

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 278**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2011 E 11757252 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2614118**

54 Título: **Dispersiones de dióxido de silicio**

30 Prioridad:

10.09.2010 EP 10009447

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

25.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ELING, BEREND;
BOUDOU, MARINE;
AUFFARTH, STEFAN y
REESE, OLIVER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 561 278 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

Dispersiones de dióxido de silicio

5 La invención se refiere a dispersiones estables de dióxido de silicio y al uso de las mismas para la preparación de poliuretanos. Las dispersiones de dióxido de silicio son en gran parte o, preferiblemente, completamente libres de agua y contienen partículas de dióxido de silicio con un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm y al menos un agente para extender la cadena. Las partículas de dióxido de silicio pueden modificarse con un silano (S), que contiene grupos reactivos con isocianato. En las dispersiones de dióxido de silicio puede estar contenido además un poliol, especialmente un poliéster y/o un compuesto que contiene isocianato.

10 La solicitud de patente europea PCT/EP 2010/053106 se refiere a un método para preparar dispersiones que contienen sílice, las cuales contienen polioles de poliéter (polieteroles) o aminas de poliéter y a su uso para la producción de materiales de poliuretano. En este método, las dispersiones que contienen sílice son preparadas mezclando un sol de sílice acuoso primero con polieterol y/o amina de poliéter. Posteriormente se efectúa la destilación de agua, al menos parcialmente, después de lo cual las partículas de dióxido de silicio contenidas en la dispersión se mezclan con un silano que tiene, por ejemplo, sustituyentes alquilo o cicloalquilo los cuales están provistos opcionalmente de grupos reactivos con alcohol, una amina o un isocianato. Las dispersiones de dióxido de silicio que contienen polieterol pueden utilizarse para la producción de materiales de poliuretano, siempre que además esté presente un isocianato orgánico. En una modalidad, los poliesteroles se utilizan como posibles componentes de prepolímeros de poliisocianato que a su vez pueden hacerse reaccionar con un poliol para formar el poliuretano.

20 La WO 2010 / 043530 se refieren a un proceso para la preparación de dispersiones de poliol que contienen sílice y a su uso para la producción de materiales de poliuretano. Los polioles que contienen sílice se preparan, mezclando el sol de sílice acuoso, que tiene un diámetro medio de partícula de 1-150 nm, en al menos un disolvente orgánico tal como metanol, ciclohexanol o acetona. En esta mezcla se añade un poliol, después de lo cual el disolvente orgánico y el agua se eliminan al menos parcialmente por destilación, después de esto la mezcla se trata con al menos un silano, por lo cual se realiza una modificación de la superficie de las partículas de dióxido de silicio. Siempre que en el poliol que contiene sílice esté contenido adicionalmente un poliisocianato orgánico, estas mezclas pueden utilizarse para la producción de materiales de poliuretano. Como polioles se emplean, en particular, polieteroles. Los poliesteroles se emplean a su vez solamente como componente de prepolímeros de poliisocianato.

30 Es objeto de la invención preparar dispersiones estables de partículas de dióxido de silicio que tienen un diámetro de partículas < 150 nm. Otro objeto consiste en producir poliuretanos con propiedades mejoradas utilizando las dispersiones estables de dióxido de silicio según la invención.

El objeto se logra mediante una dispersión de dióxido de silicio que puede producirse de acuerdo con un método que comprende los siguientes pasos:

35 a) mezclar un sol acuoso de sílice (K), el cual presenta un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm, un contenido de dióxido de silicio de 1 a 60% en peso y un valor de pH de 1 a 6, con al menos un alargador de cadena, por lo cual se produce una mezcla (A) de sol acuoso de sílice y alargador de cadena,

b) eliminar el agua de la mezcla (A) obtenida en el paso (a).

40 Las dispersiones de óxido de silicio de la invención tienen la ventaja de que son muy estables y/o se presentan como dispersiones transparentes. Las dispersiones de óxido de silicio de la invención pueden combinarse de manera particularmente ventajosa con polioles, en particular los poliesteroles, por lo cual debido a las dispersiones que contienen poliol o poliésterol pueden producirse poliuretanos (PUs) con propiedades mejoradas. Los poliuretanos así producidos muestran, por ejemplo, una mejora de la temperatura de reblandecimiento según Vicat, de los valores de tensión en el caso de diferentes elongaciones o una reducción ostensible de la deformación residual por compresión y/o de la abrasión. Mediante las dispersiones de dióxido de silicio según la invención puede producirse una ramificación en los poliuretanos de una manera relativamente sencilla y económica.

45 Aunque las dispersiones de dióxido de silicio de la invención pueden utilizarse muy ampliamente, se prefiere su uso especialmente para la producción de poliuretanos elastómeros, en particular poliuretano termoplástico (TPU), elastómeros microcelulares, elastómeros fundidos, elastómeros RIM, elastómeros de pulverización, recubrimientos elastoméricos y las denominadas "millable gums" (gomas fresables). El rango alcanzable de la dureza de los elastómeros de poliuretano puede variar de 10 Shore A hasta más de 75 Shore D. Además, para tales materiales, la reticulación química, es decir, la reticulación que puede obtenerse incorporando unidades monoméricas con una funcionalidad mayor a 2, es baja. Los TPUs, por ejemplo, tienen una estructura prácticamente lineal, lo cual también es necesario para el procesamiento de este material en un proceso de moldeo por inyección. Especialmente en el caso de estos materiales puede establecerse de manera ventajosa que la adición de las dispersiones de dióxido de

5 silicio de la invención produce mejoras adicionales en las propiedades mecánicas, en particular las propiedades mecánicas a temperatura más alta. Sin querer estar ligados a teoría alguna, se supone que las partículas de silicato mezcladas con grupos reactivos con NCO provocan una ramificación en el poliuretano. La ramificación o reticulación por la incorporación de las partículas de dióxido de silicio reactivas frente a NCO en el poliuretano tiene un efecto particularmente positivo en sus propiedades mecánicas, tales como el aumento de la temperatura de reblandecimiento, la mejora de la deformación por compresión y/o la mejora ante el desgaste.

A continuación se describirá la invención con mayor detalle.

10 De acuerdo con la etapa (a), las dispersiones de dióxido de silicio de la invención se preparan mezclando un sol acuoso de sílice (K) que tiene un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm, un contenido de dióxido de silicio de 1 % en peso a 60% en peso y un pH de 1 a 6, con al menos un alargador de cadena para obtener una mezcla (A) a partir de sol acuoso de sílice acuoso y alargador de cadena.

15 El sol acuoso de sílice (K) como tal, el cual contiene las partículas de dióxido de silicio, es conocido en teoría por el experto en la materia. Las soluciones acuosas (K) de partículas de ácido polisilícico (sol de sílice) contienen partículas con un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm, preferiblemente de 2 a 120, particularmente preferible de 3 a 100, muy particularmente preferible de 4 a 80, especialmente de 5 a 50 y especialmente 8 a 40 nm.

El contenido de óxido de silicio o ácido silícico (calculado como SiO₂) es de 1 a 60 % en peso, preferiblemente de 5 a 55, particularmente preferible de 10 a 40% en peso. También pueden emplearse soles de sílice con un contenido más bajo, aunque la mayor parte del agua debe separarse luego en la siguiente etapa b) por destilación como medida adicional.

20 Las soluciones acuosas (K) son preferiblemente soluciones coloidales de ácido polisilícico que pueden estabilizarse opcionalmente, en una pequeña parte, con iones de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, aluminio, hierro (II), hierro (III) y/o iones de circonio, de preferencia iones de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio y/o hierro (III), particularmente preferible de metal alcalino, metal alcalinotérreo y/o amonio, muy particularmente preferible iones de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo, y principalmente iones de metal alcalino.

25 Entre los iones de metal alcalino se prefieren iones de sodio y/o de potasio, particularmente se prefieren iones de sodio.

Entre los iones de metal alcalinotérreo se prefieren iones de magnesio, de calcio y/o de berilio, particularmente se prefieren iones de magnesio y/o de calcio, muy particularmente se prefieren iones de magnesio.

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

30 El sol de sílice empleado (K) después de ajustar el valor de pH presenta un valor de pH de la fase acuosa de 1 a 6, preferiblemente de 2 a 4.

Por una solución coloidal acuosa en este documento se entiende una solución de partículas de ácido silícico opcionalmente estabilizadas, que tienen un diámetro medio de partícula entre 1 y 150 nm, que no se sedimentan incluso cuando se almacena durante un período de un mes a 20 ° C.

35 En este documento se entiende por un sol una solución dispersa coloidal, incoherente (es decir que cada partícula puede moverse libremente) de un sólido en agua; en este caso como sol de sílice se entiende una solución dispersa coloidal de dióxido de silicio en agua.

Los soles de sílice acuosos ácidos (K) empleados en esta invención pueden obtenerse, por ejemplo, de tres maneras diferentes:

- 40
- por acidificación de los correspondientes soles de sílice alcalinos,
 - mediante preparación a partir de ácidos silícicos de bajo peso molecular, preferiblemente silicato de sodio, es decir, partículas similares a una sal que tienen un diámetro inferior a 1 nm, o
 - por condensación de ésteres de ácidos silícicos de bajo peso molecular.

45 Las soluciones acuosas de soles de sílice alcalinos tienen normalmente un pH de 8 a 12, preferiblemente de 8 a 11. Estos soles de sílice alcalinos están disponibles comercialmente y por lo tanto representan un material de partida fácilmente disponible y preferido para el procedimiento según la invención.

