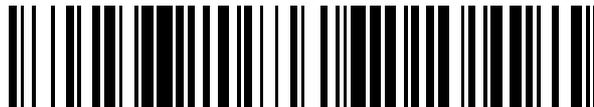


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 749**

51 Int. Cl.:

C08F 2/54 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2010 E 10734474 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2454017**

54 Título: **Sistemas reactivos**

30 Prioridad:

16.07.2009 DE 102009026185

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

14.05.2015

73 Titular/es:

**ELANTAS GMBH (100.0%)
Abelstr. 43
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**LIENERT, KLAUS-WILHELM;
VOEDISCH, SABINE;
AL-MASRI, MAJDI;
BERKEI, MICHAEL;
TECKLENBRUG, JANIN y
SAWITOWSKI, THOMAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 535 749 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

Sistemas reactivos

5 La presente invención se refiere a sistemas dispersos que pueden ser activados mediante la aportación de energía, así como a un preparado no contaminante que tiene un escaso potencial de riesgo, y a un procedimiento para su preparación. La presente invención se refiere, asimismo, al uso, p. ej., como iniciador de la polimerización, endurecedor y reticulante en la industria de los materiales sintéticos, así como a un procedimiento para llevar a cabo la reacción de una forma controlada.

Estado conocido de la técnica:

10 Como iniciadores de la polimerización en la industria de los materiales sintéticos, así como en calidad de endurecedores y reticulantes en muchas aplicaciones se emplean peróxidos (Römpp Chemie Lexikon, 1991, pág. 3297). Los peróxidos se disocian a temperatura elevada y forman radicales que inician la polimerización de dobles enlaces C-C en acrilatos, metacrilatos, estireno, viniltolueno, así como copolimerizaciones tales como, p. ej., entre el doble enlace del ácido maleico o fumárico con estireno. Sales de cobalto(II) actúan como aceleradores y catalizan la descomposición.

15 Los peróxidos orgánicos contienen uno o varios grupos peróxido -O-O-. Este enlace no es estable, se descompone exotérmicamente y entrega 180 - 350 KJ/mol de calor, lo cual conduce a un aumento de temperatura (adiabática) de 400° - 800°C. Con ello, no es inofensivo el trato con peróxidos. Debido al gran potencial de riesgo, el legislador ha regulado de manera restrictiva el almacenamiento y el transporte. De en cada caso prescripciones válidas se pueden deducir detalles.

20 En el documento DE 2 632 294 se describe la preparación de diferentes benzopinacolsililéteres y su uso como iniciadores de la polimerización. Estas sustancias actúan de manera similar a los peróxidos, pero no tienen su potencial de riesgo. El efecto como iniciadores de los radicales se basa en la disociación homolítica del enlace sencillo C-C tetrafenil-sustituido extremadamente largo. A diferencia de los peróxidos, la disociación es endotérmica y, en el caso de que no esté presente monómero alguno como participante en la reacción, es también reversible. Los benzopinacolsililéteres son complicados de preparar y, con ello, caros.

25

El propio benzopinacol puede utilizarse también como iniciador de los radicales para la polimerización de resinas de poliéster insaturadas (Heinrich Wolfers et al. en "Die Makromolekulare Chemie", 1979 180, 3, págs. 649-655). No obstante, el benzopinacol es muy difícilmente soluble en los sistemas a polimerizar y sedimenta. Con ello, los materiales homogéneos son difícilmente obtenibles. Hasta la fecha, a esto se oponía una aplicación industrial.

30 Misión:

Misión de la presente invención era proporcionar sistemas o formulaciones que no presentaran los inconvenientes del estado conocido de la técnica o bien que posibilitaran una manipulación particularmente segura.

La presente invención se ha propuesto como misión, además, desarrollar un preparado que no sedimente y que polimerice o bien reticule sistemas insaturados bajo la influencia de calor. Además, debe poseer un menor potencial de riesgo en comparación con los peróxidos. Formulaciones que deben contener este preparado deben distinguirse por un tiempo en estado preparado mejorado.

35

Solución:

40 El problema se resuelve mediante un sistema reactivo disperso en el que un componente (I) está presente en forma finísimamente dividida en un componente (II), con el que puede reaccionar el componente (I) después de la activación mediante la aportación de energía, en donde el componente (I) no es soluble en el componente (II), un procedimiento para la preparación de las composiciones, un procedimiento para el control de la reacción y los correspondientes usos.

Definiciones de términos y expresiones:

45 En el marco de la presente invención, todos los datos cuantitativos, en la medida en que no se indique de otro modo, se han de entender como datos en peso.

