

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 037**

51 Int. Cl.:

C01B 33/14 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2010 PCT/EP2010/053106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10103072**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2010 E 10709819 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2406182**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dispersiones que contienen sílice, de polieteroles o polieteraminas**

30 Prioridad:

13.03.2009 EP 09155131

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

10.10.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 637 037 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

Procedimiento para la preparación de dispersiones que contienen sílice, de polieteroles o polieteraminas

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones que tienen sílice, que contienen polieteroles o polieteraminas y su uso para la fabricación de piezas de poliuretano.

- 5 Se sabe que mediante la presencia de nanopartículas en los componentes de materiales de poliuretano (componentes de isocianato o poliol) puede influirse de manera focalizada en las propiedades mecánicas de materiales de poliuretano.

De este modo, a partir del documento DE-A 103 38 164 se conoce un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano, que comprende la reacción de un poliisocianato y un poliol en presencia de un propelente y de partículas de gel de sílice, en el que las partículas de gel de sílice están funcionalizadas con aminopropiltrióxosilano. Mediante el reactivo de silanización se da un carácter hidrofílico a la superficie de las partículas del gel de sílice, en las que esta superficie hidrofílica exhibe grupos superficiales reactivos frente a isocianato. Mediante ello, durante la reacción de polimerización hasta espuma de poliuretano, las partículas se incorporan de manera covalente en la matriz de polímero de espuma y actúan como agente de refuerzo. Mediante ello puede regularse la apertura de celda de la espuma de poliuretano, lo cual puede conducir a un mejoramiento de las propiedades acústicas (atenuación del ruido) y la capacidad de aislamiento del calor de la espuma de poliuretano. Las partículas de SiO₂ con superficie funcionalizada son incorporadas en el componente de poliol. Las partículas de SiO₂ son fabricadas partiendo preferiblemente de tetraetoxisilano, en un solvente orgánico. E síntesis es bajo. Además, esta síntesis suministra partículas con un tamaño de 100 nm o más, las cuales son vistas como materiales de relleno corrientes.

El documento EP-A 1 366 112 manifiesta un procedimiento para la fabricación de una dispersión de dióxido de silicio mediante a) colocación previa de una solución acuosa de silicato, b) policondensación del silicato hasta un tamaño de partícula de 3 a 50 nm, c) ajuste del sol obtenido de ácido silícico a un valor alcalino de pH, d) concentración opcional del sol, e) mezcla del sol con componentes de la fase fluida, exterior de la dispersión, y f) opcional eliminación del agua y/u otros componentes de solvente de la dispersión. Como fase fluida externa se mencionan polioles, poliaminas, poliglicoléteres, poliésteres y polilactonas lineales o ramificados. En los ejemplos se mezcla un sol de ácido silícico, cuyo valor de pH fue ajustado a 10,5 a 11, con isopropanol y mediante destilación a presión atmosférica se elimina el agua hasta un contenido de < 0,1 %. Después de ello se añadieron diferentes poliéteres bajo agitación. A continuación se eliminaron por destilación los componentes volátiles, a 50 °C y al vacío. Se menciona el uso de las dispersiones de dióxido de silicio para la fabricación de espumas de celda cerrada o celda abierta, a base de poliuretanos, polisiloxanos, poliolefinas o poliestireno. Los soles exhiben un valor de pH de 10 a 12 y por ello son de difícil manipulación. Los soles exhiben sólo una baja concentración de partículas de dióxido de silicio (hasta 15 partes de partículas de SiO₂ por 100 partes de sol). Se requieren cantidades relativamente grandes de solvente, lo cual encarece la fabricación de las dispersiones de dióxido de silicio.

El documento EP-A 0 699 626 manifiesta un procedimiento para la fabricación de un sol estable de dióxido de silicio-propanol, mediante el reemplazo del medio acuoso de un sol ácido acuoso de dióxido de silicio por propanol, en lo cual se añade propanol al sol de dióxido de silicio y se somete el sol a destilación, en la cual se añade aun metanol. No se menciona la presencia de poliol. Los soles son usados como componentes en composiciones de recubrimiento para la fabricación de películas duras y delgadas sobre lentes, recipientes y películas de resinas sintéticas, en las que el dióxido de silicio coloidal actúa como micromaterial de relleno en la película dura y delgada formada.

El documento WO 01/05883 divulga un procedimiento para la fabricación de elastómeros de poliuretano con materiales de relleno nanoescalares. Son exclusivamente elastómeros a base de poliéster. Como material de partida para la fabricación de tales elastómeros se usa dióxido de silicio con un valor de pH de 8-9 en isopropanol.

45 El documento WO 2004/035473 manifiesta un procedimiento para la fabricación de dispersiones de dióxido de silicio coloidales silanizadas y su uso en composiciones de recubrimiento o como aditivo para materiales de cemento. Para ello, se mezcla un sol acuoso de sílice preferiblemente con un silano diluido con agua, en particular un epoxisilano, a un valor de pH de preferiblemente 6 a 12.

El documento WO 2006/128793 se refiere a un procedimiento para la fabricación de partículas coloidales en polvo, de dióxido de silicio amorfo. Al respecto, se diluye con agua y/o un solvente orgánico soluble en agua, un sol de sílice estabilizado en medio alcalino con un tamaño de partícula en el intervalo de 8 a 250 nm, se agrega un silano y/o un poliol o un ácido dicarboxílico, se desioniza el sol con un intercambiador aniónico o resina de intercambio catiónico, se seca al vacío el sol desionizado sililado y opcionalmente se muele el sol seco hasta dar un polvo fino. Puede dispersarse el dióxido de silicio sililado en polvo en el componente de poliol o en el componente de isocianato, para la fabricación de poliuretanos. Puede ser difícil dispersar de nuevo las partículas con un tamaño de

partícula esencialmente inferior a 100 nm, puesto que las interacciones partícula-partícula son muy altas para obtener dispersiones libres de aglomerado, por ejemplo en poliol. La manipulación del polvo fino requiere además precauciones para la protección en el trabajo.

5 El documento WO 2005/056174 se refiere a un procedimiento para la fabricación de un sol de partículas en un medio orgánico, en el cual se añade un solvente orgánico a una suspensión de partículas en medio acuoso y se separa el agua, por lo menos parcialmente, mediante destilación. A continuación se agrega un polímero, el cual no reacciona con agua ni con el solvente orgánico. El solvente orgánico puede ser glicoléter, el polímero puede ser alquil- o arilpolisiloxano, que puede exhibir grupos reactivos como hidroxilo, carboxilo, isocianato, amina etc. Según el Ejemplo E se añade propilenglicolmetiléter (Dowanol PM®) a una solución acuosa de dióxido de silicio coloidal y se separa por destilación el agua con continua adición de propilenglicoléter. A continuación se añade una mezcla de siloxano con grupos funcionales tetraol y n-propilalcohol. Finalmente se añade metilamilcetona y se separa por destilación.

