

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 782**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2012 E 12702446 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2673309**

54 Título: **Soles reactivos y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

13.01.2011 DE 102011002651

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2015

73 Titular/es:

**PERFORMANCE CHEMICALS HANDELS GMBH
(100.0%)
Steinbecker Strasse 102 K
21244 Buchholz, DE**

72 Inventor/es:

**KLOCKEMANN, WERNER y
HUNGER, HANS-DIETER**

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

ES 2 539 782 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

Soles reactivos y procedimiento para su preparación.

Esta invención se refiere a soles reactivos y a procedimientos para su preparación de acuerdo con los preámbulos de las reivindicaciones 1 y 16.

- 5 El sol está caracterizado por que contiene al menos un monómero y/o al menos un oligómero con 2 a 15 unidades estructurales que se repiten, que presentan al menos dos grupos químicos funcionales así como al menos un agente de intercalación igualmente con al menos dos grupos químicos reactivos, seleccionándose el agente de intercalación de modo que sus grupos funcionales no reaccionen con los grupos funcionales del monómero y/u oligómero.

- 10 Las dispersiones en agua, en disolventes o polieteralcoholes conocidas según el estado de la técnica se caracterizan por regla general por tamaños de partícula de 100 nm hasta ampliamente por encima de 1 μm . Así se conoce la preparación de microemulsiones con partículas que disponen de varios grupos funcionales. Tales microemulsiones de partículas de aproximadamente 5 a 100 μm de diámetro se preparan por ejemplo a partir de alcoholes bifuncionales primarios, eventualmente que contienen N o S y diisocianatos en productos de poliadición o de policondensación líquidos de peso molecular superior, que contienen exclusivamente grupos hidroxilo secundarios a temperaturas entre 60 y 80 $^{\circ}\text{C}$. En lugar de los alcoholes pueden usarse también compuestos con dos grupos amino primarios o secundarios y de este modo pueden obtenerse partículas de poliurea dispersadas.

- 15 En el documento US 2007/0238796 A1 se describe la preparación de polioles en microdispersión estables, obteniéndose los polioles con productos de poliadición de poliisocianato debido a que uno o varios componentes isocianato se hacen reaccionar con al menos un compuesto que contiene un grupo amino, por ejemplo aminas, alcanolaminas o mezclas de las mismas, así como polieterpolioles en presencia de urea y agua. La urea actúa como estabilizador para la dispersión.

- 20 Dado que las propiedades de materiales poliméricos se determinan no sólo mediante los módulos estructurales de las macromoléculas, sino en una alta medida mediante aditivos incluyendo cargas reactivas o inertes, se dispuso a la forma y al tipo de estas cargas gran atención. Así se ha descrito el uso de nanopartículas de óxido metálico en espumas en el documento DE 10 2005 003 299 A1. Los polioles en dispersión de poliurea pueden obtenerse mediante despolimerización de poli(uretanoureas), tal como se encuentran por ejemplo en forma de espumas blandas de poliuretano (documento DE 10 2009 000604 A1). Mediante reacción de las poli(uretanoureas) en uno o varios glicoles, eventualmente con adición de polieteralcoholes, en presencia de aminas o poliaminas alifáticas secundarias se obtienen partículas de poliurea dispersadas en los polieteralcoholes.

- 25 Para conseguir, sin embargo, una alta acción de partículas orgánicas, son necesarias partículas discretas, completamente solvatadas que se encuentran libremente en un medio de solvatación que actúa como agente de intercalación y mediante éste están segregadas una de otra, de modo que no se realice ninguna agregación de las partículas discretas y éstas estén intercaladas mediante el medio de solvatación.

- 30 Por tanto es objetivo de la invención proporcionar de manera correspondiente soles reactivos con partículas intercaladas funcionalizadas, que puedan prepararse por medio de un procedimiento sencillo y puedan procesarse posteriormente para dar productos finales.

La solución del objetivo se realiza con las características de la reivindicación 1 y 16.

Ciertos perfeccionamientos ventajosos están indicados en las reivindicaciones dependientes.

- 35 Según esto, un sol reactivo de acuerdo con la invención que contiene una fase líquida y partículas en nanoescala con grupos funcionales está caracterizado por que las partículas presentan un máximo de la distribución de tamaño de < 50 nm y una partícula contiene al menos un monómero y/o al menos un oligómero con 2 a 15 unidades estructurales que se repiten,

siendo el monómero y/o el oligómero un aducto E de un compuesto A,

- 40 seleccionado de uno de los grupos de diisocianatos, ácidos dicarboxílicos, diepóxidos y fenoles con al menos dos grupos terminales A y

de un compuesto D,

seleccionado de uno de los grupos de dioles, trioles, diaminas, triaminas, poliaminas, aldehídos o de mezclas de estos compuestos con al menos dos grupos terminales D,

- 50 y la fase líquida contiene un compuesto B que actúa como agente de intercalación, seleccionado de uno de los grupos de dioles, trioles, polioles, diaminas, triaminas, poliaminas, aminoalcoholes, ditioles y aldehídos con al menos dos grupos terminales B,

siendo los grupos terminales A grupos carboxilo, epoxi, isocianato, fenol, los grupos terminales B grupos hidroxilo, amino, aldehído y los grupos terminales D grupos hidroxilo, amino, aldehído.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de un sol reactivo mediante reacciones de reactivos por medio de reacciones de adición, condensación o sustitución, está caracterizado por que se hacen reaccionar

un compuesto A,

seleccionado de uno de los grupos de diisocianatos, ácidos dicarboxílicos, diepóxidos y fenoles con al menos dos grupos terminales A y

un compuesto B,

10 seleccionado de uno de los grupos de dioles, trioles, polioles, diaminas, triaminas, poliaminas, aminoalcoholes y aldehídos con al menos dos grupos terminales B en la proporción en equivalentes de 1:10 a 10:1 entre 0 °C y 250 °C,

para dar monómeros y/u oligómeros C del tipo de un uretano, uretanourea, urea, resol, resite, de una base de Mannich o de un éster y

15 para dar el compuesto A que queda como exceso con los grupos terminales A o el compuesto B con los grupos terminales B,

siendo los grupos terminales A grupos carboxilo, epoxi, isocianato, fenol y los grupos terminales B grupos hidroxilo, amino, aldehído,

y

20 simultáneamente con o tras el inicio de la reacción

se hace reaccionar un compuesto D, seleccionado del grupo de dioles, trioles, diaminas, triaminas, poliaminas, aldehídos o de mezclas de estos compuestos con los grupos terminales D grupos hidroxilo, amino o aldehído entre 25 y 200 °C con los monómeros y/u oligómeros C

25 para dar un aducto E del compuesto A y del compuesto D con liberación del compuesto B de los monómeros y/u oligómeros C con al menos dos grupos terminales B.

A este respecto se realiza el procedimiento en configuraciones de acuerdo con la invención en una, dos o múltiples etapas.

Otro perfeccionamiento de la invención prevé que el monómero y/o el oligómero sean prepolímeros.

30 Una configuración de la invención está caracterizada por que el sol reactivo contiene del 15-80 % en peso de monómero y/u oligómero (aducto E) y del 85-20 % en peso del compuesto B que actúa como agente de intercalación.

En otra configuración, el monómero y/u oligómero (aducto E) se selecciona del grupo que está constituido por monómeros y/u oligómeros con funcionalidad de grupos hidroxilo (-OH), con funcionalidad de grupos amino (primario, secundario, terciario) y con funcionalidad de grupos carboxilo (-COOH).

35 En otra configuración, los monómeros y/u oligómeros con funcionalidad de grupos hidroxilo se seleccionan de alcoholes de éster, resoles, resitas, polihidroxialcanoatos o oligo(ω -hidroxialquil)tereftalatos, los monómeros u oligómeros con funcionalidad de grupos amino se seleccionan de oligoureas, oligoesteramidas o bases de Mannich oligoméricas (β -aminocetonas), los monómeros u oligómeros con funcionalidad de grupos carboxilo se seleccionan de oligoadipinatos, oligosebacatos, oligoazelainatos, oligosuccinatos, oligoftalatos, oligotereftalatos, oligoisoftalatos, oligomesitilatos, oligohidroxibutiratos, oligohidroxivaleratos, oligohidroxipropionatos.

40 Un perfeccionamiento está caracterizado por que el compuesto B que actúa como agente de intercalación se encuentra hasta en una concentración del 80 % en peso de monómeros y/u oligómeros (aducto E) como un solvato con éstos.

45 En otra configuración, el compuesto B que actúa como agente de intercalación se selecciona de agua, dioles (al menos de 2 C), trioles con una masa molar de 62 a 6000, diaminas, triaminas, polieteralcoholes, poliesteralcoholes y/o poli(eteresteralcoholes), aceites nativos modificados, lactamas, amidas, tioles.

Otra configuración prevé que esté contenido al menos un disolvente orgánico con heteroátomos, que sirve para la regulación de la viscosidad y/o del desarrollo en revestimientos de superficie.

En otra configuración está contenido al menos un monómero y/u oligómero con funcionalidad OH o con funcionalidad NH₂ en una mezcla/un agente de intercalación en forma de uno o varios dioles y/o trioles con masas molares entre 62 y 6000.

5 En un perfeccionamiento de la invención, el monómero y/u oligómero con funcionalidad OH se selecciona de tereftalatos, ftalatos, hidroxialcanoatos y/o ω-hidroxi-alkil-adipinatos de masa molar de 254 a 2000, resoles con masas molares entre 200 y 10.000 o resitas con masas molares entre 1000 y 10.000.

Otra configuración de la invención está caracterizada por que el monómero y/u oligómero con funcionalidad NH₂ se selecciona de oligoureas o bases de Mannich que contienen grupos amino con masas molares entre 200 y 10.000.