En el marco de la presente invención, la expresión "temperatura ambiente" significa una temperatura de 23°C. Los datos de temperatura son, en la medida que no se indique lo contrario, en grados Celsius (°C).

En la medida en que no se indique lo contrario, las reacciones o bien etapas del procedimiento indicadas se llevan a cabo a presión normal/presión atmosférica, es decir a 1013 mbar.

Por irradiación actínica se entiende aquí y en lo que sigue radiación electromagnética tal como infrarroja, infrarroja cercana, luz visible, radiación UV o radiación Röntgen, en particular radiación UV o radiación corpuscular tal como radiación de electrones.

5 En el marco de la presente invención, los términos agente disolvente y disolvente son sinónimos. Disolventes inertes en el marco de la presente invención son aquellos que no reaccionan con los compuestos que deben iniciar o bien endurecer la formulación reactiva de acuerdo con la invención, es decir, que no son incorporados químicamente en los productos resultantes, sino que permanecen físicamente separables. Por el contrario, disolventes reactivos son aquellos que pueden incorporarse químicamente en los productos resultantes.

10 El término (met)acrilato ha de comprender en el marco de la presente invención tanto metacrilato como también acrilato o bien mezclas de ambos.

Por compuestos C-C lábiles se entienden en el marco de la presente invención aquellos compuestos que presentan enlaces C-C que se disocian fácilmente, en particular un enlace sencillo C-C con a) una longitud entre 1,522 y 1,750 Angström (1 Angström = 10^{-10} m), b) presentan un energía de disociación en el intervalo de 50 a 369 kJ/mol y que c) se disocian homolíticamente a una temperatura de 60 a 150°C (a 1,013 bar).

15 En el marco de la presente invención, los términos "activador", "iniciador", "catalizador" y "monómero" se entienden tal como se definen en Römpf Chemie Lexikon, 9ª edición, editorial Thieme, palabras clave "Activadores" (página 81), "Iniciadores" (páginas 1985, 1986), "Catalizadores" (páginas 2169, 2170) y "Monómeros" (página 2847).

20 El término "monómeros" abarca en el marco de la presente invención también a "diluyentes reactivos" tal como se definen en Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, 1998, editorial Thieme, clave "Diluyente reactivo", páginas 491, 492.

En el marco de la presente invención, las expresiones "sistemas reactivos" o bien "formulación reactiva" utilizadas abarcan sistemas o bien formulaciones que pueden reaccionar químicamente después de la aportación de energía.

25 Activación mediante aportación de energía significa que es necesaria una energía térmica mayor que la temperatura ambiente, y/o que la radiación del entorno (luz, UV, radiactividad natural, etc.) no es suficiente, sino que debe aportarse adicionalmente energía mediante radiación actínica.

Los tamaños de partículas se han de considerar en el marco de la presente invención, en la medida que no se indique lo contrario, como tamaños de partículas determinados mediante espectrometría acústica, en particular mediante el espectrómetro DT-1200 de Quantachrome GmbH & Co. KG.

Descripción detallada:

30 Conforme a la invención, se proporciona un sistema reactivo disperso en el que está presente al menos un componente (I) que contiene o consiste en partículas de un tamaño entre 5 nm y 500 μ m, preferiblemente entre 1 μ m y 300 μ m, en forma finísimamente dividida en una fase líquida a base de al menos otro componente (II) con el que el componente (I) puede reaccionar después de la activación mediante aportación de energía, en donde el componente (I) no es soluble en el componente (II).

35 Conforme a la invención se proporciona, además, una formulación reactiva que se caracteriza por un componente reactivo sólido finísimamente dividido en un componente líquido (dispersión). En este caso, el componente reactivo sólido finamente dividido es al menos un compuesto que presenta enlaces C-C lábiles. Esta formulación reactiva es un ejemplo de componente (I) del sistema reactivo disperso.

40 Conforme a la invención se encontró también un procedimiento para la realización controlada de la reacción, en el que se prepara un sistema reactivo disperso, distribuyendo finísimamente

a) al menos un componente (I) activable mediante la aportación de energía a base de partículas de un tamaño entre 5 nm y 500 μ m, preferiblemente entre 1 μ m y 300 μ m en

b) una fase líquida a base de al menos otro componente (II) con el que puede reaccionar después de la activación el componente (I) activable mediante la aportación de energía y en el que no es soluble.