15 Es objetivo de la invención preparar dispersiones de partículas de dióxido de silicio con diámetro de partícula de < 150 nm en polioles y polieteraminas. El procedimiento para la fabricación de las dispersiones que contienen sílice debería ser poder ejecutado al respecto partiendo de soles de sílice a base de agua, obtenibles comercialmente.

El objetivo es logrado mediante un procedimiento para la fabricación de dispersiones que contienen sílice, que contienen un polieterol o una polieteramina, que comprende las etapas, en el orden (i) a (iii),

20 (i) añadir a un sol (K) acuoso de sílice con promedio de tamaño de 1 a 150 nm con contenido de sílice, calculado como SiO₂, de 1 a 60 % en peso con un valor de pH de 1 a 6, por lo menos un polieterol (b1) y / o polieteramina (b2) a base de óxido de etileno y/o de óxido de propileno con una funcionalidad promedio OH o amina de 2 a 6 y promedio aritmético de peso molecular de 62 a 6000 g/mol,

(ii) separar al menos parcialmente por destilación el agua,

25 (iii) añadir a la dispersión por lo menos un compuesto (S), que exhibe por lo menos un grupo sililo alcoxilado por lo menos una vez y por lo menos un sustituyente alquilo, cicloalquilo o arilo el cual puede contener heteroátomos, en el que dado el caso este sustituyente puede exhibir grupos que son reactivos frente a un alcohol, una amina o un isocianato, en una cantidad de 0,1 a 20 μmol (S) por m² de superficie de (K),

(iv) de modo opcional ajustar del valor de pH de las dispersiones obtenidas que tienen sílice, a un valor de 7 a 12, mediante adición de un compuesto básico,

en los que la etapa (iv) puede ser ejecutada también entre las etapas (ii) y (iii).

30 Mediante el ajuste del valor de pH del sol (K) acuoso de sílice a un valor de 1 a 6, se modifican las propiedades de solubilidad del sol acuoso de sílice.

35 Se encontró que polieteroles y polieteraminas a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno con promedio de funcionalidad OH o amina de 2 a 6 y un promedio aritmético de peso molar de 62 a 6000 g/mol, exhiben una solubilidad en agua suficientemente alta. Con ello, no es necesaria la presencia de solventes orgánicos de bajo peso molecular que promueven la solubilidad, como metanol, etanol, propanoles, butanoles, THF, 1,4-dioxano, dimetilformamida, acetonitrilo, dimetilsulfóxido o acetona.

40 Las soluciones coloidales (K) acuosas usadas de partículas de ácido polisilícico (soles de sílice) contienen partículas con un promedio de diámetro de partícula de 1 a 150 nm, preferiblemente 2 a 120, de modo particular preferiblemente 3 a 100, de modo muy particular preferiblemente 4 a 80, en particular 5 a 50 y en especial 8 a 40 nm.

El contenido de ácido silícico, calculado como SiO₂, es de 1 a 60 % en peso, preferiblemente de 5 a 55, de modo particular preferiblemente 10 a 40 % en peso. Son utilizables también soles de sílice con un contenido menor, sin embargo el exceso de agua tiene que entonces ser separado por destilación en una etapa posterior.

45 Las soluciones (K) acuosas son soluciones coloidales de ácido polisilícico, que dado el caso pueden ser estabilizadas en una baja proporción con iones de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio, de aluminio, de hierro (II), de hierro (III) y/o de zirconio, preferiblemente iones de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio y/o de hierro (III), de modo particular preferiblemente iones de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y/o de amonio, de modo muy particular preferiblemente iones de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo y en particular iones de metal alcalino.

50 Entre los iones de metal alcalino se prefieren iones de sodio y/o de potasio, de modo particular se prefieren iones de sodio.

Entre los iones de metales alcalinotérreos se prefieren iones de magnesio, calcio y/o berilio, de modo particular se prefieren iones de magnesio y/o calcio, de modo muy particular se prefieren iones magnesio.

La relación molar de iones metálicos a átomos de silicio en (K) es de 0:1 a 0,1:1, preferiblemente de 0,002 a 0,04 : 1.

- 5 El sol (K) de sílice usado exhibe después del ajuste del valor de pH, un valor de pH de la fase acuosa de 1 a 6, preferiblemente de 2 a 4.

En este documento, se entiende por una solución acuosa coloidal, una solución de partículas dado el caso estabilizadas de ácido silícico, con un promedio de diámetro de partícula entre 1 y 150 nm, que no sedimentan por almacenamiento durante un periodo de tiempo de un mes a 20 °C.

- 10 En este documento, se entiende por sol, una solución dispersocoloidal, incoherente (es decir cada partícula se mueve libremente) de un material sólido en agua, aquí, sol de sílice es una solución dispersocoloidal de dióxido de silicio en agua.

Los soles (K) de sílice acuosos ácidos usados de acuerdo con la invención pueden ser obtenidos por ejemplo en tres diferentes formas:

- 15 - mediante acidificación de los correspondientes soles alcalinos de sílice,
-mediante preparación de ácidos silícicos de bajo peso molecular, preferiblemente vidrio líquido, es decir partículas salinas con un diámetro inferior a 1 nm, o
-mediante condensación de ésteres de ácidos silícicos de bajo peso molecular.

- 20 Las soluciones acuosas de soles alcalinos de sílice exhiben por regla general un valor de pH de 8 a 12, preferiblemente de 8 a 11. Estos soles alcalinos de sílice son obtenibles comercialmente y representan por lo tanto un producto de partida fácilmente disponible y preferido para el procedimiento de acuerdo con la invención.

Las partículas en estos soles alcalinos de sílice exhiben en general un promedio de diámetro de partícula de 1 a 150 nm, preferiblemente 2 a 120 nm, de modo particular preferiblemente 3 a 100 nm, de modo muy particular preferiblemente 4 a 80 nm, en particular 5 a 50 nm y en especial 8 a 40 nm.

- 25 El contenido de ácido silícico, calculado como SiO₂, es de 1 a 60 % en peso, preferiblemente de 5 a 55 % en peso, de modo particular preferiblemente 10 a 40 % en peso. Son utilizables también soles alcalinos de sílice con un bajo contenido de sólidos, aunque el exceso de agua tiene que ser separado entonces por destilación en una etapa posterior.

Los soles alcalinos de sílice pueden ser estabilizados con los iones metálicos mencionados anteriormente.

- 30 La relación molar de iones metálicos a átomos de silicio en (K) es de 0:1 a 0,1:1, preferiblemente de 0,002 a 0,04 : 1.