10 En otra configuración está contenido un monómero y/u oligómero con funcionalidad NH₂ en un agente de intercalación o mezcla de agentes de intercalación en forma de una o varias aminas con masas molares entre 56 y 10.000 y/o en ω-amino-poliéteres con masas molares entre 200 y 5000.

15 En otra configuración ventajosa, el sol reactivo contiene catalizadores, estabilizadores, agentes ignífugos, cargas orgánicas, cargas inorgánicas, silicatos estratificados exfoliados así como óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/o (oxi-hidróxidos) metálicos en nanoescala de los metales alcalinotérreos, de los metales térreos, de cinc, de indio, de otros metales de tierras raras o sus mezclas.

En el sol reactivo se encuentra al menos un monómero y/u oligómero como nanopartícula con un tamaño de 2 - 20 nm en el sol.

Hasta el 25 % del oligómero contiene en un perfeccionamiento uno o varios monómeros.

20 En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, para la formación de otros y adicionales agentes de intercalación se añade otro compuesto F con al menos dos grupos terminales D de grupos hidroxilo, amino, fosfato o carboxilo, usándose con el uso de oligoésteres o poliésteres como compuesto F un diol o un ácido dicarboxílico, con el uso de monómeros y/u oligómeros de uretano o uretanourea como compuesto F uno o varios dioles, fosfatos orgánicos, aminas, diaminas, poliaminas, trioles y/o tioles, con el uso de resoles o resitas como compuesto F uno o varios dioles y/o fenoles, con el uso de bases de Mannich como compuesto F uno o varios dioles, aminas, diaminas, poliaminas y/o trioles.

25 Ventajosamente se realiza la reacción en una prensa extrusora/prensa extrusora de reacción/amasadora mezcladora como procedimiento de una sola etapa en un reactor que puede calentarse.

30 El sol reactivo de acuerdo con la invención se usa en la fabricación de agentes de revestimiento poliméricos, adhesivos, elastómeros, masas de relleno o materiales a moldear y para la fabricación de revestimientos, polímeros con memoria de forma, materiales compuestos, materiales plásticos compuestos, material de múltiples capas, elementos de aparatos médicos, prótesis y elementos de aparatos de rehabilitación.

35 Los monómeros y/u oligómeros forman en el agente de intercalación las denominadas partículas orgánicas intercaladas funcionalizadas. En el caso de las partículas se trata de materiales particulados que son idóneos para la formación de enlaces intermoleculares y con ello para una manera de agrupación de cualquier índole y que pueden detectarse eventualmente al menos parcialmente en forma de partículas en nanoescala mediante dispersión de luz láser. Como partículas en nanoescala se designan aquellas partículas que presentan un máximo de distribución medido con dispersión de luz láser de 1 a 800 nm.

40 Como partículas orgánicas, idóneas para la agregación se entiende en el sentido de la invención especies que pueden ser sólidas, sin embargo también de elásticas a de tipo gel, que pueden formar una envoltura de solvato y que se encuentran solvatadas en el agente de intercalación. Estas especies pueden detectarse por medio de dispersión de luz láser, sin embargo no pueden detectarse generalmente por medio de dispersión de luz láser, sino que pueden permanecer también "invisibles" durante la medición debido al principio de medición. Estas especies incluyen igualmente monómeros que pueden formarse durante uno de los procesos de preparación.

45 Las partículas sólidas son aquellos materiales particulados que a temperatura ambiente son en sí sólidos y al menos parcialmente cristalinos, es decir presentan una dureza según Mohs de 4 a 10.

Por partículas elásticas se entiende formas que a temperatura ambiente son en sí elásticas como el caucho y esencialmente amorfas, es decir presentan una transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente.

50 Las partículas de tipo gel son aquellos materiales particulados que a temperatura ambiente son en sí elásticos como el caucho y esencialmente amorfos, es decir presentan una transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente, sin embargo debido a su bajo peso molecular de 200 a 5000 no pueden ser elastómeros.

Por "solvatación" se entiende la adición de moléculas de disolvente a materiales particulados disueltos. Los "complejos" producidos a este respecto a partir del agente de intercalación que actúa como disolvente y los materiales particulados (solvatados) se denominan solvatos. En caso de agua como agente de intercalación se

habla de hidratos. La estabilidad de los solvatos depende del tamaño de partícula de las sustancias disueltas [cuanto más pequeño, mejor se solvata].

“Sol” es la designación de una disolución coloidal en la que está dispersada una sustancia sólida o líquida en distribución fina en un medio sólido, líquido o gaseoso.

- 5 Como “disolución” se designan mezclas de monómeros y/u oligómeros funcionales de bajo peso molecular en un líquido, que representan mezclas homogéneas y en las que los grupos funcionales y/o las moléculas totales de los monómeros y/u oligómeros están rodeados en el sentido de la teoría de disolución con una envoltura del líquido.

Como “disoluciones coloidales” se designan aquellas mezclas en las que se encuentra aparentemente una disolución, sin embargo puede detectarse por medio del efecto Tyndal una dispersión de luz dirigida lateralmente.

- 10 Como “dispersiones coloidales” se designan aquellas mezclas en las que los materiales particulados dispersados tienen un tamaño por debajo de 1 μm y presentan una envoltura de solvato, no puede distinguirse una no homogeneidad a simple vista y puede detectarse por medio del efecto Tyndal una dispersión de luz dirigida lateralmente.

- 15 Como “dispersiones en nanoescala” se designan aquellas mezclas en las que los materiales particulados dispersados tienen un tamaño de 1 a 800 nm, preferentemente de 1 a 100 nm, pueden presentar una envoltura de solvato, no puede distinguirse una no homogeneidad a simple vista y no puede detectarse por medio del efecto Tyndal una dispersión de luz dirigida lateralmente.

- 20 De acuerdo con la invención pueden prepararse los soles reactivos con partículas intercaladas funcionalizadas mediante una síntesis de una, dos o varias etapas. A este respecto se prepara un monómero y/u oligómero con formación de un agente de intercalación o de una mezcla de agentes de intercalación.

- 25 Como “sol reactivo” en el sentido de la invención se designan aquellas mezclas que están constituidas por al menos una clase de partículas orgánicas funcionales, idóneas para la agregación, que se forman de monómero y/u oligómero, y al menos un compuesto líquido con propiedades de intercalación, que puede presentar eventualmente una viscosidad de 5 a 20.000 mPas (25 °C). Ambas especies presentan al menos dos grupos terminales funcionales, sin embargo no pudiendo reaccionar entre sí estos grupos.

- 30 La viscosidad del agente de intercalación debe encontrarse entre 5 mPas (25 °C) y 10.000 mPas (25 °C), preferentemente entre 15 mPas (25 °C) y 4.000 mPas (25 °C). Dado que las partículas orgánicas funcionales, idóneas para la agregación pueden presentar distintos estados, no puede indicarse para éstas ninguna viscosidad general en condiciones normales. De acuerdo con la invención se adapta la viscosidad del agente de intercalación a los compuestos que van a intercalarse de modo que el sol de acuerdo con la invención presente una viscosidad máxima preferente de 100.000 mPas (25 °C).

- 35 Los soles reactivos de acuerdo con la invención presentan un contenido en sólidos de $\geq 15\%$ en peso hasta el 70 % en peso, preferentemente del 15 % hasta el 30 % en peso. Por contenido en sólidos se entiende la cantidad de partículas que pueden obtenerse mediante separación del (de los) compuesto(s) líquido(s) (agente de intercalación y eventualmente aditivos).

Tales soles reactivos con partículas orgánicas intercaladas funcionalizadas no se han conocido o no se han descrito hasta ahora.

- 40 En las mezclas designadas como sol reactivo pueden estar los grupos funcionales grupos hidroxilo, grupos amino, grupos tiol, grupos carboxilo, grupos isocianato, grupos nitrilo, grupos cetona, grupos aldehído o grupos cianato, es decir esencialmente aquellos grupos que contienen al menos un heteroátomo. A este respecto es una condición previa del procedimiento de acuerdo con la invención y de los soles de acuerdo con la invención con partículas intercaladas funcionalizadas que las partículas que se encuentran en el sol y el agente de intercalación presenten aquellos grupos que no establezcan entre sí ninguna reacción química, dado que en caso contrario puede volverse inestable el sol.

- 45 Como partículas funcionales que se basan en monómero y/u oligómero en los soles de acuerdo con la invención pueden usarse ahora compuestos con grupos hidroxilo, grupos amino, grupos tiol, grupos carboxilo, grupos isocianato, grupos nitrilo, grupos cetona, grupos aldehído o grupos cianato libres o bloqueados o se forman en los agentes de intercalación.

- 50 Los cuerpos básicos (monómero y oligómero) de las partículas funcionales pueden ser a este respecto de naturaleza alifática o aromática. Estos cuerpos básicos pueden estar en forma de monómeros o en forma de oligómeros con grupos insertados entre los monómeros, que pueden ser tanto grupos de hidrocarburo puros, por ejemplo grupos metileno (-CH₂-), como también grupos a base de heteroátomos. Los ejemplos de tales grupos son grupos éter (-O-), grupos éster (-COO-), grupos uretano (-NHCO-), grupos urea (-NHCONH-), grupos mercapto (-S-), grupos cetona (-C=O-) etc.

Preferentemente se ponen a disposición de acuerdo con la invención soles reactivos en los que los grupos funcionales, químicamente reactivos del al menos un monómero y/o del al menos un oligómero se seleccionan del grupo -OH, -COOH, -SH, -NHR y/o -NH₂, los grupos funcionales, químicamente reactivos del al menos un agente de intercalación se seleccionan del grupo -OH, -NH₂, -SH, -NHR.