La preparación de los soles de sílice (K) empleados según la invención a partir de estos soles de sílice alcalinos se lleva a cabo ajustando el pH deseado en estos soles de sílice, por ejemplo, adicionando ácidos minerales o mezclando los soles de sílice alcalinos con un intercambiador de iones. Se prefiere ajustar el valor de pH con intercambiadores de iones, particularmente cuando el sol de sílice se mezcla con una amina de poliéter.

5 La acidificación puede llevarse a cabo utilizando cualquier ácido, preferiblemente con ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido metilsulfónico, ácido para-toluenosulfónico o mediante tratamiento con un intercambiador de iones ácido, preferentemente por acidificación con ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido acético, de forma especialmente preferente con ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico y lo más preferiblemente por acidificación con ácido sulfúrico.

10 Una realización preferida es que los soles de sílice (K) se produzcan mezclando soles de sílice alcalinos con un intercambiador de iones. Esto tiene la consecuencia de que en los soles de sílice (K) el contenido de electrolito es bajo, por ejemplo inferior a 0,2 % en peso y preferiblemente menos de 0, 1% en peso.

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

20 También es concebible la producción de soles de sílice (K) a partir de vidrio mediante acidificación, por ejemplo con un intercambiador de iones, o por tratamiento con ácido mineral. En calidad de vidrio se emplea para esto preferiblemente silicato de potasio y/o sodio, el cual tiene de manera particularmente preferida una proporción de 1 a 10 moles de SiO₂ a 1 mol de óxido de metal alcalino, muy particularmente preferible 1,5 a 6 y principalmente 2 a 4 mol de SiO₂ a 1 mol de óxido de metal alcalino.

En este caso, puede hacerse reaccionar la mezcla de reacción hasta que se haya formado un sol de sílice (K) que tiene el tamaño deseado y, a continuación, se procede con el proceso de la invención.

25 Los ácidos silícicos de bajo peso molecular (ácido orto-silícico y oligo-silícico) son normalmente estables sólo en soluciones acuosas altamente diluidas con un contenido de unos pocos % en peso y para este propósito por lo regular se concentra antes de seguir utilizándose.

Además, la preparación de los soles de sílice (K) puede efectuarse mediante condensación de ésteres de ácidos silícicos con bajo peso molecular. Estos son casi siempre ésteres de alquilo de C₄ a C₄, particularmente un éster etílico de ácido oligo-silícico y principalmente orto-silícico, los cuales forman soles de sílice (K) en medio ácido o básico.

30 En la etapa (a), el sol de sílice acuoso ácido se mezcla con una cantidad de 0,001 a 100 veces (con respecto a la cantidad del sol de sílice empleado), preferiblemente 0,01 a 50 veces la cantidad, particularmente preferible 0,05 a 30 veces la cantidad de (al menos uno) alargador de cadena.

35 Un alargador de cadena como tal es conocido en teoría por la persona experta en la materia. Según la invención se utiliza preferiblemente un alargador de cadena; opcionalmente también pueden emplearse mezclas de dos o más alargadores de cadena.

40 Como alargadores de cadena preferiblemente se utilizan compuestos con un peso molecular menor a 600 g / mol, por ejemplo compuestos que tienen 2 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato. Estos pueden ser utilizados individualmente o bien en forma de mezclas. Preferiblemente se utilizan dioles con pesos moleculares menores a 300 g/mol. Se toman en cuenta, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, en particular alquilenglicoles. Por lo tanto, también son adecuados los óxidos de polialquileno de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo, que son a base de óxido de etileno y/o 1,2-propileno. Los alargadores de cadena preferidos son (mono-)etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, pentandiol, tripropilenglicol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4 butandiol, 1,6-hexandiol, 2-metilpropano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, bisfenol-A-bis (hidroxiéter), etanolamina, N-fenildietanolamina, fenilendiamina, dietiltoluendiamina, aminas de poliéter y bis(2-hidroxiéter)hidroquinona. Particularmente se prefieren como alargador de cadena al monoetilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol o mezclas de los mismos, muy particularmente preferidos son 1,4-butandiol o monoetilenglicol.

50 Mezclando el sol de sílice (K) acuoso, descrito previamente, con al menos un alargador de cadena se obtiene la mezcla (A) de acuerdo con la invención. La mezcla (A) comprende de esta manera el sol de sílice acuoso y el alargador de cadena. Opcionalmente, en la mezcla (A) también pueden estar contenidos otros componentes tales como solventes orgánicos o aditivos. En una modalidad de la presente invención, en la mezcla (A), aparte del sol de

silíce acuoso y del alargador de cadena, no están contenidos otros componentes; la mezcla (A) se compone preferentemente y de manera esencial de sol de silíce acuoso y de alargador de cadena.

5 En la etapa (b), se elimina el agua de la mezcla (A) obtenida en la etapa (a), preferiblemente mediante destilación. Después de retirar el agua todavía está presente una dispersión de dióxido de silicio en la cual, además de las partículas de dióxido de silicio, está contenido el alargador de cadena.

La eliminación de agua, preferentemente por destilación, se efectúa a presión normal o presión reducida, preferiblemente a 1 hasta 800 mbar, particularmente preferible 5 hasta 100 mbar. En lugar de una destilación, la eliminación del agua también puede efectuarse por adsorción, pervaporación o difusión a través de membranas.

10 La temperatura a la cual se efectúa la destilación depende de la temperatura de ebullición del agua a la presión respectiva. La temperatura es preferiblemente no mayor a 140 °C, particularmente preferible no mayor a 100 °C.

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

A manera de ejemplo puede efectuarse de manera discontinua en un tanque con dispositivos de agitación, al cual se puede colocar opcionalmente una columna corta de rectificación.

15 El suministro de calor en el caso del tanque con agitación se efectúa por medio de intercambiadores de calor que se encuentran adentro y/o afuera, de estructura convencional y/o con calefacción de doble pared (con camisa), preferentemente evaporadores de circulación, externos, con circulación natural o forzada. La mezcla de reacción se revuelve de una manera conocida, por ejemplo por agitación, bombeo o circulación natural.

La destilación se efectúa continuamente preferiblemente haciendo pasar el receptor de destilación a través de un evaporador de película descendente o un intercambiador de calor.

20 Como aparato de destilación son adecuados todos los aparatos de destilación conocidos por el experto en la materia, por ejemplo evaporadores de circulación, evaporadores de película descendente, evaporadores de escobillas, opcionalmente cada uno con columnas de rectificación adjuntas así como columnas de despojo. Como intercambiadores de calor son adecuados, por ejemplo, los evaporadores de Robert o intercambiadores de calor de tubo o placa.

25 El agua contenida en la mezcla (A) preferiblemente se elimina por completo; en particular, completamente por destilación. El contenido de dióxido de silicio (silicatos) en la dispersión resultante es generalmente de 5 a 60 % en peso %, preferiblemente de 5 a 50% en peso, y particularmente preferible de 10 a 40% en peso. El agua se elimina de tal manera que permanezca el alargador de cadena totalmente, o casi totalmente, en la dispersión de dióxido de silicio de la invención.

30 El contenido residual de agua en la dispersión debe ser menor a 5% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso, particularmente preferible menos de 2% en peso, muy particularmente preferible menos de 1 % en peso, principalmente menos de 0,5% en peso y especialmente menos de 0,3% en peso. Las cantidades del contenido de agua residual se refieren a la dispersión de dióxido de silicio, es decir a la cantidad de partículas de dióxido de silicio y de alargador de cadena.

35 Preferiblemente se elimina el agua en la etapa (b) a una temperatura que se incrementa gradualmente en un intervalo de 30 ° C a 75 ° C, principalmente mediante destilación. El agua se elimina principalmente a presión reducida y en etapas de 30°C a 75°C de temperatura que se incrementa por un lapso de tiempo de 6 horas, en cuyo caso en las últimas 2 horas la temperatura es de 75 °C.

40 Preferiblemente, el dióxido de silicio contenido en las dispersiones de dióxido de silicio de la invención se modifica con al menos un silano (S), que contiene un grupo reactivo con isocianato.

45 La modificación con el silano (S) tiene lugar en la superficie de las partículas de dióxido de silicio (respectivas) contenidas en las dispersiones de dióxido de silicio de la invención. Los procesos para la modificación de la superficie (también denominado silanización) son conocidos como tales por el experto en la materia. De acuerdo con la invención, la modificación (de la superficie) de las partículas respectivas de dióxido de silicio se realiza después que se ha eliminado el agua de la mezcla (A). Opcionalmente, pueden realizarse en uno o varios pasos adicionales entre la eliminación del agua de la mezcla de (A) y la modificación con el silano (S).

El silano (S) contiene un grupo reactivo con isocianatos. Opcionalmente, en el silano (S) también pueden estar contenidos dos o más grupos reactivos con isocianato, preferiblemente está contenido un grupo reactivo con isocianatos. Según la invención, este grupo es reactivo con isocianatos, incluso después de la modificación de la

superficie de las partículas de dióxido de silicio con el silano (S). Expresado en otras palabras, esto significa que después de la modificación de la superficie de las partículas de dióxido de silicio con el silano (S), las partículas de dióxido de silicio modificadas presentan un grupo reactivo con isocianatos. Opcionalmente, el grupo reactivo con isocianatos se provee con un grupo protector durante la modificación de la superficie de las partículas de dióxido de silicio de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia. Por lo tanto, las dispersiones de dióxido de silicio que contienen i) al menos un alargador de cadena, y ii) dióxido de silicio que está modificado con al menos un silano (S), que contiene un grupo reactivo con isocianatos, son un objeto adicional de la presente invención.