El valor de pH de estos soles alcalinos de sílice es por regla general por lo menos 8, preferiblemente 8 a 12, de modo particular preferiblemente 8 a 11 y de modo muy particular preferiblemente 8 a 10.

- 35 La fabricación de los soles (K) de sílice que van a ser usados de acuerdo con la invención, a partir de estos soles alcalinos de sílice ocurre mediante ajuste del valor deseado de pH en estos soles de sílice, por ejemplo adición de ácidos minerales o adición de un intercambiador iónico a los soles alcalinos de sílice. Se prefiere el ajuste del valor de pH con intercambiadores iónicos, en particular entonces cuando al sol de sílice se añade una polieteramina.

- 40 La acidificación puede ocurrir con cualquier ácido, preferiblemente con ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido metilsulfónico, ácido para-toluenosulfónico y también mediante adición de un intercambiador iónico ácido, preferiblemente mediante acidificación con ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido acético, de modo particular preferiblemente con ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico y de modo muy particular preferiblemente mediante acidificación con ácido sulfúrico.

- 45 Representa una forma preferida de realización, fabricar los soles (K) de sílice mediante adición de un intercambiador iónico a los soles alcalinos de sílice. Esto da como resultado que en los soles (K) de sílice el contenido de electrolitos es bajo, por ejemplo inferior a 0,2 % en peso y preferiblemente inferior a 0,1 % en peso.

Se entienden aquí por electrolitos otros componentes iónicos inorgánicos diferentes a silicatos, hidróxidos y protones. Estos electrolitos procedentes predominantemente de la estabilización de los soles alcalinos de sílice son

añadidos a la suspensión, para la estabilización de las partículas después de su fabricación.

Es imaginable también la fabricación de los soles (K) de sílice a partir de vidrio líquido, mediante acidificación, por ejemplo con un intercambiador iónico o adición de ácidos minerales. Como vidrio líquido se usa para ello preferiblemente silicato de potasio y/o silicato de sodio, que exhibe de modo particular preferiblemente una relación de 1 a 10 mol de SiO₂ a 1 mol de óxido alcalino, de modo muy particular preferiblemente 1,5 a 6 y en particular 2 a 4 mol de SiO₂ a 1 mol de óxido alcalino.

En este caso, se deja reaccionar la mezcla de reacción, hasta que se ha formado un sol (K) de sílice del tamaño deseado, y se prosigue entonces con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los ácidos silícicos de bajo peso molecular (ácido orto- y oligosilícico) son normalmente estables sólo en soluciones acuosas altamente diluidas con un contenido de poco % en peso y para ello son concentrados por regla general antes de su nuevo uso.

Además, la fabricación de los soles (K) de sílice puede ocurrir por condensación de ésteres de ácidos silícicos de bajo peso molecular. Al respecto, generalmente son alquil- C₁ a C₄, de modo particular etilésteres de ácidos oligo- y en particular orto silícicos, que en medios ácidos o básicos forman soles (K) de sílice.

En la etapa (i) se añade al sol de sílice acuoso ácido, de 0,001 a 100 veces, preferiblemente 0,01 a 50 veces, de modo particular preferiblemente 0,05 a 30 veces la cantidad, referida a la cantidad de sol usado de sílice, de polieterol (b1) o polieteramina (b2). Por regla general, esta relación de cantidad es de 0,1 a 5. Pueden usarse también mezclas de polieterol (b1) y polieteramina (b2). De modo opcional, se diluye antes o simultáneamente con agua.

Los polieteroles (b1) adecuados exhiben un promedio aritmético de peso molecular de 62 a 6000 g/mol. Se basan en óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de propileno y óxido de etileno.

Los polieteroles (b1) adecuados son preparados según procedimientos conocidos, partiendo de una molécula iniciadora que contiene 2 a 6 átomos reactivos de hidrógeno, mediante polimerización de óxido de etileno y/u óxido de propileno. La polimerización puede ser ejecutada como polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores, o como polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio o borofluoruro-eterato. Además, pueden usarse como catalizadores también compuestos de cianuro multimetálicos, denominados catalizadores DMC. También pueden usarse como catalizadores aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, tributilaminas, trimetilaminas, dimetiletanolamina o dimetilciclohexilamina. Pueden polimerizarse óxido de etileno y óxido de propileno, en forma pura, de modo sucesivo alternante o como mezclas.

Son moléculas iniciadoras adecuadas con 2 a 6 átomos reactivos de hidrógeno, por ejemplo agua y alcoholes di- o trivalentes, como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, trimetilolpropano, además pentaeritrol, sorbitol y sacarosa. Además, son moléculas iniciadoras adecuadas los iniciadores de amina, como trietanolaminas, dietanolaminas, etilendiaminas y toluendiaminas.

Preferiblemente, los polieteroles (b1) exhiben un número OH en el intervalo de 100 a 1825.

De modo particular los polieteroles (b1) preferidos son preparados partiendo de alcoholes di- o trivalentes, en particular 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. Estos polieteroles preferidos de modo particular exhiben un peso molecular de 62 a 2000 g/mol y un número OH de 100 a 1825.

Pueden usarse también mezclas de polieteroles (b1).

Las polieteraminas (b2) adecuadas se derivan en general de los polieteroles (b1) mediante reemplazo de las funciones OH por funciones amina en una etapa de introducción de grupo amino. Al respecto, se reemplaza por lo menos 50 % de los grupos OH por grupos amino. Preferiblemente se reemplaza por lo menos 75%, de modo particular preferiblemente esencialmente todos los grupos OH por grupos amino. Preferiblemente, el contenido de amina (total) de las polieteraminas (b2) es 0,3 a 15 meq/g, de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 meq/g.

Pueden usarse también mezclas de polieteraminas (b2).

Pueden usarse también mezclas de polieteroles (b1) y polieteraminas (b2).

En una etapa (ii) se separa por destilación el agua de la mezcla obtenida en la etapa (i). La separación del agua por destilación ocurre bajo presión normal o presión reducida, preferiblemente a 1 a 800 mbar, de modo particular preferiblemente a 5 a 100 mbar.

La temperatura a la cual ocurre la destilación está determinada por la temperatura de ebullición del agua a la

respectiva presión. Preferiblemente la temperatura no es mayor a 140 °C, de modo particular preferiblemente no es mayor a 100 °C.

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

5 Por ejemplo, puede ocurrir de manera discontinua en un recipiente con agitación, al cual se puede acoplar dado el caso una corta columna de rectificación.

El suministro de calor al recipiente con agitación ocurre mediante un intercambiador de calor interno y/o externo de tipo de construcción corriente y/o calentador de doble pared, preferiblemente evaporador externo de circulación con circulación natural o forzada. La mezcla de la mezcla de reacción ocurre de modo conocido, por ejemplo mediante agitación, bombeo o circulación natural.