- 5 La composición del sol reactivo compuesto de las partículas funcionales y del/de los agentes de intercalación puede variarse en amplios límites. Estos soles reactivos de acuerdo con la invención contienen como consecuencia del 5-80 % en peso de monómero y/u oligómero como partículas funcionales y del 95-20 % en peso de agente de intercalación.

- 10 En una forma de realización de los soles reactivos de acuerdo con la invención, las partículas funcionales se seleccionan de monómeros y oligómeros con funcionalidad de grupos hidroxilo, monómeros y oligómeros con funcionalidad de grupos amino, monómeros y oligómeros con funcionalidad tiol o monómeros y oligómeros con funcionalidad de grupos carboxilo.

Como monómeros se usan preferentemente aquellos compuestos que presentan al menos dos grupos funcionales y son insolubles en el agente de intercalación parcialmente o dependiendo de la concentración.

- 15 Los monómeros y/u oligómeros se seleccionan preferentemente del grupo que está constituido por monómeros u oligómeros con funcionalidad de grupos hidroxilo (OH), con funcionalidad de grupos amino (NH₂) y con funcionalidad de grupos carboxilo (COOH).

Los monómeros u oligómeros con funcionalidad de grupos hidroxilo pueden seleccionarse por ejemplo de alcoholes de éster, resoles, resitas, polihidroxicanoatos o oligotereftalatos u oligo(ω -hidroxi-alkil)tereftalatos.

- 20 Los monómeros u oligómeros con funcionalidad de grupos amino pueden seleccionarse por ejemplo de oligoureas, oligoesteramidas o bases de Mannich oligoméricas (β -aminocetonas).

Los monómeros u oligómeros con funcionalidad de grupos carboxilo se seleccionan preferentemente de oligoadipinatos, oligosebacatos, oligoazelainatos, oligosuccinatos, oligoftalatos, oligotereftalatos, oligoisoftalatos, oligomesitilatos, oligohidroxibutiratos, oligohidroxicvaleratos y oligohidroxipropionatos.

- 25 De acuerdo con la invención, los agentes de intercalación contenidos en el sol reactivo son aquellos compuestos que permiten producir una solvatación de los monómeros y polímeros como partículas funcionales para dar un sol. Los agentes de intercalación son por regla general compuestos que preferentemente hasta en una concentración del 80 % en peso de monómeros y/u oligómeros forman un solvato con éstos.

- 30 Éstos se seleccionan preferentemente del grupo que está constituido por agua, dioles (al menos de 2 C), trioles con una masa molar de 92 a 6000, diaminas, aminoalcoholes, diaminas o poliaminas alcoxiladas, triaminas, polieteralcoholes, poliesteralcoholes y/o poli(eter-esteralcoholes), aceites nativos modificados, lactamas, amidas y tioles. Los soles reactivos pueden presentar además del agente de intercalación al menos un disolvente orgánico con heteroátomos, que sirve para la regulación de la viscosidad y del desarrollo en revestimientos de superficie.

- 35 Los dioles (al menos de 2 C) se seleccionan por ejemplo del grupo que está constituido por etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, etilenglicoles superiores o sus mezclas, propilenglicol-1,2 o -1,3, dipropilenglicol, tripropilenglicol, propilenglicoles superiores hasta una masa molar de 4000, copolieteralcoholes de óxido de etileno y óxido de propileno con masas molares de hasta 5000, politetrametilenglicoles de masa molar de 200 a 6000, butanodiol-1,4 o -1,3, policaprolactonadioles de masa molar de 400 a 8000, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol.

- 40 Los trioles con una masa molar de 92 a 6000 se seleccionan por ejemplo de glicerina, octanotriol-1,3,8, hexanotriol-1,3,6 o sus homólogos, trimetilopropano, aductos de glicerina-óxido de propileno de masa molar de 260 a 4000, aductos de glicerina-óxido de propileno-óxido de etileno de masa molar de 400 a 8000, aductos de trimetilopropano-óxido de propileno de masa molar de 260 a 4000, aductos de trimetilopropano-óxido de propileno-óxido de etileno de masa molar de 400 a 8000.

- 45 Las diaminas se seleccionan por ejemplo de etilendiamina, propilendiamina, butano-1,4-diamina, hexano-1,4-diamina, piperazina, N-metilpiperazina, N-(2-N-metilaminoetil)piperazina, N-etil-ciclohexano-amina, piperidina, imidazolidina.

Las triaminas se seleccionan por ejemplo de dietilentriamina, dipropilentriamina, dibutilentriamina, hexahidrotiazina, 2,4,6-triaminofenol.

- 50 Los polieteralcoholes se seleccionan por ejemplo de, véase anteriormente, entre diol y triol.

Los poliesteralcoholes se seleccionan por ejemplo de condensados de ácido adípico-etilenglicol de masa molar de 400 a 2000, condensados de ácido adípico-dietilenglicol de masa molar de 400 a 2000, condensados de ácido adípico-dietilenglicol-hexanodiol de masa molar de 400 a 2000, condensados de ácido adípico-neopentilglicol de

masa molar de 400 a 2000, condensados de ácido adípico-neopentilglicol-glicerina de masa molar de 400 a 1000, condensados de ácido adípico-neopentilglicol-trimetilolpropano de masa molar de 400 a 1000, condensados de ácido adípico-neopentilglicol-pentaeritritol de masa molar de 400 a 1000, condensados de ácido ftálico-dietilenglicol de masa molar de 260 a 1000, condensados de ácido ftálico-tetraetilenglicol de masa molar de 300 a 1000, condensados de ácido isoftálico-dietilenglicol de masa molar de 260 a 1000, condensados de ácido tereftálico-dietilenglicol de masa molar de 260 a 2000, condensados de ácido tereftálico-dietilenglicol-glicerina de masa molar de 260 a 2000, condensados de ácido tereftálico-ácido adípico-dietilenglicol-glicerina de masa molar de 260 a 2000, condensados de ácido tereftálico-ácido adípico-etilenglicol-glicerina de masa molar de 260 a 2000, condensados de ácido tereftálico-ácido adípico-dietilenglicol-octanodiol de masa molar de 260 a 2000, condensados de ácido tereftálico-ácido adípico-2-etil-1,3-hexanodiol-glicerina de masa molar de 260 a 2000.

Los poli(eter-esteralcoholes) se seleccionan por ejemplo de condensados de ácido tereftálico-dietilenglicol de masa molar de 260 a 2000, condensados de ácido tereftálico-poli(etilenglicol) de masa molar de 260 a 3000, condensados de ácido tereftálico-polipropilenglicol de masa molar de 260 a 3000.

Los aceites nativos modificados se seleccionan por ejemplo de aceite de soja epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de colza oxidado con aire, aceite de pescado oxidado con aire, aceite de colza sulfonado, aceite de coco sulfonado.

Las lactamas se seleccionan por ejemplo de caprolactama.

Las amidas se seleccionan por ejemplo de dimetilformamida, dietilformamida, triamida de ácido hexametilfosfórico, éster dietílico del ácido dietilaminoetilfosfónico, éster bis(2-hidroxiético) del ácido aminofosfónico.

Los tioles con compuestos alifáticos o aromáticos que contienen grupos SH incluyendo bis-, tris- o tetrakis-tiolalquilenésteres de ácidos dicarboxílicos.

Los disolventes orgánicos con heteroátomos se seleccionan por ejemplo de dimetilsulfóxido, dimetilformamida, ciclohexanona, 3,5-dialquilfenoloxietilenoéter, alcoxifenoles, dibutil-éter, dioxano.

Con número más alto de unidades estructurales que se repiten en el agente de intercalación se reduce adicionalmente la cantidad que puede solvarse, de modo que el sol reactivo de acuerdo con la invención se encuentra por ejemplo como solvato en forma de una mezcla de sol, disolución, disolución coloidal, dispersión coloidal y dispersión en nanoescala. Estas proporciones de solvatación/dispersión distintas son igualmente parte constituyente de un sol reactivo de acuerdo con la invención.

En particular, los soles reactivos de acuerdo con la invención son aquéllos que contienen al menos un monómero u oligómero con funcionalidad OH o con funcionalidad NH₂ en una mezcla/un agente de intercalación en forma de uno o varios dioles y/o trioles con masas molares entre 64 y 6000. A este respecto, el monómero u oligómero con funcionalidad OH se selecciona de tereftalatos, ftalatos, hidroxialcanoatos y/o ω-hidroxialquiladipinatos de masa molar de 254 a 2000, resoles con masas molares entre 200 y 10.000 o resitas con masas molares entre 1000 y 10.000. El monómero u oligómero con funcionalidad NH₂ se selecciona de oligoureas o bases de Mannich que contienen grupos amino con masas molares entre 200 y 10.000.

Una variante especial de los soles reactivos de acuerdo con la invención son aquéllos que contienen un monómero u oligómero con funcionalidad NH₂ en un agente de intercalación o una mezcla de agentes de intercalación en forma de uno o varias aminas con masas molares entre 56 y 10.000 y/o en ω-aminopoliéteres con masas molares entre 200 y 5000.

Con ayuda de estos aditivos pueden ajustarse adicionalmente las propiedades de los soles reactivos ventajosamente a las propiedades especialmente requeridas. En particular, las cargas inorgánicas en nanoescala contribuyen a que puedan conseguirse ya con concentraciones muy bajas, por ejemplo por debajo del 5 % en peso, completamente otras propiedades. Así, por ejemplo, mediante los óxidos metálicos puede elevarse esencialmente la conductividad o mediante el carburo de silicio la conductividad térmica. Además pueden usarse grafitos exfoliados para el aumento de la acción de intumescencia en el sentido de la protección frente a la llama. Además, el uso de óxidos o hidróxidos metálicos en nanoescala permite ya a bajas concentraciones un aumento esencial de la resistencia a la llama.