45 Los sistemas reactivos dispersos de acuerdo con la invención se caracterizan por que

a) al menos un componente (I) que contiene o consiste en partículas de un tamaño entre 5 nm y 500 μ m, preferiblemente entre 1 μ m y 300 μ m está presente, en forma finísimamente dividida,

b) en una fase líquida a base de al menos otro componente (II) con el que las partículas del componente (I) pueden reaccionar después de la activación mediante la aportación de energía,

c) en donde las partículas del componente (I) no son solubles en el componente (II).

El componente (I) puede elegirse preferiblemente del grupo consistente en

- iniciadores para reacciones químicas, preferiblemente polimerizaciones, poliadiciones, policondensaciones,
- activadores para reacciones químicas,
- 5 - catalizadores para reacciones químicas,
- monómeros para polimerizaciones, poliadiciones, policondensaciones y mezclas de los mismos.

El experto en la materia conoce suficientemente qué iniciadores, activadores, catalizadores o bien monómeros son adecuados para la finalidad respectiva; por lo tanto, no tienen que ser enumerados aquí en particular. Las únicas condiciones son que deben presentarse como partículas finísimamente divididas en el componente (II) y no ser solubles en el componente (II).

Preferiblemente, la expresión "no soluble" en el marco de la presente invención significa que las partículas del componente (I) se disuelven en el componente (II) como máximo en un 1% en peso, preferiblemente como máximo en 0,1% en peso.

Se prefiere que el componente (I) se componga del grupo consistente en

- 15 - iniciadores para reacciones químicas, preferiblemente polimerizaciones, poliadiciones, policondensaciones,
- activadores para reacciones químicas,
- catalizadores para reacciones químicas,
- monómeros para polimerizaciones, poliadiciones, policondensaciones y mezclas de los mismos o de la formulación reactiva de acuerdo con la invención.

20 La aportación de energía de los sistemas reactivos dispersos de la presente invención tiene lugar preferiblemente mediante radiación actínica y/o energía térmica. Sin embargo, en principio también es posible incorporar la energía mediante energía mecánica.

El componente (I) puede presentarse en este caso desde el principio en forma finísimamente dividida, es decir en un tamaño entre 5 nm y 500 μm , preferiblemente entre 1 μm y 300 μm , o bien puede elaborarse después de la incorporación en el componente (II) para formar partículas de un tamaño entre 5 nm y 500 μm , preferiblemente entre 1 μm y 300 μm .

En este caso, se prefiere que el componente (I) se incorpore sólo durante o después de la incorporación en el componente (II) en partículas de un tamaño entre 5 nm y 500 μm , preferiblemente entre 1 μm y 300 μm , dado que de este modo se evita una agregación o sedimentación del componente (I). Si la elaboración para formar partículas de un tamaño entre 5 nm y 500 μm , preferiblemente entre 1 μm y 300 μm se realiza mediante molienda o procedimientos similares en presencia del componente (II), de este modo también se evacúa el calor (por rozamiento) resultante, de modo que no tiene lugar una reacción prematura ni reacciones secundarias indeseadas.

El componente (II) del sistema reactivo de acuerdo con la invención se elige preferiblemente del grupo consistente en

- 35 (i) al menos un polímero,
- (ii) uno o varios monómeros o mezclas de monómeros o
- (iii) una mezcla a base de monómeros y polímeros.

Para el caso de que tanto el componente (I) como también (II) represente o bien contenga monómeros, para los monómeros del componente (I) rigen no obstante las condiciones mencionadas: los monómeros del componente (I) no deben disolverse en los monómeros del componente (II) y presentan un tamaño entre 5 nm y 500 μm , preferiblemente entre 1 μm y 300 μm .

En una variante de la presente invención, el componente (II) puede contener, adicionalmente a (i), (ii) y (iii), al menos un disolvente, con la condición de que el disolvente no disuelva las partículas del componente (I).

Los disolventes utilizables para ello dependen, por consiguiente, de qué componente (I) se utilice; pueden elegirse por parte del experto en la materia en virtud de su conocimiento científico de una manera muy sencilla o, en el caso

de que el experto en la materia no esté seguro de si el disolvente deseado disuelve o no las partículas del componente (I), puede determinarse con ayuda de ensayos previos muy sencillos.

5 En una variante de la presente invención, el componente (II) puede consistir, conforme a ello, en una mezcla a base de monómero o monómeros, polímero o polímeros y/o disolvente o disolventes que no disuelven las partículas del componente (I).

Los sistemas reactivos de acuerdo con la invención se preparan en este caso mediante un procedimiento en el que el componente (I) y el componente (II) se mezclan entre sí, preparándose las partículas del componente (I) antes de la mezclado, durante la mezclado o después de la mezclado con el componente (II), preferiblemente mediante molienda.