10 La destilación ocurre de manera continua preferiblemente mediante transferencia de la carga de destilación a un evaporador de película descendente o intercambiador de calor.

15 Como aparatos de destilación son adecuados para ello todos los aparatos de destilación conocidos por los expertos, por ejemplo evaporador de circulación, evaporador de película delgada, evaporador de película descendente, evaporador de escobilla, dado el caso con respectivas columnas acopladas de rectificación así como columnas de arrastre. Como intercambiadores de calor son adecuados evaporador Robert o intercambiador de calor de tubos o de placas.

Por regla general, el agua presente en el sol de sílice es separada de la manera más amplia por destilación. El contenido de silicatos en la dispersión resultante es en general de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 5 a 50 % en peso y de modo particular preferiblemente de 10 a 40 % en peso.

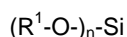
20 El contenido residual de agua en la dispersión debería ser inferior a 5 % en peso, preferiblemente inferior a 3 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 2 % en peso, de modo muy particular preferiblemente inferior a 1 % en peso, en particular inferior a 0,5 % en peso y en especial inferior a 0,3 % en peso.

En lugar de la destilación, la eliminación del agua puede ocurrir también mediante absorción, preevaporación o difusión en membranas.

25 De acuerdo con la invención, la superficie de las partículas de ácido silícico en la etapa (iii) es modificada mediante adición de un silano (S). El silano (S) exhibe por lo menos uno, preferiblemente exactamente un grupo sililo con por lo menos uno, por ejemplo uno a tres, preferiblemente dos a tres, de modo particular preferiblemente exactamente tres grupos alcoxilo. Además, el silano exhibe por lo menos un sustituyente alquilo, cicloalquilo o arilo, en los que dado el caso este sustituyente exhibe heteroátomos, que pueden ser reactivos frente a un alcohol, una amina o un isocianato.

30

Se entiende por grupos sililo con alcoxilo los grupos



en los cuales

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

35 n representa un número entero de 1 a 3, preferiblemente 2 a 3 y de modo particular preferiblemente 3.

Son ejemplos de alquilo C₁ a C₂₀ metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo y n-icosilo.

Son ejemplos de alquilo C₁ a C₄ metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo.

Son radicales R¹ preferidos metilo, etilo, n-butilo y tert-butilo, de modo particular preferiblemente metilo y etilo.

40 Los sustituyentes pueden ser tanto reactivos como también no reactivos frente a un alcohol, una amina o un isocianato. Los sustituyentes no reactivos pueden ser grupos alquilo, cicloalquilo o arilo como por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀ por ejemplo metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, ciclohexilo y fenilo.

45 Los compuestos (S) preferidos son metiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, isobutiltriethoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, benciltriethoxisilano, trimetildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, buteniltriethoxisilano, n-deciltriethoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano,

5 dimetildietoxisilano, dodecilmetildietoxisilano, dodeciltrietoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, hexadeciltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, hexiltrietoxisilano, isobutilmetiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, n-octadeciltrietoxisilano, n-octadeciltrimetoxisilano, n-octadecilmetildietoxisilano, n-octadecilmetildietoxisilano, n-octilmetildietoxisilano, octildimetilmetoxisilano, pentiltrimetoxisilano, fenilmetildimetoxisilano y feniltrietoxisilano.

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

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

15 Los grupos reactivos están unidos a los grupos sililo mediante preferiblemente grupos alquileo, cicloalquileo o arileno, preferiblemente grupos alquileo que exhiben 1 a 20 átomos de carbono, como grupos espaciadores.

Ejemplos de ello 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, de modo particular preferiblemente metileno, 1,2-etileno, 1,2- y/o 1,3-propileno y/o 1,4-butileno y de modo muy particular preferiblemente metileno, 1,2-etileno, 1,2- y/o 1,3-propileno.

Son grupos reactivos preferidos un grupo amino primario, un grupo hidroxilo, un grupo tiol y un grupo epoxi.

25 Son compuestos (S) preferidos 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropildimetiletoxosilano, 3-aminopropildimetiletoxosilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2'-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 4-aminobutiltrietoxisilano, 1-amino-2-(dimetiletoxosilil)propan, (aminoetilaminoetil)feniltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrietoxisilano, p-aminofeniltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 11-aminoundeciltrietoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)trietoxisilano, N-(hidroxietil)-n-metilaminopropiltrimetoxisilano, hidroximetiltrietoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, N-metilaminopropilmetildimetoxisilano, bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrietoxisilano.

De modo particular son compuestos (S) preferidos trialcoxisilanos, que están sustituidos con los siguientes grupos:

- CH₂-CH₂-CH₂-NH₂

35 - CH₂-CH₂-CH₂-SH

- CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂

- CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂OH)₂

40 Los grupos mencionados reaccionan con grupos isocianato y dan como resultado con ello un enlace covalente de partículas de silicato a la matriz de PU. Además, se prefieren trialcoxisilanos, que están sustituidos con un grupo glicidoxipropilo -CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH(O)CH₂. Los grupos epoxi pueden reaccionar con grupos amino, por ejemplo de componentes que exhiben polieteraminas monofuncionales o grupos hidroxilo, por ejemplo polioles hiperramificados.

45 También pueden usarse compuestos de silano, que contienen dos o más grupos silano. Tales compuestos son descritos por ejemplo en el documento WO2004/035649. Son ejemplos: óxido de bis(3-metildimetoxisililpropil)polipropileno, bis(trietoxisilil)etano, bis(trietoxisilil)octano, 1,6-bis(trimetoxisilil)hexano, bis(metildietoxisililpropil)amina y bis(trietoxisililpropil)amina.

50 Mediante la reacción con el compuesto (S) se modifica la superficie del sol de sílice (K) usado, de modo que mejora la compatibilidad entre el sol polar de sílice original y el polioli. Mediante combinación de los diferentes silanos, por ejemplo por combinación de silanos reactivos y no reactivos, pueden ajustarse de manera focalizada determinados efectos. También es posible usar mezclas de diferentes partículas de silicato modificado.

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

Esto corresponde por regla general a una cantidad de 0,01 a 5 mmol (S) por gramo de (K), preferiblemente 0,05 a 4 mmol (S) por gramo de (K) y de modo particular preferiblemente 0,1 a 3 mmol (S) por gramo de (K).

Para ello, la reacción con (S) ocurre bajo agitación a una temperatura de 10 a 100 °C, preferiblemente de 20 a 90, de modo particular preferiblemente de 30 a 80 °C.

- 5 Bajo estas condiciones de reacción, se deja reaccionar 1 a 48 horas, preferiblemente 3 a 36 horas, de modo particular preferiblemente 4 a 24 horas.