Los catalizadores se seleccionan por ejemplo de aminas terciarias, compuestos organometálicos, aminoalcoholes, ácidos de Lewis, bases de Lewis, ácidos minerales, hidróxidos o carboxilatos alcalinos o alcalinotérreos.

Los estabilizadores se seleccionan por ejemplo de alquilsulfonatos, sales alcalinas de alquilsulfonatos, aceites epoxidados, siliconas, silicatos orgánicos, alquilsiliciopolieteralcoholes, polietersilanoles, silazanos, hexametildisilazano, bis-carbodiimidias aromáticas tales como 3,5-bis-(diisopropilfenil)carbodiimida, derivados de estilbena, dióxido de titanio, tiazoles, benzotiazoles, alquilimidazoles, alquiltiadiazoles, bis-(dialquilaminoalquil)piperazinas.

Los agentes ignífugos se seleccionan por ejemplo de compuestos de organofósforo tales como fosfato de trifenilo,

- fosfito de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2,3-dibromofenilo), fosfato de tris(2-cloropropilo), fósforo rojo, polifosfatos de amonio, polifosfato de amonio II, hidróxido de aluminio, oxihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, trióxido de antimonio, grafito, grafito expansivo, arcilla esquistosa, montmorillonita en nanoescala, silicatos estratificados con superficie modificada, boehmita, decabromobifenilo, octabromobifeniléter, pentabromobifeniléter, melamina, cianurato de melamina.
- 5 Las cargas orgánicas se seleccionan por ejemplo de fibras de celulosa, celulosa microcristalina, fibras de celulosa regenerada, lignina, sulfonatos de lignina, harina de madera, fibras de madera, fibras naturales tal como cáñamo, sisal, lino entre otras, aceites naturales, silsesquioxanos.
- 10 Las cargas inorgánicas se seleccionan por ejemplo de talco, creta, sulfato de bario (barita), harina de roca, harina de porcelana, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de cinc, fibras de vidrio, harina de vidrio, vidrio expansivo, grafito, óxidos de hierro, sulfuro de cadmio, selenuro de cadmio, fibras de carbono, nanofibras de carbono (*carbon nano tubes*), polvo de plata.
- Los silicatos estratificados exfoliados se seleccionan por ejemplo de montmorillonita, laponita, cloisita.
- 15 Los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u (oxi-hidróxidos) metálicos en nanoescala de los metales alcalinotérreos, de los metales térreos, de cinc, de indio, de otros metales de tierras raras se seleccionan por ejemplo de hidróxido de aluminio, oxihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, óxido de ytrio, hidróxido de indio, hidróxido de indio y cinc, hidroxioóxido de indio y cinc, para ello óxido de hierro, oxihidróxido de hierro, hidróxido de hierro-II.
- 20 Los soles de acuerdo con la invención se preparan por medio de una reacción de una o dos etapas de manera continua o discontinua. En los ejemplos se describen en más detalle procedimientos preferentes.
- 25 Las partículas funcionales están contenidas a este respecto hasta en el 80 % en peso, preferentemente hasta en el 30 % en peso, en el agente de intercalación o mezcla de agentes de intercalación. Dado que estas partículas funcionales pueden presentar distintos radios de solvatación dependiendo de su estructura y composición, es problemática la medición con los aparatos convencionales de dispersión con luz láser y puede conducir a resultados completamente engañosos. Así se realizaron por ejemplo en tales soles de acuerdo con la invención mediciones con la dispersión de luz láser por medio de NANOFOXX, en las que el monómero solvatado presenta un tamaño molecular de 3,2 nm. Mediante la medición se determinó un valor de 1,2 nm (resultados típicos). A diferencia de esto se encuentran estudios de la bibliografía que indican para cristales por ejemplo de tris-(4,4'-diaminodifenilmetano) y cloruro de sodio tamaños moleculares por encima de 18 nm (J. W. Swardstrom, L. A. Duvall, D. P. Miller, *The Crystal and Molecular Structure of Tris-(4,4'-diaminodifenilmetano)-Sodium Chloride*, *Acta Cryst.* **B28**, 2510-2514 (1972)).
- 30 En otro sol de acuerdo con la invención, cuyo oligómero presentaba una masa molar de 812 y su longitud de molécula basándose en su estructura debe ascender a 14,1 nm, se determinó por medio de la dispersión de luz láser (NANOFOXX) un valor por encima de 80 nm como máximo. La indicación de tamaños de partícula que se determinan mediante dispersión de luz láser, es relevante en consecuencia sólo en parte, dado que en los soles las condiciones de solvatación determinan los datos de medición.
- 35 El tamaño de la proporción medible mediante dispersión de luz láser de las partículas funcionales se encuentra en los soles de acuerdo con la invención preferentemente en el intervalo de 1 nm a 800 nm, preferentemente a de 1 a 400 nm, de manera especialmente preferente a de 1 a 50 nm. Los soles muy especialmente preferentes presentan al menos un monómero y/u oligómero como nanopartícula con un tamaño de 2 - 20 nm en el sol.
- 40 Estos valores no son sin embargo parte constituyente caracterizadora de la invención, tal como se ha expuesto anteriormente.
- 45 A modo de ejemplo se menciona un sol reactivo mediante disolución/dispersión de tereftalato de bis-(2-hidroxietilo) en dietilenglicol, disolviéndose el compuesto funcional sólo en una baja proporción, estando solvatado en una proporción más alta. Debido al tamaño molecular de los compuestos, los materiales particulados dispersados presentan por regla general dimensiones por encima de 1 nm, en el ejemplo mencionado se indica el tamaño molecular con 1,7 nm.
- Como oligómeros se designan compuestos que presentan al menos dos y como máximo 15 unidades estructurales de repetición. Como ejemplo se menciona a su vez un éster de ácido tereftálico, que se prepara a base de dietilenglicol y ácido tereftálico y se caracteriza por la fórmula estructural

intercalación usados se realiza de manera que

- las partículas funcionales generadas en los agentes de intercalación estén solvatadas de manera estable permanentemente,
- las partículas funcionales generadas presenten una distribución de tamaño de partícula muy estrecha,
- 5 - las partículas funcionales den como resultado propiedades de los productos finales predeterminadas por el tipo de los compuestos usados y su número,
- las partículas funcionales presenten, mediante el tipo de los compuestos usados, un número predeterminado de grupos funcionales y
- mediante la cantidad de los monómeros y/u oligómeros usados que pueden escindirise se ajuste la cantidad y el tamaño de las partículas funcionales en el sol,
- 10 - mediante la cantidad de los monómeros y/u oligómeros usados que pueden escindirise se establezca la estabilidad del sol mediante los monómeros y/u oligómeros liberados.

Las condiciones de reacción para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención pueden ajustarse en amplios límites dependiendo del tipo y la cantidad de los monómeros y oligómeros que forman las partículas funcionales y del agente de intercalación. Normalmente se realiza la preparación del sol a temperaturas entre 40 °C y 250 °C en el intervalo de 10 minutos a 24 horas.

Preferentemente se selecciona para la primera etapa un intervalo de temperatura de 40 °C a 250 °C. Con el uso de, por ejemplo, bases de Mannich éste se encuentra por ejemplo entre 30 °C y 80 °C, con el uso de productos que contienen grupos uretano éste se encuentra preferentemente en el intervalo inferior de 40 °C a 200 °C, con el uso de resoles preferentemente en el intervalo medio de 100 °C a 220 °C, y en caso de oligoésteres preferentemente en el intervalo superior de 180 °C a 250 °C. Para la segunda etapa, eventualmente que va a realizarse simultáneamente se selecciona un intervalo de temperatura de preferentemente 60 °C a 240 °C. A este respecto se ajusta éste a la naturaleza y las propiedades de los enlaces que van a reaccionar.

A modo de ejemplo para módulos monoméricos u oligoméricos adecuados, que se solvatan, se mencionan los siguientes:

- esteralcoholes, preferentemente éster de ácido bis-(2-hidroxietyl)tereftálico, éster de ácido bis-(2-hidroxietyl-etoxi)tereftálico, éster de ácido bis-(2-hidroxietyl)ftálico, éster de ácido bis-(2-hidroxi-etil-etoxi)ftálico, éster de ácido bis-(2-hidroxietyl-etoxi)isoftálico y éster de ácido bis-(2-hidroxietyl-etoxi)1,5-naftilendicarboxílico,
- esteramidias, preferentemente diamida de ácido bis-(2-aminoetyl)tereftálico, diamida de ácido bis-(2-aminoetyl)ftálico, diamida de ácido bis-(2-aminopropil-N-metil-N-propil)tereftálico, diamida de ácido bis-(2-aminopropil-N-metil-N-propil)ftálico, diamida de ácido bis-(2-aminopropil-N-metil-N-propil)isoftálico, diamida de ácido bis-(2-aminoetyl)adípico, diamida de ácido bis-(2-aminopropil-N-metil-N-propil)adípico, sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- 30 - ureas, preferentemente N,N'-bis-(4-amino-difenilmetil)urea, bis-([4-amino-propil-N-metil-N-propil-ureil]difenilmetil)urea, bis-(4-amino-2-metil-fenil)urea, bis-(2-amino-4-metilfenil)urea, bis-(4-amino-diciclohexil-metil)urea, bis-([4-amino-propil-N-metil-N-propil-ureil]diciclohexilmetil)urea, bis-([4-amino-etil-N-etilen-ureil]difenilmetil)urea, bis-([4-amino-propil-N-propil-ureil]difenilmetil)urea, bis-([4-amino-etil-ureil]difenilmetil)urea, sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- resoles, preferentemente bis-(4-hidroxietyl-fenil)metileno, sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- 40 - resites, preferentemente bis-(4-hidroxietyl-fenil)metileno, sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- polioximetilenos con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- bis-(2-hidroxietyl)tereftalato y sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- 45 - bis-(ω -hidroxi-etoxi-etil-)tereftalato y sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- bis-(2-hidroxietyl)adipinato y sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- 50 - bis-(ω -hidroxi-etoxi-etil)adipinato y sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o

sus mezclas,

- bis-(4-hidroxibutil)adipinato y sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- 5 - bis-(6-hidroxihexil)adipinato y sus oligómeros con hasta doce unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- bis-(2-etil-1-hidroxi-hexil)tereftalato y sus oligómeros con hasta cuatro unidades estructurales de repetición o sus mezclas,
- 1-oxi-2-metilen-(N,N-bis-2-hidroxi-etilamino)4-terc-butil-benceno.