Los silanos adecuados (S) como tales y/o los grupos reactivos con isocianato son conocidos por el experto en la materia. Como grupo reactivo con isocianato se prefiere un grupo amino o un grupo hidroxilo. Por consiguiente, el silano (S) tiene preferiblemente al menos un sustituyente que contiene hidroxilo y/o al menos un sustituyente que contiene amino. Además, también puede utilizarse un grupo tiol o un grupo epoxi como grupos reactivos con isocianato.

De preferencia, el silano (S) tiene adicionalmente al menos un grupo sililo, el cual está alcoxilado, al menos mono alcoxilado. En el silano (S) también pueden estar contenidos opcionalmente dos o más grupos sililo, los cuales a su vez están respectivamente alcoxilados, al menos monoalcoxilados. Se prefiere un silano (S) que tenga exactamente un grupo sililo al menos mono-alcoxilado, por ejemplo mono- a tri-alcoxilado, di- a tri-alcoxilado, particularmente preferible un grupo sililo tri-alcoxilado.

Además, el silano (S) puede tener al menos un sustituyente (residuo) de alquilo, cicloalquilo y/o arilo, en cuyo caso estos sustituyentes pueden tener opcionalmente otros heteroátomos como O, S o N. En el silano (S) los residuos de alquilo, cicloalquilo y/o arilo y los grupos reactivos con isocianatos se combinan preferiblemente en un sustituyente. Un sustituyente de este tipo tiene, por ejemplo, un fragmento de alquilo que a su vez está sustituido con un grupo amino o un grupo hidroxilo. Los grupos reactivos con isocianatos están unidos con los grupos sililo por medio de, preferentemente, grupos de alquileo, cicloalquileo o arileno que tienen 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente grupos alquileo, en calidad de los llamados grupos espaciadores. Pero, además, en los silanos (S) también pueden estar contenidos residuos de alquilo, cicloalquilo y/o arilo que no estén sustituidos con un grupo reactivo con isocianatos.

Los ejemplos de grupos alquileo son metileno, 1,2-etileno (-CH₂-CH₂-), 1,2-propileno (-CH(CH₃)-CH₂-) y/o 1,3-propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), 1,2-, 1,3- y/o 1,4-butileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno o 1,10-decileno, preferiblemente metileno, 1,2-etileno, 1,2 o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, con especial preferencia metileno, 1,2-etileno, 1,2 y/o 1,3-propileno y/o 1,4-butileno, y lo más preferiblemente metileno, 1,2-etileno, 1,2 y/o 1,3 propileno.

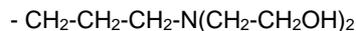
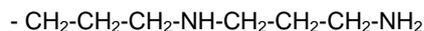
También son adecuados los tri-alcoxisilanos que están sustituidos con un grupo epoxialquilo, principalmente con un grupo glicidoxipropilo (CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH(O)CH₂). El grupo epoxi puede reaccionar con grupos amino, por ejemplo con aminas de poliéter monofuncionales o componentes que tienen grupos hidroxilo, por ejemplo, polioles hiperramificados.

Los silanos (S) también pueden disponer opcionalmente de otros heteroátomos: ejemplos de estos son 2-[metoxi(poli-etileno)propil]trimetoxisilano, 3-metoxipropiltrimetoxisilano, bromofeniltrimetoxisilano, 3-bromopropiltrimetoxisilano, 2-cloroetilmetildimetoxisilano, (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecil)trietoxisilano, (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecil)trimetoxisilano, dietilfosfatoetiltrietoxisilano, 2-silano(difenilfosfino)trietoxietilo, 3-(N,N-dimetilaminopropil)trimetoxisilano, 3-metoxipropiltrimetoxisilano, 3-(metacriloxi)propiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-(metacriloxi)propiltrietoxisilano o 3-(metacriloxi)propilmetildimetoxisilanos. Los silanos (S) más preferidos son 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropildimetilmetoxisilanos, 3-aminopropildimetiletoxosilanos, N-(2'-aminoetil)3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropiletoxosilanos, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 4-aminobutiltrietoxisilano, 1-amino-2-(dimetiletoxosilil)propano, (aminoetilaminoetil)feniltrimetoxisilanos, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrietoxisilano, p-aminofeniltrimetoxisilanos, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, aminopropil-3-trimetoxisilano, 11-aminoundeciltrietoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)trietoxisilano, N-(hidroxietil)-N-metilaminopropiltrimetoxisilano, hidroximetiltrietoxisilanos, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, N-metilaminopropilmetildimetoxisilano, o bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrietoxisilano.

Silanos (S) aún más preferidos son tri-alcoxisilanos que están sustituidos con los siguientes grupos:

- CH₂-CH₂-CH₂-NH₂

- CH₂-CH₂-CH₂-SH



Los grupos previamente mencionados reaccionan con grupos isocianato particularmente bien y por lo tanto dan lugar a un enlace covalente estable de las partículas de dióxido de silicio en la matriz de PU.

- 5 Los silanos (S) particularmente preferidos son 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropildimetiletoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropildimetiletoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropiletoxisilano, 4-aminobutiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, p-aminofeniltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 11-aminoundeciltriethoxisilano,
- 10 N-(hidroxietil)-N-metilaminopropiltrimetoxisilano, hidroximetiltriethoxisilano, o bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltriethoxisilano.

El silano (S) tiene preferiblemente entonces un grupo sililo al menos mono alcoxilado, un sustituyente que contiene hidroxilo, un sustituyente que contiene amino y/o un sustituyente de alquilo, cicloalquilo o arilo.

Por grupos sililo alcoxilados se entienden grupos

- 15 (R¹-O)_n-Si-

en los cuales

R¹ representa alquilo de C₁ a C₂₀, preferiblemente alquilo de C₁ a C₄ y

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

- 20 Ejemplos de alquilo de C₁ a C₂₀ son metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo y n-eicosilo.

Ejemplos de alquilo de C₁ a C₄ son metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y ter-butilo.

Residuos R¹ preferidos son metilo, etilo, n-butilo y ter-butilo, particularmente preferidos metilo y etilo.

- 25 En otra modalidad de la presente invención se prefiere utilizar un silano (S) que se produzca por reacción de i) un trialkoxisilano, que está sustituido con un grupo epoxialquilo, y ii) una amina de poliéter. Opcionalmente también pueden emplearse mezclas de 2 o más compuestos i) y/o ii). Además, también es posible hacer reaccionar el compuesto ii) con el compuesto i) una vez que el dióxido de silicio contenido en la dispersión ha sido modificado con el compuesto i).

El compuesto i) es preferentemente glicidoxialquiltrialcoxisilano con alquilo igual a metilo, etilo o propilo y alcoxi igual a metoxi o etoxi, principalmente el compuesto i) es 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano.

- 30 El compuesto ii) es preferiblemente una amina de poliéter mono-, bi- o tri-funcional con un peso molecular de 300 a 5000, en cuyo caso la funcionalidad se refiere a la cantidad de grupos amino contenidos. Tales aminas de poliéter se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo bajo la denominación "Jeffamine" del grupo Huntsman. Las aminas de poliéter monofuncionales son más preferidas que las aminas de poliéter bifuncionales, las cuales se prefieren a su vez frente a las aminas de poliéter trifuncionales. El compuesto (i) es principalmente una amina de poliéter monofuncional con un peso molecular 500 a 2500. Un ejemplo de esto es la Jeffamine® M-2070 de la empresa Huntsman Performance Chemicals, Everberg, Bélgica, disponible en el comercio.
- 35

- 40 El silano (S) también puede emplearse opcionalmente en mezclas con al menos un (otro) silano (S2), en cuyo caso el silano (S2) no dispone de grupos reactivos con isocianatos. No disponer de grupos reactivos con isocianato significa en este contexto que después de la modificación de la superficie de las partículas de dióxido de silicio por parte del silano (S2) no hay cantidades, o solo cantidades muy pequeñas (por ejemplo, sustituyentes de alcoxi no convertidos completamente) de grupos reactivos con isocianatos, contenidas sobre las partículas de dióxido de silicio modificadas, que provengan del silano (S2). En cambio, los grupos reactivos con isocianato contenidos en las partículas de dióxido de silicio modificadas provienen del silano (S).

- 45 Los silanos (S2) preferidos son metiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, isobutiltriethoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, benciltriethoxisilano, trimetildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano,

5 buteniltrióxidosilano, n-deciltrióxidosilano, di-n-butildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, dodecilmetildietoxisilano, dodeciltrióxidosilano, etiltrimetoxisilano, etiltrióxidosilano, hexadeciltrióxidosilano, hexadeciltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, hexiltrióxidosilano, isobutilmetiltrióxidosilano, isobutiltrimetoxisilano, n-octadeciltrióxidosilano, n-octadeciltrimetoxisilano, n-octadecilmetildimetoxisilano, n-octadecilmetildietoxisilano, n-octilmetildietoxisilano, octildimetilmetoxisilano, pentiltrióxidosilano, fenilmetildimetoxisilano y feniltrióxidosilano.

10 Mediante la reacción con el silano (S) y opcionalmente con el silano (S2) la superficie del sol de sílice (K) empleado se modifica de tal modo que se mejora la compatibilidad entre el sol de sílice originalmente polar y un polioli, principalmente un polioli de poliéster. Mediante la combinación de los diferentes silanos, por ejemplo mediante la combinación de silanos reactivos y no reactivos, determinados efectos pueden ajustarse de manera dirigida. También es posible utilizar mezclas de partículas de dióxido de silicio modificadas de diferente manera.

En general, el silano (S) (o el silano (S2)) se emplean en una cantidad de 0,1 a 20 mmol por m² de superficie de (K).

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

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

En estas condiciones de reacción, la reacción puede efectuarse durante 1 a 48 horas, preferiblemente 3 a 36 horas, particularmente preferible 4 a 24 horas.