10 Mediante la distribución fina del componente (I) en el componente (II), las sustancias pueden reaccionar en el caso de activación de forma muy rápida y uniforme.

Con ello, se evitan los inconvenientes del estado conocido de la técnica, tales como, p. ej., el efecto de Trommsdorff-Norrish.

15 Mediante los sistemas reactivos de acuerdo con la invención es asimismo posible renunciar a disolventes tóxicos para determinadas sustancias, dado que pueden ser reemplazados en el marco de la presente invención por disolventes menos tóxicos que en el caso normal, en virtud de que no pueden disolver al componente (II), no podían ser utilizados como disolventes.

En una variante de la presente invención, como componente (I) se emplea la formulación reactiva de acuerdo con la invención tal como se describe más adelante.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de la formulación reactiva, cristales de al menos un compuesto que presenta preferiblemente enlaces C-C lábiles, se muelen para formar partículas extremadamente finas. Estas partículas pueden dispersarse en diferentes monómeros, resinas insaturadas y formulaciones insaturadas complejas, sin que se produzca un enturbiamiento o sedimentación.

25 Conforme a la invención, quedan abarcados también preparados consistentes en sustancias que reaccionan entre sí y la formulación reactiva de acuerdo con la invención, de modo que está presente al menos un participante en la reacción (preferiblemente un compuesto o compuestos que contiene o contienen enlaces C-C lábiles) en forma de un sólido finamente dispersado.

30 En estos preparados, la reacción química se inicia mediante activación térmica o también mediante otra activación, preferiblemente mediante activación térmica del sólido dispersado. Estos preparados son ejemplos de sistemas reactivos de acuerdo con la invención.

La formulación reactiva de acuerdo con la invención es extraordinariamente adecuada para polimerizar, curar y/o reticular masas polimerizables.

La formulación reactiva de acuerdo con la invención puede utilizarse como iniciador de la polimerización, como endurecedor y/o reticulante, en particular en la industria de los materiales sintéticos.

35 La formulación reactiva de acuerdo con la invención se compone de

- componente (A) consistente en al menos un compuesto que presenta al menos un enlace C-C lábil,
 - componente (B) consistente en un disolvente o mezcla de disolventes en el que no es soluble el componente (A),
 - eventualmente, el componente (C) consistente en uno o varios coadyuvantes de dispersión para el
- 40 componente (A),

en donde el compuesto (A) está presente en forma de un sólido dispersado con un tamaño de partículas entre 5 nm y 500 μm , preferiblemente entre 1 μm y 300 μm .

Preferiblemente, en el marco de la presente invención, la expresión "no soluble" significa que el componente (A) se disuelve en el componente (B) como máximo un 1% en peso, preferiblemente como máximo 0,1% en peso.

45 Es una característica esencial de la presente invención que debido a la forma extremadamente fina del componente (A) éste se puede dispersar fácilmente y luego puede formar con el componente (B) y eventualmente (C) una dispersión estable.

La preparación de la formulación reactiva de acuerdo con la invención tiene lugar preferiblemente según el procedimiento de acuerdo con la invención, en el que

a) se mezclan los tres componentes y luego

5 b) se muelen hasta obtener una dispersión en la que el componente (A) está presente en un tamaño de partículas entre 5 nm y 500 µm, preferiblemente entre 1 µm y 300 µm.

Para la molienda del componente (A) se utilizan en el marco de la presente invención preferiblemente molinos, pero también se pueden emplear otros útiles de molienda arbitrarios conocidos como adecuados por el experto en la materia.

La formulación reactiva de acuerdo con la invención se prepara preferiblemente a partir de

10 - 30-50% en peso, preferiblemente 35-45% en peso, de manera particularmente preferida 38-42% en peso de compuesto C-C lábil (componente A)),

- 25-70% en peso, preferiblemente 35-60% en peso, de manera particularmente preferida 40-50% en peso de disolvente o mezcla de disolventes (componente (B))

y

15 - 0-25% en peso, preferiblemente 5-20% en peso, de manera particularmente preferida 10-18% en peso de uno o varios coadyuvantes de dispersión (componente C)).

La formulación reactiva de acuerdo con la invención se mezcla mediante el modo de proceder habitual en la práctica con componentes polimerizables o bien endurecibles y se lleva a reacción a temperatura elevada y/o aportación de radiación actínica.

20 Dado que en el caso de la formulación reactiva de acuerdo con la invención, así como de los sistemas reactivos de acuerdo con la invención se trata de sistemas microscópicamente heterogéneos, no se aplica la ecuación de Arrhenius, y los productos formulados se distinguen por una estabilidad al almacenamiento mejorada en comparación con formulaciones convencionales que contienen, p. ej., 1% de peróxido.