Los agentes de intercalación pueden ser por ejemplo:

- 10 - compuestos químicos sencillos con al menos un átomo de oxígeno y/o de nitrógeno en la molécula, por ejemplo ciclohexanona, tetrahidrofurano, di-n-butiléter, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido,
- poliéter y/o poliéster y/o poli(eteréster) de cadena larga, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles de masa molar de 200 a 6000, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles de masa molar de 200 a 3000, poli(propilen-etilen)copolieteralcoholes de masa molar de 400 a 6000, polipropilen-etertrioles a base de glicerina o trimetilolpropano de masa molar de 200 a 5000, poli(propilen-etilen)copolietetertrioles de masa molar de 400 a 8000, polieterésteres a base de ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido sebácico, ácido azelaico etc. y bloques de copolímero de óxido de propileno u óxido de propileno-óxido de etileno, éster de ácido bis-(1-hidroxi-2-etil-hexiloxi)adípico, éster de ácido bis-(1-hidroxi-2-etil-hexiloxi)succínico,
- 15 - aceites nativos modificados, por ejemplo aceite de soja epoxidado, aceite de ricino hidrogenado y alcoxilado, aceites disociados y alcoxilados tales como aceite de colza o aceite de soja, aceites nativos oxidados y alcoxilados tales como aceite de colza o aceite de soja,
- 20 - lactamas tales como caprolactama.

Así puede disociarse por ejemplo un poliéster o mezcla de poliésteres de masa molar de 40.000 a 200.000 en un diol, una mezcla de dioles, una mezcla de dioles y trioles, un monoéster y/u oligoéster, una mezcla de dioles y aceites nativos, una mezcla de dioles y aceites nativos modificados y/o una mezcla de dioles, oligoesteroles y aceites nativos eventualmente con adición de compuestos organometálicos y/o sales metálicas como catalizadores para la reacción de transesterificación con calentamiento hasta temperaturas de 200 °C a 270 °C de manera dirigida con mantenimiento de condiciones definidas para dar oligoésteres unitarios de masa molar de 250 a 2000. Por ejemplo se hace reaccionar un polibutiltereftalato de masa molar 68.000 en un exceso de dietilenglicol en el intervalo de ocho horas a de 230 °C a 250 °C con separación por destilación de butano-1,4-diol para dar un sol que está constituido esencialmente por bis-(2-hidroxi-etoxitereftalato) y el dietilenglicol en exceso como agente de intercalación.

Como alternativa puede prepararse un oligoéster parcialmente cristalino, ajustándose la masa molar del oligoéster hasta como máximo 2000 mediante reacción de un exceso estequiométrico de un diol y/o triol con uno o varios ácidos dicarboxílicos en éste o en un oligoéster o un hidroxietéster eventualmente en presencia de compuestos organometálicos. Así puede prepararse por ejemplo un bis-(ω -hidroxialquil-adipinato) mediante reacción de ácido adípico en un exceso de un alquilediol, por ejemplo butano-1,4-diol, en presencia de diacetato de dibutilestaño en el intervalo de 3 horas a una temperatura de 170 °C a 180 °C como sol.

Los dioles son por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, etilenglicoles superiores o sus mezclas.

Los trioles son por ejemplo glicerina, octanotriol-1,3,8, hexanotriol-1,3,6 o sus homólogos, trimetilolpropano, aductos de glicerina-óxido de propileno de masa molar de 260 a 800.

Los ácidos dicarboxílicos son por ejemplo ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftileno-1,5-dicarboxílico.

45 Los oligoésteres son por ejemplo condensados sencillos de uno de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente y uno de los dioles mencionados anteriormente con 2 a 8 unidades estructurales de repetición con masas molares de hasta 1000.

Los hidroxietésteres son aquellos oligoésteres que se prepararon usando homólogos inferiores del etilenglicol o propilenglicol con masas molares de hasta 600.

50 Los compuestos organometálicos son por ejemplo compuestos de estaño, tales como dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, óxido de bis-(tributilestaño), tetrabutilato de titanio, tributilato de

antimonio, tetrabutolato de germanio.

5 La reacción puede realizarse preferentemente en un reactor de acero inoxidable que puede calentarse, prensa extrusora, prensa extrusora de reacción y amasadora mezcladora. Preferentemente puede realizarse la reacción también como procedimiento de una sola etapa en un reactor que puede calentarse. En resumen puede determinarse que de acuerdo con la invención se proporcionan soles reactivos que comprenden partículas orgánicas solvatadas, funcionalizadas, es decir reactivas frente a otros compuestos, en un agente de intercalación. Éstos tienen la gran ventaja de que por un lado se evita la producción de agregados de las partículas, sin embargo por otro lado se forman materiales particulados lo más pequeño posible con una distribución estrecha como sol.

10 Se ponen a disposición disoluciones poliméricas como soles reactivos que tienen la ventaja de que con ello pueden proporcionarse polímeros de matriz, que pueden tener un amplio espectro de propiedades y por tanto pueden usarse de manera variada. Como es sabido, la acción de aditivos sólidos se encuentra en proporción inversa a su tamaño de partícula, es decir cuanto más pequeño sean los materiales particulados mayor es su acción sobre el espectro de propiedades del polímero de matriz. Como consecuencia de esto existe una necesidad de tales materiales particulados lo más pequeño posible en una forma adecuada para la fabricación de material.

15 Por consiguiente pueden usarse los soles reactivos, dependiendo de la necesidad, para la preparación de agentes de revestimiento poliméricos, adhesivos, elastómeros, masas de relleno o materiales a moldear.

Otras posibilidades de uso se proporcionan por ejemplo en la fabricación de espumas, elastómeros celulares, revestimientos, polímeros con memoria de forma, materiales compuestos, materiales plásticos compuestos, material de múltiples capas, elementos de aparatos médicos, prótesis y elementos de aparatos de rehabilitación.

20 Ejemplos de realización

Ejemplo 1

Síntesis del producto de partida (1ª etapa)

25 En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 10 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se proporcionan 2,5 kg de 4,4'-difenilmetanodisocianato (en forma de escamas), se calientan hasta 45 °C y se funden. Al isocianato líquido se añaden lentamente 5,5 kg de polipropilenglicol MG 1100 (por ejemplo Lupranol® 1100, Elastogran AG) con agitación, de modo que la temperatura no sobrepase 55 °C. La mezcla se agita a continuación a 46 °C aún durante aproximadamente 1 h. Se produce un producto amarillento, viscoso, homogéneo con el contenido en isocianato del 5,32 %.

30 Reacción del producto de partida (2ª etapa)

35 En un reactor de acero inoxidable de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se pesan 3,2 kg de dipropilenglicol, 0,8 kg de dietilentriamina y 0,5 kg de di-n-butilamina y esta mezcla se calienta con agitación hasta 160 °C. En el intervalo de 40 minutos se añaden 5,5 kg del producto de partida preparado anteriormente. Tras finalizar la adición se agita la mezcla a 180 °C durante otros 45 min. La mezcla de reacción se evacúa por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, muy fluida, naranja amarronada y transparente. El sol reactivo contiene el 31,4 % de oligoureas con grupos terminales amina. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 12 nm y la distribución de 10 a 14 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 410 mg de KOH/g, un índice de amina de 92 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 720 mPas (25 °C).

45 El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 119. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 80 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 126 °C.

Ejemplo 2

El procedimiento descrito en el ejemplo 1 se realiza como procedimiento continuo por medio de una prensa extrusora de reacción.

50 A este respecto se realiza en primer lugar la síntesis del producto de partida con dosificación uniforme y mezclado del diisocianato fundido y del diol (proporción molar de 2 : 1) con 5,0 kg de 4,4'-difenilmetanodisocianato y 11,0 kg de polipropilenglicol MG 1100 (por ejemplo Lupranol® 1100, Elastogran AG,) por hora a de 45 °C a 70 °C (gradiente de temperatura) en la parte delantera de la prensa extrusora.

La reacción del producto de partida producido se realiza directamente a continuación en la segunda parte de la

prensa extrusora (zonas de calentamiento 4 a 8) a 180 °C con dosificación de la mezcla de solvólisis mezclada previamente (32 partes de dipropilenglicol, 8 partes de dietilentriamina y 5 partes de di-n-butil-amina).

5 El producto es homogéneo, fluido, naranja amarronado y transparente. El sol reactivo contiene el 31,4 % de oligoureas. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 12 nm y la distribución de 10 a 14 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 425 mg de KOH/g, un índice de amina de 95 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 720 mPas (25 °C).

10 El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 117,5. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 85 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 102 °C.

Ejemplo 3

Síntesis del producto de partida

15 En un reactor de acero inoxidable de 10 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se calientan 2,7 kg de 4,4'-dihexilmetanodiisocianato hasta 45 °C y en éste se añade lentamente con agitación 5 kg de PTMO 1000 (durante aproximadamente 1,5 horas), de modo que la temperatura no sobrepase 75 °C. La mezcla se agita a continuación a 60 °C durante aproximadamente 1 h. Se produce un producto amarillento, viscoso, homogéneo con un contenido en isocianato del 5,5 %.