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

20 Después de la modificación de la superficie de las partículas de dióxido de silicio con el silano (S), en un paso opcional, puede ajustarse el valor de pH de la dispersión de dióxido de silicio según la invención opcionalmente a un valor entre 7 y 12. Esto se efectúa adicionando un compuesto básico. Los compuestos básicos adecuados son principalmente compuestos básicos fuertes como hidróxidos de metal alcalino (NaOH, KOH, LiOH) y alcóxidos de metal alcalino. Adicionando el compuesto básico puede incrementarse la reactividad de un componente de polioli que también está presente. Esto se atribuye a que los grupos ácidos de silanol pueden adsorber el catalizador de amina en la superficie de las partículas de ácido silícico, por lo cual se reduce la reactividad de un sistema de poliuretano. Esto puede contrarrestarse adicionando un compuesto básico. Este paso opcional del ajuste del valor de pH a un valor entre 7 y 12 preferiblemente no se realiza en la dispersión de dióxido de silicio según la invención.

30 A la dispersión de dióxido de silicio según la invención que contiene dióxido de silicio, que se ha modificado con al menos un silano (S), se añade al menos un polioli. Los polioles como tales son conocidos por el experto técnico, por ejemplo polieteroles, poliesteroles o polioles de policarbonato. Preferiblemente el polioli es un polieterol (polioli de poliéter) y/o un poliesterol, principalmente al menos un poliesterol. Por lo tanto, otro objeto de la presente invención son las dispersiones de dióxido de silicio que contienen i) al menos un alargador de cadena, ii) dióxido de silicio que ha sido modificado al menos con un silano (S) que contiene un grupo reactivo con isocianatos, y iii) al menos un polioli, principalmente al menos un poliesterol.

35 Los poliesteroles adecuados tienen un peso molecular promedio en número de 62 a 10000 g/mol. Se basan en óxido de propileno, óxido de etileno o en óxido de propileno y óxido de etileno.

40 Polieteroles adecuados se producen a partir de una molécula iniciadora que contiene enlazados entre 2 y 6 átomos de hidrógeno reactivos, mediante polimerización de óxido de etileno y/u óxido de propileno de acuerdo con métodos conocidos. La polimerización puede realizarse como una polimerización aniónica con hidróxidos de metal alcalino o alcóxidos de metal alcalino en calidad de catalizadores, o como polimerización catiónica con ácidos de Lewis tales como pentacloruro de antimonio o fluoruro de boro - éter dietílico. Además, en calidad de catalizadores también pueden emplearse compuestos de cianuro multimetálico, los llamados catalizadores DMC. También pueden emplearse aminas terciarias como catalizador, por ejemplo trietilamina, tributilamina, trimetilamina, dimetiletanolamina o dimetilciclohexilamina. El óxido de etileno y el óxido de propileno pueden polimerizarse en forma pura, de manera alterna uno tras otro o como mezclas.

45 Las moléculas iniciadoras adecuadas con 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos son, por ejemplo, agua y alcoholes 2- o 3-hídricos, tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, glicerina, trimetilolpropano, también pentaeritrol, sorbitol y sacarosa. Moléculas iniciadoras adecuadas son además iniciadores de amina tales como trietanolamina, dietanolamina, etilendiamina y toluendiamina.

Los polieteroles tienen preferiblemente un índice de OH en el intervalo de 10 a 1825.

5 Los polieteroles particularmente preferidos se preparan a partir de alcoholes 2- o 3-hídricos, principalmente etilenglicol, trimetilolpropano o glicerina y son homopolímeros de óxido de etileno, homopolímeros de óxido de propileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno. Otra clase de polieteroles preferidos son alfa-hidro-omega-hidroxipoli(oxi-1,4-butandiilos), los cuales también son conocidos por la denominación PTHF. Estos polieteroles particularmente preferidos tienen un peso molecular de 62 a 10000 g/mol y un índice OH de 10 a 1825, preferiblemente de 15 a 500, más preferiblemente de 20 a 100.

10 Los poliesteroles adecuados son conocidos por el experto en la materia. A manera de ejemplo pueden utilizarse poliesteroles como policaprolactama o poliesteroles que se producen por condensación de al menos un alcohol polifuncional, preferiblemente de al menos un diol con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales que tienen 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos. También pueden emplearse los anhídridos correspondientes de ácido carboxílico, tal como anhídrido de ácido ftálico.

15 El poliésterol se prepara preferiblemente por condensación de

a) al menos un alcohol polifuncional, preferiblemente un diol, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, en cuyo caso el diol puede tener opcionalmente, de manera adicional, al menos un heteroátomo, principalmente al menos una función éter, y

b) al menos un ácido carboxílico polifuncional que tiene 2 a 12 átomos de carbono o un anhídrido del mismo.

20 El poliésterol se prepara de manera particularmente preferida por condensación de

a) al menos un alcohol polifuncional seleccionado de 1,4-butandiol, 3-metil-1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,5-pentandiol, dietilenglicol, 1,2-propanol, 2,2-dimetilpropan-1,3-diol, 2-metilpropan-1,3-diol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 3-metil-1,5-pentandiol y etilenglicol, y

25 b) al menos un ácido carboxílico polifuncional que tiene 2 a 12 átomos de carbono o un anhídrido del mismo, seleccionado de ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido sebácico, ácido succínico y ácido glutárico.

También pueden emplearse mezclas de al menos un polieterol y/o al menos un poliésterol.

Los poliesteroles tienen un índice OH de 15 a 500, preferiblemente de 20 a 200.

30 Las dispersiones de dióxido de silicio preparadas según la invención, que comprenden polioles tales como polieteroles o poliesteroles, pueden emplearse como componente polioliol para la producción de poliuretanos (PUs). El campo de aplicación de los polioles que contienen silicato, preparados según la invención, es muy amplio. A manera de ejemplo, pueden utilizarse para la producción de poliuretano compacto como, por ejemplo, adhesivos, revestimientos, aglutinantes, productos para encapsular, poliuretanos termoplásticos y elastómeros. Además pueden utilizarse para la producción de espuma poliuretánica microcelular, por ejemplo para aplicaciones de calzado, espuma estructural, espuma integral y poliuretanos RIM (por Reaction Injection Moulding o moldeo por inyección a reacción), por ejemplo para parachoques. Además pueden emplearse para la producción de espumas de alta densidad, por ejemplo de espuma semirrígida y espuma para debajo de las alfombras, espumas de baja densidad como por ejemplo espumas flexibles, espumas rígidas, espumas termo-moldeadas y espuma para empacar.

40 Además, a la dispersión de dióxido de silicio de la invención, la cual contiene dióxido de silicio que ha sido modificado con al menos un silano (S), se añade al menos un compuesto que contiene isocianato. La adición del compuesto que contiene isocianato se efectúa preferiblemente después de adicionar al menos un polioliol a la dispersión de dióxido de silicio de la invención. Pero la adición del compuesto que contiene isocianato puede efectuarse opcionalmente antes de la adición de polioliol. Los compuestos que contienen isocianato como tales son conocidos por el experto en la materia. Por lo tanto, las dispersiones de dióxido de silicio que contienen i) al menos un alargador de cadena, ii) dióxido de silicio que ha sido modificado con al menos un silano (S), el cual contiene un grupo reactivo con isocianatos, iii) opcionalmente al menos un polioliol, principalmente al menos un poliésterol, y iv) al menos un compuesto que contiene isocianato, son otro objeto de la presente invención.

50 Los compuestos que contienen isocianato comprenden poliisocianatos a base de diisocianato de difenilmetano (en lo sucesivo denominado MDI), diisocianato de dicitloexilmetano (en lo sucesivo denominado H12MDI), diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de naftaleno o diisocianato de hexametileno. Por MDI se entienden 2,4-MDI, 4,4'-MDI y homólogos con más núcleos así como mezclas de los mismos. Por H12MDI se entienden 4,4'-H12MDI, 2,2'-H12MDI y 2,4'-H12MDI, así como mezclas de los mismos.

El poliisocianato puede emplearse en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar el MDI descrito antes, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100°C, preferiblemente a aproximadamente 80°C, con polieteroles o poliesteroles o poli-THF (pTHF) o mezclas de los mismos para formar un prepolímero. Como polieteroles o poliesteroles se emplean preferiblemente los polieteroles o poliesteroles previamente descritos. En tal caso, además de los prepolímeros de poliisocianato a base de poliéter y prepolímeros de poliisocianato a base de poliéster, también pueden utilizarse sus mezclas y prepolímeros de poliisocianato a base de poliéteres y poliésteres. El contenido de NCO de los prepolímeros se encuentra en tal caso, preferiblemente, por ejemplo para prepolímeros con base en MDI, en el intervalo de 2 % a 30 %, particularmente preferible de 5 % a 28% y principalmente de 10 % a 25 %. El politetrahidrofurano (pTHF) adecuado tiene en general un peso molecular de 550 a 4000 g/mol, preferiblemente de 750 a 2500 g/mol, particularmente preferible de 750 a 1200 g/mol.

El compuesto que contiene isocianato es preferiblemente al menos un poliisocianato orgánico, principalmente seleccionado de diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de dicitclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de naftaleno o diisocianato de hexametileno.