25 Mediante la incorporación o bien adición de las formulaciones reactivas de acuerdo con la invención en composiciones endurecibles se obtienen composiciones que pueden ser manipuladas sin riesgo, presentan una extraordinaria estabilidad al almacenamiento y, a pesar de ello, endurecen de forma rápida y uniforme cuando se calientan.

30 Mediante las formulaciones reactivas de acuerdo con la invención es asimismo posible renunciar a disolventes tóxicos para determinadas sustancias, dado que éstos pueden ser reemplazados por disolventes menos tóxicos en el marco de la presente invención, que en casos normales, en virtud de que no pueden disolver el componente (A), no se utilizarían como disolvente.

35 La formulación reactiva de acuerdo con la invención se incorpora preferiblemente en composiciones, cuya reacción de reticulación o endurecimiento se basa en la reacción de dobles enlaces olefinicamente insaturados, p. ej., composiciones con contenido en (grupos) vinilo o (met)acrilato, o composiciones con contenido en poliésteres insaturados.

Muy particularmente preferido es incorporar la formulación reactiva de acuerdo con la invención en composiciones que contienen poliésteres insaturados.

La formulación reactiva de acuerdo con la invención se adecúa también como iniciador de la polimerización para la preparación de polímeros sencillos, es decir, no reticulados.

40 La formulación reactiva de acuerdo con la invención puede utilizarse en la industria de los materiales sintéticos y/o en la industria electrónica para el endurecimiento o bien reticulación de masas polimerizables, preferiblemente resinas de impregnación y fundibles.

Según ello, objeto de la presente invención son también composiciones que contienen la formulación reactiva de acuerdo con la invención y compuestos polimerizables o bien endurecibles.

45 La formulación reactiva de acuerdo con la invención es un suministrador de radicales empleable universalmente.

El sistema reactivo disperso de acuerdo con la invención puede contener, en otra ejecución, uno o varios coadyuvantes tal como son habituales para la aplicación respectiva, p. ej., coadyuvantes de barniz o similares.

5 Es posible hacer reactivos de forma latente los sistemas dispersos de la presente invención mediante la adición de componentes estabilizadores adicionales, es decir, los sistemas son activados mediante la aportación de energía y luego son (meta)estables todavía durante un determinado espacio de tiempo, a pesar de la activación, en virtud de la adición estabilizadora. En esta forma de realización, los sistemas pueden entonces añadirse a otro componente que luego reacciona con éstos (a modo de sistemas multi-componentes).

10 El principio de la presente invención es que sustancias en sí insolubles, que pueden ser activadas mediante la aportación de energía, se distribuyen de manera dispersa, de modo que resultan sistemas ciertamente reactivos, pero, a pesar de ello, estables bajo condiciones normales (23°C, presión de 1013 mbar, luz ambiente). Estos sistemas se manifiestan ópticamente homogéneos a una observación normal/macrocópica, pero vistos al microscopio son heterogéneos.

El hecho de que esto funcione muy bien y con los más diversos sistemas era sorprendente y se encontró sólo en el marco de la presente invención.

15 Era sorprendente que mediante la presente invención se pudieran obtener sistemas reactivos y formulaciones reactivas que presentaran las ventajas mencionadas, es decir, entre otros, fuesen estables al almacenamiento, realizables de manera no contaminante y fácilmente preparables y, a pesar de ello, proporcionaran resultados de reacción o bien productos extraordinarios.

Las distribuciones de partículas de los componentes (I) o bien (A) insolubles pueden ser en el marco de la presente invención mono-, bi- o poli-modales, preferiblemente mono- o bi-modales.

20 En la presente invención, el componente (A) tiene un tamaño de partículas entre 5 nm y 500 µm, preferiblemente entre 1 µm y 300 µm, y una distribución de partículas bimodal con máximos a aprox. 10 µm y aprox. 200 µm.

Los sistemas reactivos de acuerdo con la invención se pueden utilizar universalmente. En particular, para polimerizaciones, sistemas endurecibles, reacciones catalíticas. También se pueden utilizar para reacciones análogas a polímeros, reacciones escalonadas químicas o bien reacciones sencillas, es decir, no polimerizantes.

25 Las distintas ejecuciones de la presente invención, p. ej., aquellas de las diversas reivindicaciones dependientes, pueden combinarse entre sí en este caso de una forma arbitraria.