Reacción del producto de partida

25 Se proporcionan 5,5 kg de este producto de partida a través de una conducción de evacuación de fondo directamente en un reactor de acero inoxidable de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor con una mezcla calentada hasta 120 °C de 3,2 kg de dipropilenglicol, 0,9 kg de dipropiltriamina y 0,5 kg de di-n-butilamina y tras completar la adición de esta mezcla se calientan con agitación hasta 180 °C. A 180 °C se agita posteriormente durante 30 minutos, después se evacúa la mezcla de reacción por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, fluida y transparente. El sol reactivo contiene el 19,2 % de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Zetasizer (Malvern) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 11 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 340 mg de KOH/g, un índice de amina de 92 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 400 mPas (25 °C).

30 El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 101. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 70 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 96 °C.

Ejemplo 4

Síntesis del producto de partida

40 En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 10 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se proporcionan 5 kg de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (en forma de escamas), se calientan hasta 45 °C y se funden. Al isocianato líquido se añaden lentamente 4,5 kg de polipropilenglicol MG 450 (por ejemplo Lupranol® 1200, BASF SE) con agitación, de modo que la temperatura no sobrepase 55 °C. La mezcla se agita a continuación a 46 °C aún durante aproximadamente 1 h. Se produce un producto amarillento, viscoso, homogéneo con el contenido en isocianato del 6,8 %.

Reacción del producto de partida

50 En un reactor de acero inoxidable de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se pesan 2,1 kg de dipropilenglicol, 1,5 kg de dietilentriamina y 0,4 kg de di-n-butilamina y 1 kg de butanodiol-1,4 y esta mezcla se calienta con agitación hasta 160 °C. En el intervalo de 40 minutos se añaden 5 kg del producto de partida preparado anteriormente. Tras finalizar la adición se agita la mezcla a 180 °C durante otros 45 min. La mezcla de reacción se evacúa por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, muy fluida, amarilla y transparente. El sol reactivo contiene aproximadamente el 50 % de oligoureas con grupos terminales amina. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Zetasizer (Malvern) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 3,5 nm y la distribución de 2 a 6 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 568 mg de

55

KOH/g, un índice de amina de 187 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 909 mPas (25 °C).

El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 133. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 82 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 132 °C.

Ejemplo 5

Síntesis del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de 10 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se calientan 3,0 kg de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (en forma de escamas) hasta 45 °C y a este respecto se funden y éste se mezcla lentamente con agitación con 3,9 kg de PolyTHF 650 S, de modo que la temperatura de reacción no sobrepase 60 °C. La mezcla se agita a continuación a 55 °C durante aproximadamente 1 h. Se produce un producto ligeramente turbio, amarillento, viscosos homogéneo con un contenido en isocianato del 7,0 %.

Reacción del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se pesan 2,0 kg de dipropilenglicol, 1,2 kg de dietilenglicol, 0,9 kg de bis-N,N-(2-aminopropil)metilamina y 0,5 kg de di-n-butilamina y esta mezcla se calienta con agitación hasta 160 °C. En el intervalo de 60 minutos se añaden 5,5 kg del producto de partida preparado anteriormente. Tras finalizar la adición se agita la mezcla a 180 °C durante otros 30 min. La mezcla de reacción se evacúa por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, fluida y transparente a 35 °C. El sol reactivo contiene el 24,2 % de oligoureas con funcionalidad amina. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Zetasizer (Malvern) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 5,8 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 422 mg de KOH/g, un índice de amina de 127 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 590 mPas (25 °C).

El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 128. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 85 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 122 °C.

Ejemplo 6

Síntesis del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se proporcionan 5 kg de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (en forma de escamas), se calientan hasta 45 °C y se funden. Al isocianato líquido se añaden lentamente 6,5 kg de Poly-THF 650S (MG 650) con agitación, de modo que la temperatura no sobrepase 55 °C. La mezcla se agita a continuación a 46 °C aún durante aproximadamente 1 h. Se produce un producto amarillento, viscoso, homogéneo con el contenido en isocianato del 7 %.

Reacción del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se pesan 3,8 kg de dipropilenglicol, 0,7 kg de dietilentriamina y 1,2 kg de polipropilentriol MG 3100 (Lupranol® 2032, BASF SE) y esta mezcla se calienta con agitación hasta 160 °C. En el intervalo de 40 minutos se añaden 4,3 kg del producto de partida preparado anteriormente. Tras finalizar la adición se agita la mezcla a 180 °C durante otros 45 min. La mezcla de reacción se evacúa por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, muy fluida, amarilla y transparente. El sol reactivo contiene el 31,4 % de oligoureas con grupos terminales amina. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Zetasizer (Malvern) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 5,4 nm y la distribución de 4 a 8 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 416 mg de KOH/g, un índice de amina de 74 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 1690 mPas (25 °C).

El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 114. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 90 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 132 °C.

Ejemplo 7

Síntesis del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se proporcionan 5 kg de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (en forma de escamas), se calientan hasta 45 °C y se funden. Al isocianato líquido se añaden lentamente 6,5 kg de Poly-THF 650S (MG 650) con agitación, de modo que la temperatura no sobrepase 55 °C. La mezcla se agita a continuación a 46 °C aún durante aproximadamente 1 h. Se produce un producto amarillento, viscoso, homogéneo con el contenido en isocianato del 7 %.

Reacción del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se pesan 3,7 kg de dipropilenglicol, 1 kg de dietilentriamina 0,4 kg de dibutilamina y 0,9 kg de polipropilenglicol MG 3100 (por ejemplo Lupranol 2032, Elastogran AG) y esta mezcla se calienta con agitación hasta 160 °C. En el intervalo de 40 minutos se añaden 4 kg del producto de partida preparado anteriormente. Tras finalizar la adición se agita la mezcla a 180 °C durante otros 45 min. La mezcla de reacción se evacúa por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, muy fluida, amarilla y transparente. El sol reactivo contiene aproximadamente el 27 % de oligoureas con grupos terminales amina. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Zetasizer (Malvern) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 25 nm y la distribución de 14 a 35 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 445 mg de KOH/g, un índice de amina de 115 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 1090 mPas (25 °C).

El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 130,7. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 88 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 129 °C.

Ejemplo 8

Síntesis de un sol reactivo que contiene monoureas y oligoureas con funcionalidad amino y biofuncionales a partir de 4,4'-MDI y N-aminoetilpiperazina (NAEP) y dietiltriamina (DETA), en un reactor de acero inoxidable (procedimiento de dos etapas).

30 Síntesis del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 10 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se proporcionan 2,5 kg de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (en forma de escamas), se calientan hasta 45 °C y se funden. Al isocianato líquido se añaden lentamente 5,5 kg de poli-propilenglicol MG 1100 (por ejemplo Lupranol® 1100, Elastogran AG) con agitación, de modo que la temperatura no sobrepase 55 °C. La mezcla se agita a continuación a 46 °C aún durante aproximadamente 1 h. Se produce un producto amarillento, viscoso, homogéneo con el contenido en isocianato del 5,32 %.

Reacción del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se pesan 4,14 kg de dipropilenglicol, 0,37 kg de dietilentriamina y 0,67 kg de N-aminoetilpiperazina (NAEP) y esta mezcla se calienta con agitación hasta 160 °C. En el intervalo de 40 minutos se añaden 4,82 kg del producto de partida preparado anteriormente. Tras finalizar la adición se agita la mezcla a 180 °C durante otros 45 min. La mezcla de reacción se evacúa por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, muy fluida, naranja amarronada y transparente. El sol reactivo contiene aproximadamente el 24 % de oligoureas con grupos terminales amina. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Zetasizer (Malvern) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 5,2 nm y la distribución de 3 a 8 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 434 mg de KOH/g, un índice de amina de 102 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 1860 mPas (25 °C).

El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 125. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 83 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 121 °C.

El sol reactivo tiene acción biocida contra algas, daphnias y bacterias. Puede usarse para la fabricación de

revestimientos con acción biocida. En pilas de 16 - 22 °C y un 1 % de cultivo de algas azules no se determinó ningún crecimiento tras 6 meses; el revestimiento era invariablemente liso.

Ejemplo 9

Procedimiento de una sola etapa

5 En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se proporcionan 1,5 kg de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (en forma de escamas), se calientan hasta 45 °C y se funden. Al isocianato líquido se añade una mezcla de 3,44 kg de polipropilenglicol MG 1100 (Lupranol® 1100, BASF SE), 4,3 kg de DPG y 0,7 kg de DETA con agitación.

10 Simultáneamente se calienta la mezcla con agitación hasta 180 °C y se agita a esta temperatura durante 30 minutos.

La mezcla de reacción se evacúa por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, muy fluida, amarillenta y ópticamente transparente. El sol reactivo contiene aproximadamente el 22,6 % de oligoureas con grupos terminales amina. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 12 nm y la distribución de 8 a 15 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 457 mg de KOH/g, un índice de amina de 78 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 851 mPas (25 °C).

El sol reactivo puede usarse para la fabricación de revestimientos. El sol reactivo se procesa para ello con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 128. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 87 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 132 °C.

El sol reactivo tiene acción biocida contra algas, daphnias y bacterias. Puede usarse para la fabricación de revestimientos con acción biocida. En pilas de 16 - 22 °C y un 1 % de cultivo de algas azules no se determinó ningún crecimiento tras 8 meses; el revestimiento era invariablemente liso.

