalcoxilado y al menos un sustituyente alquilo, cicloalquilo o arilo, el cual puede contener heteroátomos, en cuyo caso este sustituyente tiene opcionalmente un grupo que es reactivo respecto de un alcohol, una amina o un isocianato, en una cantidad de 0,1 a 30 % molar, respecto del contenido de SiO₂,

(v) ajustar opcionalmente el pH del poliol que contiene sílice a un valor de 7 a 12 adicionando un compuesto fuertemente básico, seleccionado de hidróxidos de álcali y alcoholatos de metal alcalino,

en cuyo caso el paso (v) también puede realizarse entre los pasos (iii) y (iv).

2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el valor de pH del sol de sílice acuoso (K) empleado en el paso (i) es de 2 a 6, su diámetro medio de partícula es de 5 a 150 nm y su contenido de sílice es de 10 a 60 % en peso.

3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como poliol se emplea un poliéter-poliol.

4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como poliol se emplea un poliéter-poliol a base de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular de 96 a 20 000 g/mol o politetrahidrofurano con un peso molecular de 550 a 4000 g/mol.

5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el compuesto (S) tiene al menos un grupo sililo mono-alcoxilado

(R¹-O)_n-Si-

donde

R¹ representa alquilo de C₁ a C₂₀, y

n representa un número entero de 1 a 3.

6. Proceso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** R¹ es alquilo de C₁ a C₄ y n es 2 o 3.

7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el compuesto (S) tiene un sustituyente no reactivo alquilo, cicloalquilo o arilo, que puede contener heteroátomos.

8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el compuesto (S) tiene un sustituyente alquilo, cicloalquilo o arilo, el cual tiene un grupo amino primario, un grupo hidroxilo, un grupo tiol o un grupo epoxi como grupo reactivo.