El silano (S) es añadido en cantidades de 0,1 a 30 % molar, preferiblemente 0,3 a 25 y de modo particular preferiblemente 0,5 a 20 % molar, referido al contenido de SiO₂.

- 10 El silano (S) es añadido después de (i) agregar a la mezcla el polieterol o polieteramina y (ii) separar por lo menos parcialmente por destilación el agua presente en el sol de sílice. Si el silano (S) se añade justo después de la etapa (ii) de destilación, preferiblemente se ejecuta una segunda etapa de destilación, en la cual dado el caso se elimina el solvente incorporado con el silano así como otros componentes volátiles.

- 15 En una etapa (iv) opcional, se ajusta el valor de pH del polieterol que contiene silicato, a un valor de 7 a 12. Esto ocurre por adición de un compuesto básico. En el caso de polieteraminas no se requiere tal cambio de pH, puesto que las dispersiones ya exhiben un valor alcalino de pH. Son compuestos básicos adecuados, en particular compuestos fuertemente básicos como hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH, LiOH) y alcoholatos de metales alcalinos. Mediante la adición del compuesto básico puede aumentarse la reactividad del componente de polioliol. Esto se atribuye a que los grupos silanol ácidos pueden adsorberse a la superficie de las partículas de ácido silícico del catalizador de amina, mediante lo cual se reduce la reactividad del sistema de poliuretano. Lo cual puede ser
20 contrarrestado mediante adición de un compuesto básico.

- El ajuste del valor de pH por adición de un compuesto básico puede ser ejecutado también antes de la adición del silano. En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se ajusta primero el pH a un valor de 7 a 12, dado el caso se separa por lo menos parcialmente por destilación el solvente incorporado con el compuesto fuertemente básico, a continuación se agrega el silano (S) y después de la silanización se separan por
25 destilación los componentes volátiles. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se agrega primero el silano (S), a continuación se ajusta el pH a un valor de 7 a 12 mediante adición del compuesto fuertemente básico y después de la silanización se eliminan los componentes volátiles.

- Los polieteroles o polieteraminas que contienen silicato preparados de acuerdo con la invención, pueden ser usados como componentes de polioliol para la preparación de poliuretanos. El ámbito del uso de los polioles o
30 polieteraminas que contienen silicato preparados de acuerdo con la invención, es muy amplio. Por ejemplo pueden ser usados para la preparación de poliuretano compacto, como por ejemplo adhesivos, recubrimientos, aglutinantes, agentes para encapsular, poliuretanos termoplásticos y elastómeros. Además pueden ser usados para la fabricación de espuma de poliuretano microcelular, por ejemplo para aplicaciones en zapatos, espuma estructural, espuma integral y poliuretanos RIM, por ejemplo para amortiguadores. Además, pueden ser usados
35 para la fabricación de espumas de alta densidad, por ejemplo de espuma semidura y espuma para alfombra trasera, espumas de baja densidad como por ejemplo de espuma blanda, espuma dura, espuma termoformada y espuma para empaque.

- Las polieteraminas que contienen silicato de acuerdo con la invención pueden ser usadas como componente de poliurea en aplicaciones de poliurea, por ejemplo en aplicaciones para atomización de poliurea. Además, las dispersiones pueden usarse en recubrimientos de epóxido o en sistemas reactivos, en los cuales reaccione un policarbonato con la polieteramina.
40

- Los polieteroles que contienen silicato pueden ser usados para la fabricación de materiales de poliuretano. Las polieteraminas que contienen silicato pueden ser usadas para la fabricación de materiales de poliuretano, materiales de poliurea, materiales de epóxido y materiales que son obtenibles mediante reacción de policarbonatos con polieteraminas.
45

Los materiales de poliuretano son fabricados mediante mezcla de a) poliisocianatos orgánicos con b) polioles y/o polieteraminas, que contienen los polieteroles (b1) y/o polieteraminas (b2) que tienen silicato, dado el caso agentes c) de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento, d) propelente, e) catalizadores y dado el caso f) agentes auxiliares y aditivos, para dar una mezcla de reacción y dejando que ésta reaccione.

- 50 Los poliisocianatos a) usados para la fabricación de materiales de poliuretano comprenden compuestos a base de metanodifenildiisocianato (denominado a continuación como MDI), toluendiisocianato, isoforondiisocianato, naftalendiisocianato o hexametildiisocianato. Se entiende por MDI, 2,4-MDI, 4,4'-MDI y homólogos polinucleares así como mezclas de ellos.

- El poliisocianato a) puede ser usado en forma de prepolímeros. Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles mediante reacción del MDI previamente descrito, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente aproximadamente 80 °C, con polieteroles (b1) o poliesteroles (b3) o poli-THF (pTHF) (b4) o mezclas de ellos, para dar el prepolímero. Como polieteroles (b1) se usan preferiblemente los polieteroles previamente descritos. Al respecto, aparte de prepolímeros de poliisocianato a base de poliéter así como prepolímeros de poliisocianato a base de poliéster, pueden emplearse también sus mezclas así como prepolímeros de poliisocianato a base de poliéteres y poliésteres. El contenido de NCO de los prepolímeros está al respecto preferiblemente por ejemplo para prepolímeros a base de MDI en el intervalo de 2 % a 30 %, de modo particular preferiblemente de 5 % a 28% y en particular de 10 % a 25 %.
- Como componente de polioli en la preparación de prepolímeros, pueden usarse también las dispersiones de polieterol o polieteramina que tienen silicato, de la invención.
- Dado el caso, a los polioles mencionados para la preparación de prepolímeros de isocianato, se añaden agentes corrientes de alargamiento de cadena. Tales sustancias son descritas a continuación bajo c).
- Como polioles o polieteraminas b) adicionales, pueden usarse los polieteroles (b1) y/o polieteraminas (b2), que son usados también para la fabricación de dispersiones que tienen silicato. Sin embargo, pueden utilizarse también otros polieteroles (b1) y polieteraminas (b2) así como poliesteroles (b3) y pTHF (b4). En: The polyurethane Book, Randall y Lee, Wiley 2002, páginas 99-112 se describen polioles adecuados.
- Por ejemplo, pueden usarse poliesteroles (b3) adicionales, que se preparan por condensación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los isómeros de ácidos naftalenodicarboxílicos. El politetrahidrofurano (pTHF) (b4) adecuado exhibe en general un peso molecular de 550 a 4000 g/mol, preferiblemente de 750 a 2500 g/mol, de modo particular preferiblemente de 750 a 1200 g/mol.
- Como agentes c) de alargamiento de cadena se usan sustancias con un peso molecular preferiblemente inferior a 600 g/mol, de modo particular preferiblemente de 56 a 600 g/mol, en los que el agente de alargamiento de cadena exhibe 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Estos pueden ser usados individualmente o preferiblemente en forma de mezclas. Preferiblemente se usan dioles con pesos moleculares inferiores a 600, de modo particular preferiblemente de 60 a 400 y en particular de 60 a 300. Por ejemplo, como molécula iniciadora entran en consideración dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, pentanodiol, tripropilenglicol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, y óxidos de polialquileno de bajo peso molecular, que tienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles anteriormente mencionados. De modo particular, como agente c) de alargamiento de cadena se usa preferiblemente monoetilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de ellos.
- Dado el caso, aparte del agente de alargamiento de cadena, pueden usarse también agentes de entrecruzamiento. Al respecto, como molécula iniciadora son sustancias con un peso molecular inferior a 450 g/mol y 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, por ejemplo trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilolpropano u óxidos de polialquileno de bajo peso molecular, que tienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los trioles mencionados anteriormente.
- En tanto encuentren aplicación los agentes c) de alargamiento de cadena, se usan estos de manera conveniente en cantidades de 1 a 60 % en peso, preferiblemente 1,5 a 50 % en peso y en particular 2 a 40 % en peso, referidas al peso de los componentes (b) a (f).
- Además, para la fabricación de espumas de poliuretano se añaden propelentes d) y/o agua. Como propelentes d) pueden usarse, aparte de agua, otros compuestos adicionales en general conocidos por su acción química y/o física. Se entienden por agentes propelentes químicos los compuestos que por reacción con isocianato forman productos gaseosos, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Se entienden por propelentes físicos los compuestos que están disueltos o formando emulsión en los materiales de entrada para la fabricación de poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Al respecto, son por ejemplo hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, hidrocarburos fluorados clorados, y éteres, ésteres, cetonas, acetales así como compuestos orgánicos e inorgánicos, que por calentamiento liberan nitrógeno, o mezclas de ellos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos, como Solkane® 365 mfc de la compañía Solvay Fluorides LLC.
- Como catalizadores e) para la fabricación de materiales de poliuretano se usan preferiblemente compuestos que