Ejemplo 10

En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 100 l con agitador de hélice, columna de destilación con intercambiador de calor, entrada de nitrógeno por el fondo del reactor, cuatro detectores térmicos, alimentación para líquidos a través de una bomba de dosificación y embudos para la introducción de sólidos, que se calienta con aceite térmico a través de una unidad de calentamiento externa, se proporcionan 44 kg de dietilenglicol y se calientan hasta 150 °C. Al diol se añaden durante la fase de calentamiento 25 g de diacetato de dibutilestano. Tan pronto como se alcance la temperatura de 150 °C, se añaden a través de los embudos en el intervalo de 30 minutos 38,8 kg de tereftalato de dimetilo (DMT). La temperatura se eleva con agitación lentamente hasta 230 °C, el flujo de nitrógeno se ajusta a 5 l/min y con ello se separa metanol por destilación de la mezcla de reacción. Tan pronto como se haya alcanzado la cantidad de metanol de aproximadamente 600 g, se eleva el flujo de nitrógeno hasta 10 l/min y se agita posteriormente a 230 °C hasta que se recojan aún aproximadamente 30 ml de metanol. Después durante la fase de enfriamiento se conduce aún nitrógeno con 10 l/min hasta que se haya alcanzado la temperatura de 120 °C. Después se evacúa a través de la salida de fondo. Se obtiene de esta manera un sol reactivo con un índice de hidroxilo de 285 mg de KOH/g y una viscosidad de 28700 mPas (25 °C). En el estudio de tamaños de partícula por medio de Nanophox®. (Sympatec GmbH, PCCS) se encontraron partículas funcionales con un máximo a 15 nm y una distribución entre 12 y 18 nm.

El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar una resina de moldeo (*sealant*) en forma de una placa de 4 mm de espesor. Como sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 2 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,05 % de diacetato de dibutilestano. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 66. Se obtiene una placa muy dura con una dureza Shore-D de 78 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 92 °C.

Ejemplo 11

A partir de 20 kg de o-cresol y 23 l de disolución de formaldehído al 30 % se preparan en presencia de 200 g de ácido clorhídrico concentrado 25 kg de un resol de bajo peso molecular. Del agua se separa por destilación aproximadamente 12 kg.

En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 100 l con agitador de hélice, columna de destilación con intercambiador de calor, entrada de nitrógeno por el fondo del reactor, cuatro detectores térmicos, alimentación para líquidos a través de una bomba de dosificación y embudos para la introducción de sólidos, que se calienta con aceite térmico a través de una unidad de calentamiento externa, se proporcionan 59 kg de polipropilenglicol MG 400 y se calientan con agitación hasta 85 °C. A esta temperatura se añade lentamente el concentrado preparado

anteriormente de manera que no disminuya la temperatura por debajo de 80 °C. Tan pronto como se haya añadido completamente la disolución de resol, se eleva con agitación la temperatura lentamente hasta 110 °C. Tan pronto como se use la destilación del agua, se conduce un flujo de nitrógeno de 7,5 l/min y el agua se separa por destilación posteriormente. Si la cantidad de destilado se vuelve más baja, se eleva la temperatura lentamente hasta 125 °C. Tan pronto como se hayan recogido 4 l de agua se eleva el flujo de nitrógeno hasta 12 l/min y se eleva posteriormente hasta 20 l/min. Si ya no se recoge destilado, se cambia el sistema de calentamiento por el sistema de refrigeración. A 65 °C se evacúa el producto en el recipiente.

Se obtiene un sol reactivo con un índice de hidroxilo de 195 mg de KOH/g y una viscosidad de 8450 mPas (25 °C). En el estudio de tamaños de partícula por medio de Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) se encontraron partículas funcionales con un máximo a 10 nm.

El sol reactivo se procesa con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar una resina de moldeo (*sealant*) en forma de una placa de 4 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 2 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de diacetato de dibutilestano. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 : 45. Se obtiene una placa muy dura con una dureza Shore-D de 81 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 102 °C.

Ejemplo 12

Síntesis del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de doble pared de 10 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se proporcionan 2,5 kg de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (en forma de escamas), se calientan hasta 45 °C y se funden. Al isocianato líquido se añaden lentamente 5,5 kg de polipropilenglicol MG 1100 (por ejemplo Lupranol® 1100, Elastogran AG) con agitación, de modo que la temperatura no sobrepase 55 °C. La mezcla se agita a continuación a 46 °C aún durante aproximadamente 1 h. Se produce un producto amarillento, viscoso, homogéneo con el contenido en isocianato del 5,32 %.

Reacción del producto de partida

En un reactor de acero inoxidable de 20 l con agitador, sistema de calentamiento con aceite térmico, dosificaciones para líquidos y sólidos, entrada de nitrógeno e intercambiador de calor se pesan 3,95 kg de dipropilenglicol, 0,83 kg de dietiltriamina y 0,64 kg de triciclo-diamin-decan-diamina (TCD) y esta mezcla se calienta con agitación hasta 160 °C. En el intervalo de 20 minutos se añaden 4,58 kg del producto de partida preparado anteriormente. Tras finalizar la adición se agita la mezcla a 180 °C durante otros 30 min. La mezcla de reacción se evacúa por medio de una válvula de fondo. Ésta es homogénea, muy fluida, amarilla y transparente. El sol reactivo contiene aproximadamente el 30 % de oligoureas con grupos terminales amina. La determinación del tamaño de partícula de oligoureas con funcionalidad amina en el sol reactivo por medio de Zetasizer (Malvern) dio como resultado el máximo de la curva de distribución a 4,7 nm y la distribución de 3 a 8 nm. El sol reactivo presenta un índice de hidroxilo de 496 mg de KOH/g, un índice de amina de 143 mg de KOH/g y una viscosidad (rotación) de 707 mPas (25 °C).

Ejemplo 13

Síntesis de un sol reactivo que contiene monoureas y oligoureas con funcionalidad amino a partir de 4,4'-MDI y dietiltriamina (DETA) y N-aminoetilpiperazina (NAEP) en polipropilenglicol MG1100 (por ejemplo Lupranol® 1100, Elastogran AG), en el matraz con múltiples cuellos (procedimiento de una sola etapa).

En un matraz con múltiples cuellos de 250 ml (enfriamiento intensivo, alimentación de nitrógeno y detector de la temperatura, agitador magnético) se funden 15,6 g de 4,4'-difenilmetanodiisocianato con gasificación de nitrógeno (47 °C) y después se añade una mezcla de 4 g de DETA, 6 g de NAEP, 34,4 g de Lupranol 1100 y 40 g de DPG y se agita con aumento de la temperatura hasta 180 °C. La mezcla se solidifica en primer lugar y da como resultado tras 30 min de tiempo de reacción un producto ópticamente transparente con un contenido en oligoureas de aproximadamente el 23 %, un OHZ de 437, un índice de amina de 86 y una viscosidad (rotación) de 1850 mPas (25 °C).

El sol reactivo puede usarse para la fabricación de revestimientos. El sol reactivo se procesa para ello con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (p-MDI, Lupranat® M20S de BASF SE) para dar un revestimiento de 2 mm de espesor. Al sol reactivo se añaden antes del mezclado con p-MDI un 1 % de silicato de aluminio y sodio sintético (NAS) y un 0,5 % de acetilacetona. Con ello es la proporción de mezcla de sol reactivo con respecto a p-MDI como 100 :121,5. Se obtiene una capa muy lisa con una dureza Shore-D de 83 y una temperatura de transición vítrea (DSC) de 121 °C.

El sol reactivo tiene acción biocida contra algas, daphnias y bacterias. Puede usarse para la fabricación de revestimientos con acción biocida. En pilas de 16 - 22 °C y un 1 % de cultivo de algas azules no se determinó ningún

crecimiento tras 9 meses; el revestimiento era invariablemente liso.

Ejemplo 14

5 Síntesis de un sol reactivo que contiene monoureas y oligoureas con funcionalidad amino a partir de Vorastar HB6549 (prepolímero de caprolactona (Dow), NCO 16 %), dietiltriamina (DETA) en el matraz con múltiples cuellos (procedimiento de una sola etapa).

10 En un matraz con múltiples cuellos de 250 ml (enfriamiento intensivo, alimentación de nitrógeno y detector de la temperatura, agitador magnético) se calientan 41,1 g de DETA con agitación hasta 160 °C y se añaden con agitación 58,9 g de Vorastar HB 6549. Tras 60 min de tiempo de reacción a 180 °C se produce un producto ligeramente turbio, homogéneo, amarillo, que contiene aproximadamente el 50 % de oligoureas, con una viscosidad de 7420 mPas (25 °C), un OHZ de 548 y un índice de amina de 428.

El Sol puede usarse para la fabricación de revestimientos.

Ejemplo 15

15 Se prepara una base de Mannich, disponiéndose en un reactor agitador de 10 l de capacidad con agitador de hélice, dos bombas de dosificación, entrada de nitrógeno y termómetro 3,05 kg de p-terc-butilfenol y 3,1 kg de dietanolamina y calentándose hasta 40 °C. En la mezcla se añaden con agitación y gasificación con nitrógeno 2,85 kg de disolución de formaldehído al 32 % y se agitan durante una hora a esta temperatura. Después se agita posteriormente durante tres horas a 80 °C. Se enfría hasta aproximadamente 55 - 60 °C y se reduce la presión gradualmente para separar el agua. Finalmente se deshidrata completamente a 1 mbar y 55 °C.

20 Para la preparación del sol se modifica este procedimiento. La reacción se realiza tal como se ha descrito. Sin embargo se realiza la reacción sin la etapa de deshidratación. Del producto así preparado, aún con alto contenido en agua se toman 5,3 kg antes de la deshidratación y se mezclan con 2,85 kg de un polietertriol a base de glicerina y óxido de propileno (índice de hidroxilo de 420 mg de KOH/g) y se agitan durante tres horas a 75 - 80 °C. Después se enfría hasta aproximadamente 55 - 60 °C y se reduce la presión gradualmente para separar el agua. Finalmente se deshidrata completamente a 1 mbar y 55 °C.