Por lo tanto, también son otros objetos de la presente invención i) un proceso de preparación de la dispersión de dióxido de silicio según la invención, descrita previamente, que contiene dióxido de silicio y alargador de cadena, ii) un proceso de preparación de la dispersión de dióxido de silicio según la invención, descrita previamente, que contiene dióxido de silicio, el cual ha sido modificado con al menos un silano (S), el cual contiene un grupo reactivo con isocianatos, y alargador de cadena, iii) un proceso de preparación de la dispersión de dióxido de silicio según la invención, descrita previamente, que contiene dióxido de silicio que ha sido modificado con al menos un silano (S), el cual contiene un grupo reactivo con isocianatos, alargador de cadena y al menos un polioliol, principalmente al menos un poliesterol, iv) un método de preparación de la dispersión de dióxido de silicio según la invención, descrita previamente, que contiene dióxido de silicio el cual ha sido modificado con al menos un silano (S), el cual contiene un grupo reactivo con isocianatos, alargador de cadena, opcionalmente al menos un polioliol, principalmente al menos un poliesterol, y al menos un compuesto que contiene isocianato.

Otro objeto de la presente invención es la utilización de la dispersión de dióxido de silicio de la invención, descrita previamente, para producir materiales de poliuretano o elastómeros de poliuretano. Particularmente se prefiere utilizar una dispersión de dióxido de silicio según la invención, que contiene dióxido de silicio que ha sido modificado con al menos un silano (S), el cual contiene un grupo reactivo con isocianatos, alargador de cadena, al menos un polioliol, principalmente al menos un poliesterol, y al menos un compuesto que contiene isocianato.

[0091] Por lo tanto, otro objeto de la presente invención también es un elastómero de poliuretano que puede producirse mediante reacción de al menos una de las dispersiones de dióxido de silicio descritas previamente (opcionalmente de manera adicional) que contiene al menos un polioliol y al menos un compuesto que contiene isocianato. El elastómero de poliuretano de la invención puede producirse preferiblemente utilizando una dispersión de dióxido de silicio de la invención que contiene i) dióxido de silicio, el cual ha sido modificado con al menos un silano (S) que contiene un grupo reactivo con isocianatos, ii) al menos un alargador de cadena, iii) al menos un polioliol, principalmente al menos un poliesterol, y iv) al menos un compuesto que contiene isocianato. Los componentes i) a iv) ya han sido descritos previamente.

Los procesos para producir el elastómero de poliuretanos según la invención son conocidos en teoría por el experto en la materia. En general, los elastómeros de poliuretano o los materiales de poliuretano se producen mediante reacción de al menos un compuesto que contiene isocianato y al menos un polioliol, por ejemplo un poliesterol y/o un poliesterol. Además, en la producción de elastómeros de poliuretano pueden utilizarse otros componentes como propelentes o formadores de enlaces cruzados o agentes de reticulación.

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

En la producción de elastómeros de poliuretano, principalmente en espumas poliuretánicas, se encuentran presentes opcionalmente agentes propelentes y/o agua. Como agentes propelentes, además de agua, también pueden utilizarse adicionalmente propelentes químicos y/o físicos, conocidos en términos generales. Por propelentes químicos se entienden compuestos que forman productos gaseosos mediante reacción con isocianato, tales como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por propelentes físicos se entienden compuestos que se disuelven o emulsionan en las materias primas de la producción de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. Estos son, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos tales como, por ejemplo, alcanos perfluorados tales como perfluorohexano, clorofluorocarbonos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales y compuestos inorgánicos y orgánicos que al calentarse liberan nitrógeno, o mezclas de los mismos, por ejemplo

hidrocarburos (ciclo) alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono y fluorocarbonos tales como Solkane® 365 mfc de la empresa Solvay Fluorides LLC. Como agentes propelentes también pueden utilizarse componentes sólidos. Estos son, por ejemplo, microesferas expandibles como, por ejemplo, Expansel® de la empresa AKZO, o agentes propelentes químicos como ácido cítrico, hidrocarbonato de sodio o azocarbonamidas.

5 Además, para la preparación del elastómero de poliuretano según la invención pueden utilizarse catalizadores. Como catalizadores se utilizan preferiblemente compuestos que aceleran mucho la reacción del poliol con el compuesto que contiene isocianato. A manera de ejemplo pueden mencionarse amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolino, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina, pentametildietilentriamina, tetrametildiaminoéter, urea, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina, N,N-dimetiletanolaminas, N,N-dimetilciclohexilaminas, bis(N,N-dimetilaminoetil)éter, N,N,N',N'-pentametildietilentriaminas, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanos, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, 2-((2-dimetilaminoetoxi)etilmetilamino)etanol, 1-(bis(3-dimetilamino)propil)amino-2-propanol, N,N',N''-tris(3-dimetilaminopropil)hexahidrotiazinas, dimorfolinodietiléter, N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N''-pentametildipropilentriamina o N,N'-dietilpiperazina. Además, también pueden utilizarse poliaminas de alquileo tales como trietilendiamina. Asimismo se toman en consideración compuestos orgánicos-metálicos, preferentemente compuestos orgánicos de estaño tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilo estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilo-estaño, dilaurato de dibutilo-estaño, maleato de dibutilo-estaño, mercaptido de dibutilo-estaño y diacetato de dioctilo-estaño, así como carboxilatos de bismuto tales como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos, quelatos de titanio (IV), propionato de fenil-mercurio, octoato de plomo, acetato/octoato de potasio, formiatos cuaternarios de amonio y acetilacetato de hierro. Los compuestos orgánicos de metal pueden utilizarse solos o preferiblemente en combinación con aminas básicas fuertes. Además, los catalizadores mencionados previamente pueden estar presentes en los alargadores de cadena tales como 1,4-butandiol o polialquilenglicoles, tales como por ejemplo dipropilenglicol y dietilenglicol.

30 Preferiblemente se utilizan 0,001 a 5 % en peso, principalmente 0,05 a 2 % en peso de catalizador o de combinación de catalizadores, respecto del peso del poliol, alargador de cadena, dióxido de silicio y compuesto que contiene isocianato.

35 A la mezcla de reacción para producir elastómeros de poliuretano opcionalmente también pueden adicionarse sustancias auxiliares y/o aditivos. Pueden mencionarse, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizantes como estabilizantes de espuma o estabilizantes de hidrólisis, reguladores de celda, otros antiaglomerantes, materiales de carga, colorantes, pigmentos, protectores de hidrólisis, sustancias absorbentes de olores y sustancias con efecto fungistático y/o bacteriostático.

40 Como sustancias tensioactivas pueden tomarse en consideración compuestos que sirven para apoyar la homogeneización de las materias primas y también son adecuadas para regular la estructura de las celdas. Pueden mencionarse, por ejemplo, emulsionantes como las sales de sodio de los sulfatos de aceite de ricino o ácidos grasos tales como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales de metal alcalino o de amonio de ácido dodecibencénico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma tales como polímeros mixtos de siloxano-oxoalquileo y otros Polisiloxanos orgánicos, alquifenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite rojo turco y aceite de maní, y reguladores de celda como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar el efecto emulsionante, la estructura de celda y/o la estabilización de la espuma, también son adecuados acrilatos oligoméricos con residuos de polioxilalquileo y de fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se utilizan habitualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, respecto del peso de poliol, del alargador de cadena, del dióxido de silicio y del compuesto que contiene isocianato.

50 Los elastómeros de poliuretano según la invención pueden prepararse de acuerdo con el método one-shot (dosificación de todos los componentes a la vez) o de prepolímero con ayuda de tecnología de baja presión y de alta presión. Las espumas pueden producirse como una espuma de bloque o como una espuma moldeada. Los elastómeros pueden producirse en un método de inyección. Los TPUs pueden producirse en un método discontinuo (por lotes) o por carga, un método de banda o un método de extrusión a reacción. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en "The Polyurethanes Book" Randall and Lee, Eds, Wiley, 2002.

55 Los elastómeros de poliuretano de acuerdo con la invención son un poliuretano termoplástico (TPU). Los TPUs como tales son conocidos por el experto en la materia. Los TPUs se divulgan a manera de ejemplo en la solicitud europea de patente PCT/EP 2010/058763. De esta manera, los TPUs de la invención también pueden

adicionalmente reticularse mediante reacción con otro compuesto que contiene isocianato en una segunda etapa de reacción (de PU adicional).

Los artículos hechos de TPUs se producen preferiblemente fundiendo el poliuretano (utilizado como materia prima) y se procesa en un extrusor o en un proceso de moldeo por inyección.

- 5 En una modalidad preferida de la presente invención, el elastómero de poliuretano se produce mediante reacción de una dispersión de dióxido de silicio que puede prepararse según un método que comprende los siguientes pasos:

a) mezclar un sol acuoso de sílice (K), el cual tiene un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm, un contenido de dióxido de silicio de 1 a 60 % en peso y un valor de pH de 1 a 6, con al menos un alargador de cadena para obtener una mezcla (A) de sol acuoso de sílice y alargador de cadena,

- 10 b) retirar el agua de la mezcla (A) obtenida en el paso (a).

El dióxido de silicio contenido en la dispersión de dióxido de silicio es modificado con al menos un silano (S), el cual contiene un grupo reactivo con isocianatos. El silano (S) tiene preferiblemente un grupo sililo alcoxilado, al menos mono-alcoxilado, un sustituyente que contiene hidroxilo, un sustituyente que contiene amino y/o un sustituyente alquilo, cicloalquilo o arilo.

- 15 En la dispersión de dióxido de silicio se encuentran contenidos además al menos un poliesterol y al menos un compuesto que contiene isocianato. El poliesterol se produce preferentemente por condensación de

a) al menos un alcohol polifuncional, preferiblemente un diol que tiene 2 a 12 átomos de carbono, en cuyo caso el diol puede tener adicionalmente, de manera opcional, al menos un heteroátomos, principalmente al menos una función de éter, y

- 20 b) al menos un ácido carboxílico polifuncional que tiene 2 a 12 átomos de carbono o un anhídrido del mismo.