La invención se explica ahora haciendo referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1 Preparación de una dispersión 1 de benzopinacol

30 En un frasco de vidrio de cuello ancho de 100 mL se pesaron 23 g de Solvesso 100. Bajo agitación a velocidades de bajo número de revoluciones mediante dispositivos dispersadores automáticos se aportaron dosificadamente 7 g de Disperbyk® 106 en calidad de aditivo dispersante y se agitó hasta que el aditivo se había disuelto por completo. A continuación se añadieron, asimismo lentamente y con agitación, 20 g de benzopinacol y se continuó agitando hasta que se formó una masa homogénea. A continuación, se añadieron 80 g de perlas de vidrio de un diámetro de 1 mm y el frasco de vidrio se atornilló. La dispersión tuvo lugar en un sacudidor (modelo: "Disperser DAS H 200-K" de la razón social Lau GmbH). Después de la dispersión, las perlas de vidrio se separaron por filtración a través de un tamiz rápido de 240 µm y la dispersión se almacenó en frascos de vidrio.

Ejemplo 2 Preparación de una dispersión 2 de benzopinacol

Procedimiento como en el Ejemplo 1, sólo que con la siguiente composición - 16,7 g de Solvesso 100, 6 g de Disperbyk® 145 y 20 g de benzopinacol.

Ejemplo 3 Preparación de una dispersión 3 de benzopinacol

40 Procedimiento como en el Ejemplo 1, sólo que con la siguiente composición - 24 g de Solvesso 100, 13,3 g de una disolución de Disperbyk® 2163 (al 45% en acetato de butilo/acetato de metoxipropilo) y 20 g de benzopinacol.

Ejemplo 4 Preparación de una dispersión 4 de benzopinacol

Procedimiento como en el Ejemplo 1, sólo que con la siguiente composición - 20 g de Solvesso 100, 10 g de una disolución de Disperbyk® 2164 (al 60% en acetato de butilo/acetato de metoxipropilo) y 20 g de benzopinacol.

45 Ejemplo 5 Preparación de una mezcla 1 endurecible

Se mezclaron 2,5 g de la dispersión 1, 2,0 g de estireno y 97 g de Dobeckan® FT 1018 (poliéster estirénico insaturado a base de ácido maleico/neopentilglicol, al 67% en estireno). Resultó una mezcla transparente y estable al almacenamiento. El tiempo de gelificación de la mezcla, determinado en el aparato Geltimer/razón social Gelnorm

a 100°C ascendió a 11,8 minutos. Después de un tiempo de almacenamiento de 1 mes, el tiempo de gelificación ascendió a 10,2 minutos.

Ejemplo 6 Preparación de una mezcla 2 endurecible

5 Se mezclaron 2,5 g de la dispersión 2, 2,0 g de estireno y 97 g de Dobeckan® FT 1018. Resultó una mezcla transparente y estable al almacenamiento. El tiempo de gelificación de la mezcla a 100°C ascendió a 12,9 minutos. Después de un tiempo de almacenamiento de 1 mes, el tiempo de gelificación ascendió a 10,8 minutos.

Ejemplo 7 Preparación de una mezcla 3 endurecible

10 Se mezclaron 2,5 g de la dispersión 3, 2,0 g de estireno y 97 g de Dobeckan® FT 1018. Resultó una mezcla transparente y estable al almacenamiento. El tiempo de gelificación de la mezcla a 100°C ascendió a 12,5 minutos. Después de un tiempo de almacenamiento de 1 mes, el tiempo de gelificación ascendió a 11,2 minutos.

Ejemplo 8 Preparación de una mezcla 4 endurecible

Se mezclaron 2,5 g de la dispersión 4, 2,0 g de estireno y 97 g de Dobeckan® FT 1018. Resultó una mezcla transparente y estable al almacenamiento. El tiempo de gelificación de la mezcla a 100°C ascendió a 13,4 minutos. Después de un tiempo de almacenamiento de 1 mes, el tiempo de gelificación ascendió a 11,0 minutos.

15 Ejemplo 9 Preparación de una mezcla endurecible con contenido en peróxido 5 (Ejemplo Comparativo 1)

Se mezclaron 1 g de perbenzoato de terc.-butilo, 2,0 g de estireno y 97 g de Dobeckan® FT 1018. Resultó una disolución transparente. El tiempo de gelificación de la disolución a 100°C ascendió a 22,5 minutos. Después de un tiempo de almacenamiento de 1 mes, el tiempo de gelificación ascendió a 19,7 minutos.