25 Se obtiene un sol reactivo con el índice de hidroxilo de 492 mg de KOH/g y la funcionalidad OH de 3,4 así como la viscosidad (25 °C) de 1450 mPas.

30 A partir del sol reactivo y 4,4'-diciclohexilmetanodisocianato se fabrican con una proporción en equivalentes de 1,00:1,06 mediante reacción a 80 °C en Matis®-LabCoater láminas de 2 mm de espesor. Éstas presentan una dureza Shore-D de 72 y un alargamiento de rotura del 12 %. Estas láminas son modelo de un revestimiento muy duro sin embargo elástico.

Ejemplo 16

35 El planteamiento del ejemplo 15 se repite sin embargo se hacen reaccionar 2,25 kg de bisfenol A y 4,5 kg de N-metil-N,N-bis(i-propilamina) con formaldehído. El sol reactivo se prepara de nuevo como en el ejemplo 15, añadiéndose antes de la deshidratación a 5,0 kg del producto de reacción 3,5 kg de dipropilenglicol y se conduce posteriormente tal como en el ejemplo 15.

Se obtiene un sol reactivo con el índice de hidroxilo de 685 mg de KOH/g y la funcionalidad OH de 3,0 así como la viscosidad (25 °C) de 1290 mPas.

40 A partir del sol reactivo y 4,4'-diciclohexilmetanodisocianato se fabrican con una proporción en equivalentes de 1,00:1,06 mediante reacción a 80 °C en Matis®-LabCoater láminas de 2 mm de espesor. Éstas presentan una dureza Shore-D de 76 y un alargamiento de rotura del 19 %. Estas láminas son modelo de un revestimiento muy duro sin embargo elástico.

REIVINDICACIONES

1. Sol reactivo que contiene una fase líquida y partículas en nanoescala con grupos funcionales, **caracterizado porque** las partículas presentan un máximo de la distribución de tamaño de < 50 nm y
- 5 una partícula contiene al menos un monómero y/o al menos un oligómero con 2 a 15 unidades estructurales que se repiten,
siendo el monómero y/o el oligómero un aducto E de un compuesto A, seleccionado de uno de los grupos de diisocianatos, ácidos dicarboxílicos, diepóxidos y fenoles con al menos dos grupos terminales A y de un compuesto D,
- 10 seleccionado de uno de los grupos de dioles, trioles, diaminas, triaminas, poliaminas, aldehídos o de mezclas de estos compuestos con al menos dos grupos terminales D,
y la fase líquida contiene un compuesto B que actúa como agente de intercalación, seleccionado de uno de los grupos de dioles, trioles, polioles, diaminas, triaminas, poliaminas, aminoalcoholes y aldehídos con al menos dos grupos terminales B,
- 15 siendo los grupos terminales A grupos carboxilo, epoxi, isocianato, fenol, los grupos terminales B grupos hidroxilo, amino, aldehído y los grupos terminales D grupos hidroxilo, amino, aldehído.
2. Sol reactivo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el monómero y/o el oligómero son prepolímeros.
- 20 3. Sol reactivo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** contiene del 5-80 % en peso de monómero y/u oligómero (aducto E) y del 95-20 % en peso del compuesto B que actúa como agente de intercalación.
4. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el monómero y/u oligómero (aducto E) se selecciona del grupo que está constituido por monómeros y/u oligómeros con funcionalidad de grupos hidroxilo (OH), con funcionalidad de grupos amino (primario, secundario, terciario) y con funcionalidad de grupos carboxilo (COOH).
- 25 5. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los monómeros y/u oligómeros con funcionalidad de grupos hidroxilo se seleccionan de alcoholes de éster, resoles, resitas, polihidroxialcanoatos u oligo(ω -hidroxialquil)tereftalatos,
- 30 los monómeros u oligómeros con funcionalidad de grupos amino se seleccionan de oligoureas, oligoesteramidas o bases de Mannich oligoméricas (β -aminocetonas),
los monómeros u oligómeros con funcionalidad de grupos carboxilo se seleccionan de oligoadipinatos, oligosebacatos, oligoazelaínatos, oligosuccinatos, oligoftalatos, oligotereftalatos, oligoisoftalatos, oligomesitilatos, oligohidroxibutiratos, oligohidroxicvaleratos, oligohidroxipropionatos.
- 35 6. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el compuesto B que actúa como agente de intercalación se encuentra hasta en una concentración del 80 % en peso de monómeros y/o oligómeros (aducto E) como un solvato con éstos.
7. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el compuesto B que actúa como agente de intercalación se selecciona de agua, dioles (al menos de 2 C), trioles con una masa molar de 92 a 6000, diaminas, triaminas, polieteralcoholes, poliesteralcoholes y/o poli(eteresteralcoholes), aceites nativos modificados, lactamas, amidas, tioles.
- 40 8. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** está contenido al menos un disolvente orgánico con heteroátomos, que sirve para la regulación de la viscosidad y del desarrollo.
9. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** está contenido al menos un monómero y/u oligómero con funcionalidad OH o con funcionalidad NH₂ en una mezcla/un agente de intercalación en forma de uno o varios dioles y/o trioles con masas molares entre 62 y 6000.
- 45 10. Sol reactivo según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el monómero y/u oligómero con funcionalidad OH se selecciona de tereftalatos, ftalatos, hidroxialcanoatos y/o ω -hidroxialquiladipinatos de masa molar de

- 254 a 2000, resoles con masas molares entre 200 y 10.000 o resitas con masas molares entre 1000 y 10.000.
- 5 11. Sol reactivo según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el monómero y/u oligómero con funcionalidad NH₂ se selecciona de oligoureas o bases de Mannich que contienen grupos amino con masas molares entre 200 y 10.000.
12. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** un monómero y/u oligómero con funcionalidad NH₂ está contenido en una mezcla o un agente de intercalación en forma de una o varias aminas con masas molares entre 56 y 10.000 y/o en ω-amino-poliésteres con masas molares entre 200 y 5000.
- 10 13. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** contiene además catalizadores, estabilizadores, agentes ignífugos, cargas orgánicas, cargas inorgánicas, silicatos estratificados exfoliados así como óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u (oxi-hidróxidos) metálicos en nanoescala de los metales alcalinotérreos, de los metales térreos, de cinc, de indio, de otros metales de tierras raras o sus mezclas.
- 15 14. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** al menos un monómero y/u oligómero se encuentra como nanopartícula con un tamaño de 2 - 20 nm en el sol.
15. Sol reactivo según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** contiene adicionalmente hasta el 25 % del oligómero de uno o varios monómeros.
- 20 16. Procedimiento para la preparación de un sol reactivo mediante reacciones de reactivos por medio de reacciones de adición, condensación o sustitución, **caracterizado porque** se hacen reaccionar un compuesto A, seleccionado de uno de los grupos de diisocianatos, ácidos dicarboxílicos, diepóxidos y fenoles con al menos dos grupos terminales A y un compuesto B, seleccionado de uno de los grupos de dioles, trioles, polioles, diaminas, triaminas, poliaminas, aminoalcoholes y aldehídos con al menos dos grupos terminales B en la proporción en equivalentes de 1:10 a 10:1 entre 0 °C y 250 °C, para dar monómeros y/u oligómeros C del tipo de un uretano, uretanourea, urea, resol, resite, de una base de Mannich o de un éster y para dar el compuesto A que queda en exceso con los grupos terminales A o el compuesto B con los grupos terminales B, siendo los grupos terminales A grupos carboxilo, epoxi, isocianato, fenol y los grupos terminales B grupos hidroxilo, amino y aldehído, y se hace reaccionar simultáneamente con o tras el inicio de la reacción un compuesto D, seleccionado del grupo de dioles, trioles, diaminas, triaminas, poliaminas, aldehídos o de mezclas de estos compuestos con los grupos terminales D de grupos hidroxilo, amino o aldehído entre 25 °C y 200 °C con los monómeros y/u oligómeros C para dar un aducto E del compuesto A y del compuesto D con liberación del compuesto B de los monómeros y/u oligómeros C con al menos dos grupos terminales B.
- 35 17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado porque** el procedimiento se realiza en una, dos o múltiples etapas.
- 45 18. Procedimiento según la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** se añade otro compuesto F con al menos dos grupos terminales D de grupos hidroxilo, amino, fosfato o carboxilo, usándose con el uso de oligoésteres o poliésteres como compuesto F un diol o un ácido dicarboxílico,

con el uso de monómeros y/u oligómeros de uretano o uretanourea como compuesto F uno o varios dioles, fosfatos orgánicos, aminas, diaminas, poliaminas, trioles y/o tioles,

con el uso de resoles o resitas como compuesto F uno o varios dioles y/o fenoles,

- 5 con el uso de bases de Mannich como compuesto F uno o varios dioles, aminas, diaminas, poliaminas y/o trioles.
19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 18, **caracterizado porque** la reacción se realiza en una prensa extrusora/prensa extrusora de reacción / amasadora mezcladora.
20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 19, **caracterizado porque** la reacción se realiza como procedimiento de una sola etapa en un reactor que puede calentarse.
- 10 21. Uso de un sol reactivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 para la fabricación de agentes de revestimiento poliméricos, adhesivos, elastómeros, masas de relleno o materiales a moldear.
22. Uso de un sol reactivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 para la fabricación de revestimientos, polímeros con memoria de forma, materiales compuestos, materiales plásticos compuestos, material de múltiples capas, elementos de aparatos médicos, prótesis y elementos de aparatos de rehabilitación.
- 15

DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN

5 En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPO no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

Documentos de patente indicados en la descripción

- US 20070238796 A1 [0004]
- DE 102005003299 A1 [0005]
- DE 102009000604 A1 [0005]