- aceleran fuertemente la reacción del propelente con compuestos a) que exhiben el grupo isocianato. Como ejemplos se mencionan amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, 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, 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]octano, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, 2-((2-dimetilaminoetoxi)etilmetilamino)etanol, 1-(bis(3-dimetilamino)propil)amino-2-propanol, N,N',N''tris(3-dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, dimorfolinodietiléter, N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N''-pentametildipropilentriamina, N,N'-dietilpiperazina. Así mismo entran en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, 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 sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutil estaño, maleato de dibutil estaño, mercapturo de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de ellos, propionato de fenil mercurio, octoato de plomo, acetato/octoato de potasio, formiatos de amonio cuaternario y acetilacetato de hierro. Los compuestos metal orgánicos pueden ser usados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas.
- Preferiblemente se usa 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,05 a 2 % en peso de catalizador o bien de combinación de catalizador, referido al peso los componentes a) a c).

A la mezcla de reacción para la fabricación de los materiales de poliuretano pueden añadirse dado el caso aún otros agentes auxiliares y/o aditivos f). Como ejemplos se mencionan sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, otros agentes de separación, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias que absorben los olores y sustancias con efectos fungistático y/o bacteriostático.

Como sustancias con actividad superficial entran en consideración por ejemplo compuestos que sirven para promover la homogenización de materiales de partida y dado el caso también son adecuadas para regular la estructura de celda. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina con ácido oleico, dietanolamina con ácido esteárico, dietanolamina con ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales de amonio o alcalinas de ácido dodecylbenceno- o dinaftilmetanodisulfónico, y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma como polimerizados mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o bien de ácido ricinoleico, aceite de rojo de Turquía y aceite de cacahuete, y reguladores de celda como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para el mejoramiento del efecto emulsificante, de la estructura de celda y/o estabilización de la espuma son adecuados además acrilatos oligoméricos con radicales polioxialquileno y fluoralcano, como grupos laterales. Las sustancias con actividad superficial son usadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los componentes a) a c).

Los materiales de poliuretano son fabricados de acuerdo con el procedimiento de un disparo o de prepólímero, con ayuda de la técnica de baja presión o de alta presión. Las espumas pueden ser fabricadas como espumas en bloque o como espumas moldeadas. Por ejemplo en "The polyurethanes Book" Randall y Lee, Eds, Wiley, 2002 se describen estas formas de operar.

Mediante los siguientes ejemplos se explica en detalle la invención.

45 Ejemplos

A. Transferencia de nanopartículas de dióxido de silicio no modificado a poliols o polieteraminas y fabricación de dispersiones estables de dióxido de silicio

Ejemplo A1:

A 500 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se añadieron 150 g de polioli 1. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el polioli con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A2:

5 A 500 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se agregaron 150 g de poliol 2. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A3:

10 A 500 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se añadieron 150 g de poliol 3. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A4:

15 A 500 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se añadieron 150 g de poliol 4. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A5:

25 A 500 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se añadieron 150 g de poliol 5. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A6:

30 A 500 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se agregaron 150 g de poliol 6. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A7:

40 A 500 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se agregaron 150 g de poliol 7. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A8:

45 A 500 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se añadieron 150 g de polieteramina 1 bajo agitación intensa. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A9:

A 250 g de un sol ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG,

Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) se agregaron 200 g de polieteramina 2 bajo agitación intensa. Se eliminó el agua a presión reducida y en etapas con temperatura ascendente de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en lo cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

Ejemplo A10:

Se desionizaron 400 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) mediante la adición de resina de intercambio catiónico DOWEX® MONOSPHERE® 650C (H) a un valor de pH de 2,1. Después de la filtración se mezclaron 333 g del sol desionizado de sílice con 150 g de poliol 1. Se eliminó el agua bajo presión reducida con ascenso gradual de temperatura de 30 °C a 75 °C en un periodo de tiempo de 6 horas, en el cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

15 Ejemplo A11:

Se desionizaron 500 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 100/45% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 30 nm, pH 10,0, concentración de dióxido de silicio: 45 % en peso) mediante la adición de resina de intercambio catiónico DOWEX® MONOSPHERE® 650C (H) a un valor de pH de 2,1. Después de la filtración se mezclaron 444,4 g del sol desionizado de sílice con 300 g de poliol 3. Se eliminó el agua bajo presión reducida con ascenso gradual de temperatura de 30 °C a 75 °C un periodo de tiempo de 6 horas, en el cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A12:

Se desionizaron 400 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 300/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 9 nm, pH 10,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) mediante la adición de resina de intercambio catiónico DOWEX® MONOSPHERE® 650C (H) a un valor de pH de 2,1. Después de la filtración se mezclaron 333 g del sol de sílice desionizado con 150 g de poliol 1. Se eliminó el agua bajo presión reducida con ascenso gradual de temperatura de 30 °C a 75 °C un periodo de tiempo de 5 horas, en el cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

Ejemplo A13:

Mediante la adición de 5,8 g de ácido sulfúrico al 10 %, se ajustó a 2,2 el valor de pH de 200 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) y se mezclaron con 240 g de poliol 1. Se eliminó el agua bajo presión reducida con ascenso gradual de temperatura de 30 °C a 75 °C un periodo de tiempo de 4 horas, en el cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

B. Modificación de la superficie de nanopartículas de dióxido de silicio en polieteroles y polieteraminas.

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

Ejemplo B1:

En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 262,5 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 1 del Ejemplo A1 con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso, 37,5 g de poliol 1, 6,2 g (0,36 mol) de agua y 15,7 g (0,2 mol) de metiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). Se agitó por 24 horas a 70 °C la mezcla obtenida. Se separaron por destilación bajo presión reducida a 75 °C los componentes volátiles, durante un periodo de tiempo de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 35 % en peso.

Ejemplo B2:

En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 225 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 3 del Ejemplo A3 con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso, 75 g de poliol 3 y 26,5 g (0,12 mol) de 3-aminopropiltriétoxissilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). Se agitó por 24 horas a 70 °C la mezcla obtenida. Se separaron por destilación bajo presión reducida a 75 °C los componentes volátiles durante un periodo de tiempo de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 30 % en peso.

Ejemplo B3:

En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 500 g de una dispersión de dióxido de silicio en polieteramina 1 con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso del Ejemplo A8, 44,4 g (0,05 mol) de trimetoxissilano (obtenible mediante reacción de 3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxissilano y Jeffamina XTJ-505). Se agitó por 24 horas a temperatura ambiente la mezcla resultante. Se separaron los componentes volátiles bajo presión reducida a 75 °C durante un periodo de 2 horas, en el cual se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la polieteramina con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso. Para la fabricación del silano se mezclaron 28,3 g (0,12 mol) de 3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxissilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) y 71,7 g (0,12 mol) de Jeffamina XTJ-505 (de Huntsman) y se agitó durante la noche a 60 °C.

Ejemplo B4:

En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 200 g de la dispersión de dióxido de silicio en poliol 2 del Ejemplo A2 con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso, 200 g de poliol 2, y 11,9 g (0,09 mol) de metiltrimetoxissilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). Se agitó por 24 horas a 70 °C la mezcla obtenida. Se separaron por destilación bajo presión reducida a 75 °C los componentes volátiles durante un periodo de tiempo de 2 horas. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 20 % en peso.

Ejemplo B5:

En un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador se mezclaron 150 g de un sol acuoso ácido de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso), 45 g de poliol 1 y 4,5 g (0,03 mol) de metiltrimetoxissilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania). Se agitó por 24 horas a temperatura ambiente la mezcla obtenida. El agua así como otros componentes volátiles fueron eliminados por destilación bajo presión reducida y aumento gradual de temperatura de 30 °C a 75 °C durante un periodo de tiempo de 4 horas, en el cual en las últimas 1 a 2 horas la temperatura fue de 75 °C. Se obtuvo una dispersión estable, transparente de dióxido de silicio en la cual se obtuvo el poliol con una concentración de dióxido de silicio de 40 % en peso.

C. Propiedades mecánicas de los poliuretanos y compuestos de poliurea reforzados con las nanopartículas de dióxido de silicio

La preparación de muestras para la evaluación mecánica fue ejecutada con procedimientos comunes en la industria del poliuretano. En las tablas 4a-e se reproducen los aditivos usados para la fabricación de los materiales de polímero de los ejemplos.

El isocianato fue añadido a la mezcla bien mezclada y homogeneizada de poliol con partículas de dióxido de silicio y otros materiales de partida de la formulación de poliuretano. Se vertieron las formulaciones (hasta el Ejemplo C2) en una forma abierta, se las dejó reaccionar y curar a 70 °C hasta dar una placa con las dimensiones 200 x 150 x 2 mm. Se atemperó a 80 °C por 2 horas el material obtenido y se determinaron las propiedades mecánicas en los correspondientes cuerpos de muestra, los cuales fueron extirpados de la parte media de la placa. El poliuretano o poliurea listos contenían 10 % en peso de SiO₂. Las mediciones fueron ejecutadas con los procedimientos de prueba corrientes para la evaluación de los polímeros de poliuretano.

Ejemplo C1:

A 23,7 g de la dispersión de dióxido de silicio del Ejemplo B1 se añadieron 26,0 g de poliol 1, 33,2 g de Sovermol® 805 (un poliol de poliéter/éster ramificado a base de aceite con un número OH de 170), 0,33 g de una solución al 33 % en peso de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en trietilenglicol (Dabco® 33LV) y 8,29 g de pasta de zeolita de K-Ca-Na. Se mezcló la mezcla obtenida en un mezclador de alta velocidad por 1 minuto y entonces se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se agregaron 58,5 g de MDI polimérico con un valor NCO de 31,2 (Lupranat® M 20 S) y después de agitación por 1 minuto en un mezclador de alta velocidad se vertió en un molde abierto, se dejó reaccionar y se curó a 70 °C hasta dar una placa con las dimensiones 200x150x2 mm. Se atemperó a 80 °C por 2 horas el material obtenido, y se determinaron las propiedades mecánicas en los correspondientes cuerpos de

muestra, los cuales fueron extirpados de la parte media de la placa. En la tabla 1 se reproducen los resultados.

Tabla 1:

Ejemplo	C1
Tiempo abierto [min]	6,0
Densidad [g/cm ³]	1,060
Dureza Shore D	83
Tensión de ruptura [MPa]	57,9
Elongación de ruptura [%]	6
Resistencia al desgarre progresivo [kN/m]	39,3
Abrasión [mg]	509
Módulo E [[MPa]	2646

Ejemplo C2:

- 5 A 2723,3 g de polieteramina D 2000 (un polioxipropilendiol terminado en amina con un peso molecular de 2000 g/mol y un número total de amina de 56,7 mg/g) se añadieron 937,9 g de dietiltoluendiamina, 806,3 g de la dispersión de dióxido de silicio del Ejemplo B3 y 268,8 g de polieteramina 1. Se mezcló y homogeneizó la mezcla obtenida, en un agitador de laboratorio a 500 rpm por 1 minuto y entonces se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se combinó la mezcla en relación de volumen 1: 1 con un prepolímero de isocianato a base de Lupranat MI (una mezcla de 2,4'- y 4,4'-MDI) y Lupranol® 1000 con un valor NCO de 15 %, en un Graco Reactor E-10 y se atomizó con una pistola Graco Fusion AP, la cual está equipada con una cámara de mezcla AR2020, sobre una placa de acero tratada con un agente de separación. La temperatura de la mezcla era 70 °C, y la presión de trabajo estuvo entre 100 y 110 bar para ambos componentes. Después del curado se retiró de la placa de acero el elastómero atomizado y se dejó una semana a temperatura ambiente. Se determinaron las propiedades mecánicas de los correspondientes cuerpos de muestra, los cuales fueron extirpados de la placa. En la tabla 2 se reproducen los resultados.