Ejemplo 10 Preparación de una mezcla endurecible con contenido en peróxido 6 (Ejemplo Comparativo 2)

20 Se mezclaron 1,4 g de un benzopinacolsililéter usual en el comercio, 2,0 g de estireno y 97 g de Dobeckan® FT 1018. Resultó una disolución transparente. El tiempo de gelificación de la disolución a 100°C ascendió a 5,6 minutos. Después de un tiempo de almacenamiento de 1 mes, el tiempo de gelificación ascendió a 5,2 minutos.

Ejemplo 11 Preparación de mezclas endurecibles 7a, 7b, 7c, 7d, 7e, 7f

25 Se mezclaron 1 g de la dispersión 1 y 99 g de Sartomer® 9020 triacrilato de glicerol propoxisilado). Resultó una mezcla transparente y estable al almacenamiento. El tiempo de gelificación de la mezcla a 100°C ascendió a 8,5 minutos. Después de un tiempo de almacenamiento de 1 mes, el tiempo de gelificación ascendió a 8,9 minutos (7a).

En el caso de utilizar las dispersiones 2, 3 y 4 en lugar de la dispersión 1, resultaron tiempos de gelificación de 9,9 minutos, 8,3 minutos y 7,8 minutos y al cabo de un mes, de 11,5 minutos, 9,8 minutos y 8,4 minutos (7b, 7c, 7d).

30 Los ejemplos comparativos, por una parte con 1 g de perbenzoato de terc.-butilo (7e) y, por otra, con 1,4 g de un benzopinacolsililéter (7f) usual en el comercio en 99 g de acrilato resultaron tiempos de gelificación de 14,1 y 3,4 minutos y, al cabo de un mes, de 14,2 y 3,5 minutos.

Ejemplo 12 Formulaciones de las dispersiones así como del peróxido y del benzopinacolsililéter con trietilenglicoldiviniléter

35 En cada caso se mezclaron 2,5 g de las dispersiones 1, 2, 3 y 4 con en cada caso 99 g de trietilenglicoldiviniléter. Se obtuvieron mezclas transparentes que no se podían endurecer. No se obtuvo un tiempo de gelificación medible.

Mezclas de, por una parte, 1 g de perbenzoato de terc.-butilo y, por otra parte, de 1,4 g de un benzopinacolsililéter usual en el comercio con 99 g de trietilenglicoldiviniléter no proporcionaron tampoco mezclas endurecibles. En todos los casos no tuvo lugar una homopolimerización en los radicales.

Ejemplo 13 Almacenamiento de las mezclas 1 a 6 a 50°C

40 Las mezclas 1 a 6 se almacenaron a 50°C en un recipiente cerrado en un armario calefactor por aire circulante habitual. La mezcla 6 con el benzopinacolsililéter había gelificado al cabo de 3 días. La mezcla 5 con el perbenzoato de terc.-butilo gelificó al cabo de 6 días.

Las mezclas 1 a 4 permanecieron también invariables al cabo de 15 días.

45 Un aumento de la viscosidad de la formulación con un compuesto finísimamente dividido que presenta enlaces C-C lábiles no se observa en los ensayos.

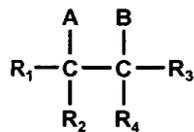
A diferencia de ello, las formulaciones con contenido en peróxido muestran todas un aumento de viscosidad que se basa en una descomposición del peróxido que tiene lugar a temperatura ambiente y una polimerización iniciadora.

Análogamente a los peróxidos, se comportan también los benzopinacolsililéteres, dado que son solubles en la matriz al igual que los peróxidos.