El compuesto que contiene isocianato se selecciona de diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de dicitclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de naftalina o diisocianato de hexametileno.

- 25 En otra modalidad preferida de la presente invención, el elastómero de poliuretano producido mediante reacción de una dispersión de dióxido de silicio que puede producirse de acuerdo con un método que comprende los siguientes pasos:

a) mezclar un sol acuoso de sílice (K), que tiene un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm, un contenido de dióxido de silicio de 1 a 60 % en peso y un valor de pH de 1 a 6, con al menos un alargador de cadena para producir una mezcla (A) de sol acuoso de sílice y alargador de cadena,

- 30 b) retirar el agua de la mezcla (A) obtenida en el paso (a).

El dióxido de silicio contenido en la dispersión de dióxido de silicio se modifica con al menos un silano (S), el cual contiene un grupo reactivo con isocianatos y que se preparan mediante reacción de i) un trialcóxilano, el cual está sustituido con un grupo epoxialquilo, y ii) una amina de poliéter; en tal caso se prefiere particularmente el compuesto i) 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y el compuesto ii) una amina de poliéter mono funcional con un peso molecular de 500 a 2500.

- 35 En la dispersión de dióxido de silicio se encuentran contenidos además al menos un poliesterol y al menos un compuesto que contiene isocianato. El poliesterol se produce preferentemente por condensación de

a) al menos un alcohol polifuncional, preferiblemente un diol que tiene 2 a 12 átomos de carbono, en cuyo caso el diol puede tener adicionalmente, de manera opcional, al menos un heteroátomos, principalmente al menos una función de éter, y

- 40 b) al menos un ácido carboxílico polifuncional que tiene 2 a 12 átomos de carbono o anhídridos del mismo.

El compuesto que contiene isocianato se selecciona de diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de dicitclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de naftalina o diisocianato de hexametileno.

- 5 Otro objeto de la presente invención es el uso de uno de los elastómeros de poliuretano, previamente descritos, para la producción de cuerpos moldeados en un proceso de fundición, moldeo por inyección, calandrado, sinterización en polvo o extrusión. Los cuerpos moldeados son preferiblemente rodillos, suelas de zapatos, revestimientos en automóviles, tamices, ruedas, llantas, bandas transportadoras, componentes para ingeniería, mangueras, revestimientos, cables, perfiles, laminados, conexiones enchufables, enchufes, fuelles, cables de arrastre, raspadores, juntas herméticas, revestimientos de cables, sellamientos, correas, elementos de amortiguación, películas o fibras. Otros ejemplos de aplicaciones de elastómeros se describen, por ejemplo, en "The polyurethanes book", Randall and Lee, Eds., Wiley 2002.
- 10 Otro objeto de la presente invención es una mezcla de polímeros o una mezcla que contiene al menos uno de los poliuretanos termoplásticos descritos antes y adicionalmente al menos otro polímero. Otro polímero significa que este polímero no entra en la definición de los poliuretanos termoplásticos de la invención. Preferiblemente, el otro polímero es un poliuretano termoplástico, un polyester, un poliéter o una poliamida. El otro polímero se encuentra presente principalmente en una cantidad total de 5 a 40 %, respecto del poliuretano termoplástico de la invención.
- 15 Otro objeto de la presente invención son películas, artículos moldeados por inyección o artículos extrudidos que contienen al menos un poliuretano termoplástico de la invención.

A continuación la invención se aclarará por medio de los ejemplos.

Ejemplos

Tabla 1

Denominación abreviada	Composición
ISO-1	Lupranat® ME; 4,4'-MDI; BASF SE; Ludwigshafen; Alemania
ISO-2	Lupranat® MP102; prepolímero de 4,4'-MDI y una mezcla de glicoles; contenido de NCO 22,9%; BASF SE; Ludwigshafen; Alemania
ISO-3	Lupranat® MM103; 4,4'-MDI, modificado con carbodiimida; contenido de NCO 29,5%; BASF SE; Ludwigshafen; Alemania
Poliesterol 1	Poliesterdiol (butandiol-ácido adípico) con un peso molecular medio numérico (Mn) de 1000 g/mol
Poliesterol 2	Poliesterdiol (etilenglicol-butandiol-ácido adípico) con un peso molecular medio numérico (Mn) de 2000 g/mol
Catalizador 1	Catalizador queñato de titanio (IV) en 1,4-butandiol
Catalizador 2	Neodecanoato de zinc y bismuto en polipropilenglicol (2000 g/mol)
Catalizador 3	Trietilendiamina en dipropilenglicol
Estabilizante 1	Mezcla de polietersiloxano y aceite de silicona

- 20 A Transferencia de nanopartículas de dióxido de silicio no modificadas al alargador de cadena y preparación de dispersiones estables de dióxido de silicio

Ejemplo A1:

- 25 A 500 g de un sol de sílice ácido, disponible en el comercio (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partículas con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionan 233 g de 1,4-butandiol. El agua se retira a presión reducida y gradualmente desde 30 °C a 75 °C de temperatura creciente durante un lapso de tiempo de 6 horas, en cuyo caso la temperatura asciende a 75 °C en las últimas 1 a 2 horas. Se obtienen una dispersión de dióxido de silicio transparente, estable en 1,4-butandiol con una concentración de dióxido de silicio de 30 % en peso.

Ejemplo A2:

5 A 500 g de un sol de sílice ácido, disponible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se adicionan 150 g de monoetilenglicol. El agua se retira a presión reducida y gradualmente desde 30 °C a 75 °C de temperatura creciente durante un lapso de tiempo de 6 horas, en cuyo caso la temperatura asciende a 75 °C en las últimas 1 a 2 horas. Se obtiene una dispersión transparente, estable de dióxido de silicio en monoetilenglicol con una concentración de dióxido de silicio de 40% en peso.

B Modificación de superficie de nanopartículas de dióxido de silicio en alargadores de cadena

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

Ejemplo B1:

15 En un matraz de vidrio de 1 L, equipado con un agitador, se mezclan 333 g de la dispersión de dióxido de silicio en 1,4-butandiol del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 30 % en peso y 58,8 g (0,27 mol) de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). La mezcla obtenida se revuelve durante 24 horas a 70 °C. A presión reducida y 75 °C, se destilan los componentes volátiles durante un lapso de tiempo de 2 horas. Se obtiene una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en 1,4-butandiol con una concentración de dióxido de silicio de 28,1 % en peso. El índice OH teórico de la dispersión: 817,2 mg de KOH/g, medido: 810 mg KOH/g. El índice de amina teórico de la dispersión: 41,9 mg de KOH/g, medido: 40 mg KOH/g. Para todos los otros cálculos se utilizan los valores teóricos de las dispersiones. La mezcla obtenida se denomina dispersión 1 en el transcurso posterior.

20

Ejemplo B2:

25 En un matraz de vidrio de 1 L, equipado con un agitador, se mezclan 333 g de la dispersión de dióxido de silicio en 1,4-butandiol del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 30 % en peso y 29,4 g (0,13 mol) de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). La mezcla obtenida se revolvió durante 24 horas a 70 °C. A presión reducida y a 75 °C se destilaron los componentes volátiles durante un lapso de tiempo de 2 horas. Se obtiene una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en 1,4-butandiol con una concentración de dióxido de silicio de 29,0 % en peso. La mezcla obtenida se denomina dispersión 2 en el transcurso posterior.

Ejemplo B3:

30 En un matraz de vidrio de 1 L, equipado con un agitador, se mezclan 250 g de la dispersión de dióxido de silicio en monoetilenglicol del ejemplo A2 con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso, 83 g de monoetilenglicol y 29,4 g (0,13 mol) de 3-aminopropiltriethoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). La mezcla obtenida se revolvió durante 24 horas a 70 °C. A presión reducida y a 75 °C se destilaron los componentes volátiles durante un lapso de tiempo de 2 horas. Se obtiene una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en monoetilenglicol con una concentración de dióxido de silicio de 29,0 % en peso.

35

Ejemplo B4:

40 En un matraz de vidrio de 1 L, equipado con un agitador, se mezclan 333,33 g de la dispersión de dióxido de silicio en 1,4-butandiol del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 30 % en peso, 166,67 g de 1,4-butandiol y 74,27 g (33,2 mmol) del producto de la reacción de 23,63 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (de Sigma-aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemania) con 200 g Jeffamine® M-2070 (de Huntsman Performance Chemicals, Everberg, Bélgica) (mezclas de los dos componentes agitadas durante 12 horas a 50 °C). La mezcla obtenida se revolvió durante 24 horas a 70 °C. A presión reducida y a 75 °C se destilaron los componentes volátiles durante un lapso de tiempo de 2 horas. Se obtienen una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en 1,4-butandiol con una concentración de dióxido de silicio de 18,8 % en peso. La mezcla obtenida se denomina dispersión 3 en el transcurso posterior.

45

C Ejemplos de comparación**Ejemplo C1:**

100 g de sol de sílice ácido, disponible en el comercio (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido

de silicio: 20 % en peso) se mezclan respectivamente con 100 g de poliesterol 1 y 2 a temperatura ambiente y 60 °C. Se obtiene cada vez inmediatamente un producto tipo gel.

Ejemplo C2:

5 100 g de un sol de sílice ácido, disponible en el comercio (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula con base en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se mezclan con 100 g de isopropanol a 60 °C. Se obtiene una dispersión transparente, estables de dióxido de silicio. Se mezclan respectivamente 50 g de poliesterol 1 y 2 a 60 °C respectivamente con 50 g de isopropanol. Todas las soluciones son transparentes y estables. Al mezclar el sol de sílice puro o la dispersión de dióxido de silicio con 50% de isopropanol con poliesterol puro 1 o 2 o con una de las soluciones obtenidas de poliesterol e isopropanol a 60 °C o a temperatura ambiente, se obtiene inmediatamente un producto turbio o tipo gel en todos los casos.