REIVINDICACIONES

1. Sistema reactivo, caracterizado por que
 - a) está presente al menos un componente (I) que contiene o consiste en partículas de un tamaño entre 5 nm y 500 μm , en forma finísimamente dividida
 - 5 b) en una fase líquida a base de al menos otro componente (II) con el que el componente (I) puede reaccionar después de la activación mediante aportación de energía,
 - c) en donde las partículas del componente (I) no son solubles en el componente (II).
2. Sistema reactivo según la reivindicación 1, caracterizado por que el componente (I) se elige del grupo consistente en
 - 10 iniciadores para reacciones químicas, preferiblemente polimerizaciones, poliadiciones, policondensaciones, activadores para reacciones químicas, catalizadores para reacciones químicas, monómeros para polimerizaciones, poliadiciones, policondensaciones y mezclas de los mismos.
3. Sistema reactivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que la aportación de energía tiene lugar mediante radiación actínica y/o energía térmica.
 - 15 3. Sistema reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el componente (II) se elige del grupo consistente en
 - (i) al menos un polímero,
 - (ii) uno o varios monómeros o mezclas de monómeros o
 - 20 (iii) una mezcla a base de monómero(s) y polímero(s).
5. Sistema reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el componente (II) contiene adicionalmente al menos un disolvente, con la condición de que el disolvente no disuelva las partículas del componente (I).
6. Sistema reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el componente (II) se compone de una mezcla a base de monómero(s), polímero(s) y/o disolvente(s) que no disuelve las partículas del componente (I).
 - 25 7. Formulación reactiva que se compone de
 - (A) al menos un compuesto que presenta al menos un enlace C-C lábil,
 - (B) un disolvente o mezcla de disolventes en el que no es soluble el componente (A),
 - 30 (C) eventualmente, uno o varios coadyuvantes de dispersión para el componente (A), en donde el compuesto (A) está presente en (B) en forma de un sólido dispersado con un tamaño de partículas entre 5 nm y 500 μm .
 8. Formulación reactiva según la reivindicación 7, que se compone de
 - 35 30-50% en peso, preferiblemente 35-45% en peso, de manera particularmente preferida 38-42% en peso de componente (A),
 - 25-70% en peso, preferiblemente 35-60% en peso, de manera particularmente preferida 40-50% en peso de disolvente o mezcla de componente (B)
 - y
 - 0-25% en peso, preferiblemente 5-20% en peso, de manera particularmente preferida 10-18%
 - 40 en peso de componente (C).

9. Formulación reactiva según la reivindicación 7 u 8, caracterizada por que para el componente (A) se emplean compuestos correspondientes a la fórmula general



en donde las variables tienen, en cada caso independientemente una de otra, los siguientes significados:

- 5 R₁ y R₃ = radicales aromáticos que pueden estar sustituidos una a cinco veces con radicales alquilo y/o halógeno,
- R₂ y R₄ = hidrógeno, radicales aromáticos que pueden estar sustituidos una a cinco veces con radicales alquilo y/o halógeno, o radicales alifáticos,
- A y B = hidroxilo, radical alcoxi C₁-C₄ y/o halógeno,
- 10 preferiblemente 1,1,2,2-tetrafeniletanodiol, benzopinacoles sustituidos en los núcleos de benceno, 1,2-di-terc.-butiletanodiol y sus derivados,
- y/o
- 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano y poli-1,4-diisopropilbenceno.
- 15 10. Formulación reactiva según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada por que como componente (C) se emplean compuestos elegidos del grupo de sales de polímeros con grupos de carácter ácido, sales de ésteres de ácido fosfórico de copolímeros de elevado peso molecular con grupos afines a pigmentos, copolímeros de bloques de alto peso molecular con grupos afines a pigmentos y mezclas de los mismos, y/o como componente (B) se emplean disolventes elegidos del grupo que se compone de cortes de destilación con contenido en componentes aromáticos, mezclas de hidrocarburos exentas de componentes aromáticos, ésteres, éteres, estireno, viniltolueno,
- 20 acrilato de butilo, metacrilato de butilo y mezclas de los mismos.
11. Procedimiento para la preparación de la formulación reactiva según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que
- a) los componentes (A), (B) y (C) se mezclan entre sí y
- 25 b) luego se muelen hasta obtener una dispersión en la que el componente (A) está presente en un tamaño de partículas de 5 nm a 500 µm.
12. Uso de la formulación reactiva según una de las reivindicaciones 7 a 10 en la industria de los materiales sintéticos y/o en la industria electrónica para el endurecimiento de masas polimerizables, preferiblemente resinas de impregnación y/o fundibles o barnices, en particular de esmaltes para hilos y barnices aislantes.
- 30 13. Uso de los sistemas reactivos según una de las reivindicaciones 1 a 6 en la industria de los materiales sintéticos y/o en la industria electrónica, preferiblemente resinas de impregnación y/o fundibles o barnices, en particular de esmaltes para hilos y barnices aislantes.
14. Procedimiento para la realización controlada de la reacción, en el que se prepara un sistema reactivo, distribuyendo finísimamente
- 35 a) al menos un componente (I) activable mediante la aportación de energía a base de partículas de un tamaño entre 5 nm y 500 µm en
- b) una fase líquida a base de al menos otro componente (II) con el que puede reaccionar después de la activación el componente (I) activable mediante la aportación de energía y en el que no es soluble.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la distribución tiene lugar mediante molienda.
- 40 16. Composición que contiene una formulación reactiva según una de las reivindicaciones 7 a 10 y compuestos polimerizables o bien endurecibles, representando la composición preferiblemente un barniz, en particular un esmalte para hilos o barniz aislante, o resina de impregnación o resina fundible.