Ejemplo C3:

15 En un matraz de vidrio de 1 L, equipado con un agitador, se mezclan 333 g de la dispersión de dióxido de silicio en 1,4-butandiol del ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 30 % en peso, 7,2 g (0,40 mol) de agua y 29,4 g (0,13 mol) de 3-aminopropiltrietoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). La mezcla obtenida se revuelve a 70 °C. Después de un breve tiempo se obtiene un producto turbio el cual se vuelve de tipo gel al destilarse.

20 De los ejemplos C1 y C2 se deduce que los soles acuosos de sílice no pueden incorporarse directamente o con ayuda de solventes orgánicos a los polioles, principalmente a poliesteroles. El ejemplo C3 muestra que es posible una silanización con 3-aminopropiltrietoxisilano solamente en un medio en gran medida anhidro.

D Preparación de poliuretano

Ejemplo D1 (comparación):

25 En un balde de hojalata de 2 L se calientan 940,0 g de poliesterol 1 y 83,68 g de 1,4-butandiol a 90 °C. A continuación, mientras se agita, se adicionan 7,52 g de estabilizante de hidrólisis (carbodiimida). Después de calentar a continuación la solución a 80 °C, se adicionan 470,0 g de ISO-1 y se agita hasta que la temperatura alcance 110 °C. A continuación se vierte la masa de reacción a un plato plano y se acondiciona durante 10 minutos a una temperatura de 125 °C sobre una placa de calefacción. Después, se acondiciona la corteza generada en una cabina de calefacción durante 15 horas a una temperatura de 80 °C. La corteza se tritura en un molino y el material se procesa a continuación en placas inyectadas (dimensión de las placas inyectadas: 110 mm x 25 mm x 2 mm). Las placas de ensayo se acondicionaron durante 20 horas a una temperatura de 100 °C y se determinaron sus características mecánicas.

Ejemplo D2:

35 En un balde de hojalata de 2 L se calentaron 940,0 g de poliesterol 1, 74,65 g de 1,4-butandiol y 13,01 g de la dispersión 2 (0,25 % de SiO₂ respecto de la masa total) a 90 °C. A continuación, mientras se agitaba, se adicionaron 7,52 g de estabilizante de hidrólisis (carbodiimida). Después de calentar a continuación la solución a 80 °C, se adicionan 470,0 g de ISO-1 y se agita hasta que la temperatura ascendió a 110 °C. A continuación se vierte la masa de reacción a un plato plano y se acondiciona durante 10 minutos sobre una placa de calefacción a 125 °C. Después, la corteza generada se acondiciona por 15 horas a 80 °C en una cabina de calentamiento. La corteza se tritura en un molino y el material se procesa a continuación en placas inyectadas (dimensión de las placas inyectadas 110 mm x 25 mm x 2 mm). Las placas de prueba se acondicionan durante 20 horas a una temperatura de 100 °C y sus propiedades mecánicas se determinan.

Ejemplo D3:

45 En un balde de hojalata de 2 L se calientan 940,0 g de poliesterol 1, 74,39 g de 1,4-butandiol y 13,46 g de dispersión 1 (0,25 % SiO₂ respecto de la masa total) a 90 °C. A continuación se adicionan, mientras se agita, 7,52 g de estabilizante de hidrólisis (carbodiimida). Después de calentar a continuación la solución a 80 °C, se adicionan 470,0 g de ISO-1 y se agita hasta que la temperatura asciende a 110 °C. A continuación, la masa de reacción se vierte a un plato plano se acondiciona a una temperatura de 125 °C sobre una placa de calentamiento durante 10 minutos. Después, la corteza generada se acondiciona a una temperatura de 80 °C durante 15 horas en una cabina de calentamiento. La corteza se tritura en un molino y el material se procesa a continuación en placas inyectadas (dimensión de las placas inyectadas 110 mm x 25 mm x 2 mm). Las placas de prueba se acondicionan durante 20 horas a una temperatura de 100 °C y se determinan sus propiedades mecánicas.

Ejemplo D4:

5 En un balde de hojalata de 2 L se calientan 940,0 g de poliesterol 1, 47,28 g de 1,4-butandiol y 52,39 g de dispersión 2 (1 % de SiO₂ respecto de la masa total) a 90 °C. A continuación, mientras se agita, se adicionan 7,52 g de estabilizante de hidrólisis (carbodiimida). Después de calentar a continuación la solución a 80 °C, se adicionan 470,0 g de ISO-1 y se agita hasta que la temperatura alcance 110 °C. A continuación se vierte la masa de reacción a un plato plano y se acondiciona a una temperatura de 125 °C sobre una placa de calentamiento durante 10 minutos. Después, la corteza generada se acondiciona a una temperatura de 80 °C durante 15 horas en una cabina de calentamiento. La corteza se tritura en un molino y el material se procesa luego para formar placas inyectadas (dimensión de las placas inyectadas 110 mm x 25 mm x 2 mm). Las placas de prueba se acondicionan a una temperatura de 100 °C durante 20 horas y se determinan sus propiedades mecánicas.

Ejemplo D5:

15 En un balde de hojalata de 2 L se calientan 940,0 g de poliesterol 1, 46,03 g de 1,4-butandiol y 54,58 g de dispersión 1 (1 % de SiO₂ respecto de la masa total) a 90 °C. A continuación, mientras se agita, se adicionan 7,52 g de estabilizante de hidrólisis (carbodiimida). Después de calentar a continuación la solución a 80 °C, se adicionan 470,0 g de ISO-1 y se agita hasta que la temperatura alcance 110 °C. A continuación, la masa de reacción se vierte a un plato plano y se acondiciona a una temperatura de 125 °C sobre una placa de calentamiento durante 10 minutos. Después, la corteza generada se acondiciona a una temperatura de 80 °C durante 15 horas en una cabina de calentamiento. La corteza se tritura en un molino y el material se procesa para formar placas inyectadas (dimensión de las placas inyectadas 110 mm x 25 mm x 2 mm). Las placas de prueba pueden procesarse aún más pero son ligeramente turbias. Esto muestra que se logra la fracción útil máxima de las nanopartículas de dióxido de silicio modificadas. Las placas de prueba se acondicionan a una temperatura de 100 °C durante 20 horas y se determinan sus propiedades mecánicas.

20 Se determinan las propiedades que pueden verse en la tabla 2:

Tabla 2

Propiedad	Unidad	Reglamento de ensayo	Ejemplo D1 (Comparación)	Ejemplo D2	Ejemplo D3	Ejemplo D4	Ejemplo D5
Densidad	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1, A	1,202	1,206	1,204	1,208	1,207
Dureza Shore A	-	DIN 53 505	85	83	83	84	82
Desgaste	mm ³	DIN ISO 4649	31	38	27	33	38
Temperatura de ablandamiento según Vicat (método A 120: 10N; 120°C/h)	°C	DIN EN ISO 306	106,5	114,2	118,4	117,4	125,1
DVR 72h/23°C/30 min	%	DIN ISO 815	25	20	22	21	21
DVR 24h/70°C/30 min	%	DIN ISO 815	42	34	32	29	29
DVR 24h/100°C/30 min	%	DIN ISO 815	59	50	43	49	45
TMA	°C	ISO 11359-3	144	175	195	196	211

Los resultados de los ejemplos según la invención muestran un incremento significativo de la temperatura de ablandamiento según Vicat y de la temperatura máxima del análisis mecánico térmico (TMA) y una reducción ostensible de la deformación residual bajo presión.

Ejemplo D6 (comparación):

- 5 106,8 g de poliésterol 2; 4,0 g de K-Ca-Na-zeolita A (50 % en aceite de ricino); 0,91 g de estabilizante 1; 0,17 g de catalizador 1; 0,06 g de catalizador 2; 0,03 g de catalizador 3 y 13,8 g de 1,4-butandiol se acondicionaron a una temperatura de 40 °C y se homogeneizaron en un Speedmixer. Los componentes se mezclaron con una mezcla de 63,1 g de ISO-2 y 11,1 g de ISO-3, acondicionada a una temperatura de 40 °C, y se mezclaron durante 1 minuto con el Speedmixer. La mezcla de reacción obtenida de esta manera se vertió a un molde abierto no calentado con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 2 mm y se dejó reaccionar por una noche. El procedimiento se repitió dos veces para llenar otros dos moldes con las dimensiones 200 mm x 150 mm x 4 mm y 200 mm x 150 mm x 6 mm. Al día siguiente se desmoldaron tres placas y se acondicionó a una temperatura de 80 °C durante 2 h. De las placas se troquelaron cuerpos de prueba adecuados y se determinaron sus propiedades mecánicas.

Ejemplo D7:

- 15 106,8 g de poliésterol 2; 4,0 g de K-Ca-Na-zeolita A (50 % en aceite de ricino); 0,91 g de estabilizante 1; 0,17 g de catalizador 1; 0,06 g de catalizador 2; 0,03 g de catalizador 3; 12,7 g de 1,4-butandiol y 1,7 g de dispersión 1 se acondicionaron a una temperatura de 40 °C y se homogeneizaron en un Speedmixer. Los componentes se mezclaron con una mezcla de 63,1 g de ISO-2 y 11,1 g de ISO-3, acondicionada a una temperatura de 40 °C, y se mezclaron durante 1 minuto con el Speedmixer. La mezcla de reacción obtenida de esta manera se vertió a un molde abierto no calentado con dimensiones de 300 mm x 200 mm x 2 mm y se dejó reaccionar por una noche. El procedimiento se repitió dos veces para llenar otros dos moldes con las dimensiones 200 mm x 150 mm x 4 mm y 200 mm x 150 mm x 6 mm. Al día siguiente se desmoldaron las tres placas y se acondicionaron durante 2 horas a una temperatura de 80 °C. De las placas se troquelaron cuerpos de prueba adecuados para determinar sus propiedades mecánicas.

Ejemplo D8:

- 106,8 g de poliésterol 2; 4,0 g de K-Ca-Na-zeolita A (50 % en aceite de ricino); 0,91 g de estabilizante 1; 0,17 g de catalizador 1; 0,06 g de catalizador 2; 0,03 g de catalizador 3; 9,2 g de 1,4-butandiol y 6,7 g de dispersión 1 se acondicionaron a una temperatura de 40 °C y se homogeneizaron en un Speedmixer. Los componentes se mezclaron con una mezcla de 63,1 g de ISO-2 y 11,1 g de ISO-3, acondicionada a una temperatura de 40 °C, y se mezcló durante 1 minuto con el Speedmixer. La mezcla de reacción obtenida de esta manera se vertió a un molde abierto no calentado con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 2 mm y se dejó reaccionar durante una noche. El procedimiento se repitió dos veces a fin de llenar dos otros moldes con las dimensiones 200 mm x 150 mm x 4 mm y 200 mm x 150 mm x 6 mm. Al día siguiente se desmoldaron las tres placas y se acondicionaron a una temperatura de 80° durante 2 horas. De las placas se troquelaron cuerpos de prueba adecuados a fin de determinar sus propiedades mecánicas.

Ejemplo D9:

- 106,8 g de poliésterol 2; 4,0 g de K-Ca-Na-zeolita A (50 % en aceite de ricino); 0,91 g de estabilizante 1; 0,17 g de catalizador 1; 0,06 g de catalizador 2; 0,03 g de catalizador 3; 11,9 g de 1,4-butandiol y 2,5 g de dispersión 3 se acondicionaron a una temperatura de 40 °C y se homogeneizaron en un Speedmixer. Los componentes se mezclaron con una mezcla de 63,1 g de ISO-2 y 11,1 g de ISO-3, acondicionada a una temperatura de 40 °C, y se mezclaron durante 1 minuto con el Speedmixer. La mezcla de reacción obtenida de esta manera se vertió a un molde abierto no calentado con las dimensiones 300 mm x 200 mm x 2 mm y se dejó reaccionar por una noche. El procedimiento se repitió dos veces a fin de llenar dos otros moldes con las dimensiones 200 mm x 150 mm x 4 mm y 200 mm x 150 mm x 6 mm. Al día siguiente se desmoldaron las tres placas y se acondicionaron a una temperatura de 80 °C durante 2 h. De las placas se troquelaron cuerpos de prueba adecuados para determinar sus propiedades mecánicas.

Las propiedades presentadas en la tabla 3 se determinaron:

Tabla 3

Propiedad	Unidad	Reglamento de prueba	Ejemplo D6 (Vergleich)	Ejemplo D7	Ejemplo D8	Ejemplo D9
Densidad	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1, A	1,220	1,219	1,220	1,222
Dureza Shore A	-	DIN 53 505	87	87	88	90
Resistencia a tracción	MPa	DIN EN ISO 527	10	12	12	40
Elongación hasta desgarro	%	DIN EN ISO 527	400	410	370	500
Tensión a elongación de 100 %	MPa	DIN EN ISO 527	5,5	6,2	6,2	No medida
Tensión a elongación de 200 %	MPa	DIN EN ISO 527	6,9	7,9	8,1	No medida
Tensión a elongación de 300 %	MPa	DIN EN ISO 527	8,5	9,7	10,2	No medida
Resistencia a desgarro progresivo	kN/m	DIN ISO 34-1,B (b)	40	43	43	51
Desgaste	mm ³	DIN ISO 4649	110	94	73	65
Temperatura de ablandamiento según Vicat (método A 120:10N; 120°C/h)	°C	DIN EN ISO 306	73,2	91,3	87,1	107,7
DVR 72h/23°C/30 min	%	DIN ISO 815	30	20	24	24
DVR 24h/70°C/30 min	%	DIN ISO 815	65	50	55	55

Los resultados de los ejemplos según la invención muestran un incremento significativo de la temperatura de ablandamiento según Vicat, de los valores de tensión en las diferentes dilataciones, así como una reducción ostensible de la deformación residual a presión y del desgaste.

5

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de dióxido de silicio que puede prepararse de acuerdo con un procedimiento que comprende los siguientes pasos:
- 5 a) mezclar un sol acuoso de sílice (K) que tiene un diámetro medio de partícula de 1 a 150 nm, un contenido de dióxido de silicio de 1 a 60 % en peso y un valor de pH de 1 a 6, con al menos un alargador de cadena para obtener una mezcla (A) de sol acuoso de sílice y alargador de cadena,
- b) retirar el agua de la mezcla (A) obtenida en el paso (a),
- 10 caracterizada porque el dióxido de silicio contenido en la dispersión de dióxido de silicio se modifica con al menos un silano (S), el cual contiene un grupo reactivo con isocianatos y porque a la dispersión de dióxido de silicio se adiciona al menos un poliol.
2. Dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 1, caracterizada porque en el paso (b) el agua se retira completamente o hasta una cantidad residual menor a 0,5 % en peso (respecto de la dispersión de dióxido de silicio) y/o el agua se retira a una temperatura que se incrementa gradualmente en un intervalo de 30°C a 75 °C.
- 15 3. Dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el alargador de cadena se selecciona de un diol con un peso molecular menor a 300 g/mol, principalmente de 1,4-butandiol y monoetilenglicol.
4. Dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 1, caracterizada porque el silano (S) tiene un grupo sililo alcoxilado, al menos mono alcoxilado, un sustituyente que contiene hidroxilo, un sustituyente que contiene amino, y/o sustituyentes alquilo, cicloalquilo o arilo.
- 20 5. Dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 1 o 4, caracterizada porque se emplea un silano (S) el cual se produce mediante reacción de i) un trialcóxisilano, el cual está sustituido con un grupo epoxialquilo, y ii) una amina de poliéter.
6. Dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 5, caracterizada porque el compuesto i) es 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y el compuesto ii) es una amina de poliéter monofuncional con un peso molecular de 500 a 2500.
- 25 7. Dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 1, caracterizada porque el poliol es un poliésterol.
8. Dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 7, caracterizada porque el poliésterol se prepara mediante condensación de
- 30 a) al menos un alcohol polifuncional, preferiblemente un diol que tiene 2 a 12 átomos de carbono, en cuyo caso el diol puede tener opcionalmente, de manera adicional, al menos un heteroátomo, principalmente al menos una función de éter, y
- b) al menos un ácido carboxílico polifuncional que tiene 2 a 12 átomos de carbono o un anhídrido del mismo.
9. Dispersión de dióxido de silicio según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque a la dispersión de dióxido de silicio que contiene dióxido de silicio, el cual está modificado con al menos un silano (S), se adiciona al menos un compuesto que contiene isocianato.
- 35 10. Dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 9, caracterizada porque el compuesto que contiene isocianato es un poliisocianato orgánico seleccionado de diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de dicitclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de naftalina o diisocianato de hexametileno.
- 40 11. Elastómero de poliuretano que puede prepararse mediante reacción de al menos una dispersión de dióxido de silicio según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene adicionalmente al menos un poliol y al menos un compuesto que contiene isocianato.
12. Elastómero de poliuretano según la reivindicación 11, caracterizado porque es un poliuretano termoplástico (TPU).
- 45 13. Elastómero de poliuretano según la reivindicación 12, caracterizado porque el poliuretano se funde y se procesa en un extrusor o en un proceso de moldeo por inyección.

- 5 14. Elastómero de poliuretano según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque se hacen reaccionar una dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 1 o 4, la cual contiene al menos un poliésterol según la reivindicación 10, y un compuesto que contiene isocianato seleccionado de diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI), diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de naftalina o diisocianato de hexametileno.
- 10 15. Elastómero de poliuretano según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque se hacen reaccionar una dispersión de dióxido de silicio según la reivindicación 5 o 6, la cual contiene al menos un poliésterol según la reivindicación 10, y un compuesto que contiene isocianato seleccionado de diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI), diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de naftalina o diisocianato de hexametileno.
16. Utilización de una dispersión de dióxido de silicio según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de materiales de poliuretano o elastómeros de poliuretano.
- 15 17. Utilización de un elastómero de poliuretano según una de las reivindicaciones 11 a 15 para la producción de cuerpos moldeados, principalmente de rodillos, suelas de zapato, revestimientos en automóviles, tamices, ruedas, llantas, bandas transportadoras, componentes para ingeniería, mangueras, revestimientos, cables, perfiles, laminados, conexiones enchufables, enchufes, fuelles, cables de arrastre, raspadores, juntas herméticas, revestimientos de cable, sellamientos, correas, elemento de amortiguación, películas o fibras, en un proceso de fundición, moldeo por inyección, calandrado, sinterización en polvo o extrusión.
- 20 18. Mezcla de polímeros o mezcla que contienen al menos un poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 12 a 15 y que adicionalmente contiene al menos otro polímero, preferiblemente (otro) polímero termoplástico, un poliéster, poliéter o una poliamida, principalmente en una cantidad total de 5 a 40 %, respecto del poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 12 a 15.
19. Películas, artículos moldeados por inyección o artículos extrudidos que contienen al menos un poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 12 a 15.