Tabla 2:

Ejemplo	C2
Densidad [g/cm ³]	1,054
Dureza Shore A	92
Tensión de ruptura [MPa]	24
Elongación de ruptura [%]	430
Resistencia al desgarre progresivo [kN/m]	56
Abrasión [mg]	150
Inflamabilidad (MVSS)	Se extingue

Ejemplo C3:

- 20 A 37,3 g de la dispersión de dióxido de silicio del Ejemplo B4 se agregaron 23,1 g de polioliol 2, 2,21 g de zeolita K-Ca-Na y 0,12 g de catalizador KX 324 (catalizador del tipo de carboxilato de potasio). Se mezcló en un mezclador de alta velocidad la mezcla obtenida por 1 minuto y entonces se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se agregaron 87,5 g de Lupranat® MM 103 (una variante de 4,4'-MDI modificada con uretonimina con un valor de NCO de 29,5%) y después de agitación por 1 minuto en un mezclador de alta velocidad se vertió en un molde abierto, se dejó reaccionar y se curó a 70 °C hasta dar una placa con las dimensiones 200 x 150 x 2 mm. Se atemperó a 80 °C por 2 horas el material obtenido, y se determinaron las propiedades mecánicas en los correspondientes cuerpos de muestra, los cuales habían sido extirpados de la parte media de la placa. En la tabla 3 se reproducen los

resultados.

Tabla 3:

Ejemplo	C3
Dureza Shore D	82
Tensión de ruptura [MPa]	64
Elongación de ruptura [%]	24
Módulo E [MPa]	2004

D Ejemplos de comparación

5 Ejemplo D1:

Se mezclaron 100 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 45 g de poliol 1. Se eliminó el agua bajo presión reducida con incremento gradual de temperatura de 30 °C a 75 °C, en lo cual durante el secado se obtuvo un producto gelatinoso.

10 Ejemplo D2:

Se mezclaron 100 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 270 g de poliol 1, con lo cual se obtuvo de inmediato un producto gelatinoso.

Ejemplo D3:

15 Se mezclaron 100 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 200/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 9,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 45 g de polieteramina 1. Se eliminó el agua bajo presión reducida con incremento gradual de temperatura de 30 °C a 75 °C, en lo cual durante el secado se obtuvo un producto gelatinoso.

20 Ejemplo D4:

Se mezclaron 100 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 300/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 9 nm, pH 10,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 120 g de poliol 1, con lo cual se obtuvo de inmediato un producto gelatinoso.

Ejemplo D5:

25 Se mezclaron 100 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 300/30% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 9 nm, pH 10,0, concentración de dióxido de silicio: 30 % en peso) con 120 g de poliol 3, con lo cual se obtuvo de inmediato un producto gelatinoso.

Ejemplo D6:

30 Se mezclaron 100 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 100/45% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 30 nm, pH 10,0, concentración de dióxido de silicio: 45 % en peso) con 180 g de poliol 1, con lo cual se obtuvo de inmediato un producto gelatinoso.

Ejemplo D7:

35 Se mezclaron 100 g de un sol acuoso de sílice obtenible comercialmente (Levasil® 100/45% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 30 nm, pH 10,0, concentración de dióxido de silicio: 45 % en peso) con 180 g de poliol 3, con lo cual se obtuvo de inmediato un producto gelatinoso.

Materiales de partida:

ES 2 637 037 T3

Tabla 4a: Polioles

Poliol	Estructura	Número OH
Poliol 1	GLY - PO	400
Poliol 2	TMP - EO	250
Poliol 3	TMP - PO	860
Poliol 4	MEG - EO	190
Poliol 5	TMP - EO	935
Poliol 6	GLY - PO	805
Poliol 7	GLY	1825

GLY = Glicerina, EO = Óxido de etileno, PO = Oxido de propileno,
MEG = Monoetilendlicol. TMP = Trimetilolpropano

Tabla 4b: Polieteraminas (todas a base de 100 % de óxido de propileno)

Polieteeramina	Funcionalidad	Peso molecular	Amina (total) meq/g
Polieteeramina 1	2	430	4,4
Polieteeramina 2	3	440	6,4

Tabla 4c: Isocianatos y aditivos

Nombre comercial	Fabricante
Lupranat M 20 S	BASF
Lupranat MM 103	BASF
Lupranat MI	BASF
Sovermol 805	Cognis
DOWEX MONOSPHERE 650 C (H)	Dow Corning
Pasta de zeolita K-Ca-Na	UOP
Dabco 33 LV	Air products
Catalizador KX 324	BASF
Dietiltoluoldiamina	Albermarle
Jeffamin XTJ-505	Huntsman
Lupranol 1000	BASF
Polieteeramina D 2000	BASF

5

Tabla 4d: Soles de sílice

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

Tabla 4e: Silanos

Sustancia	Fabricante	Fórmula
Metiltrimetoxisilano	Merck	$\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$
Aminopropiltriethoxisilano	Merck	$\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}$
3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano	Merck	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})\text{OC}_3\text{H}_6(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de dispersiones que tienen sílice, que contienen un polieterol o una polieteramina, que comprende las etapas, en la sucesión (i) a (iii),
- 5 (i) entrecruzamiento de un sol (K) acuoso de sílice con un promedio de tamaño de partícula de 1 a 150 nm con un contenido de sílice, calculado como SiO₂, de 1 a 60 % en peso con un valor de pH de 1 a 6 con por lo menos un polieterol (b1) y / o polieteramina (b2) a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno con un promedio de funcionalidad OH o amina de 2 a 6 y un promedio aritmético de peso molecular de 62 a 6000 g/mol,
- (ii) separación por lo menos parcial por destilación del agua,
- 10 (iii) entrecruzamiento de la dispersión con por lo menos un compuesto (S), que exhibe por lo menos un grupo sililo con por lo menos un grupo alcoxilo y por lo menos un sustituyente alquilo, cicloalquilo o arilo, en el que este sustituyente dado el caso puede exhibir grupos que son reactivos frente a un alcohol, una amina o un isocianato, en una cantidad de 0,1 a 20 mmol (S) por m² de superficie de (K),
- (iv) opcional ajuste del valor de pH de las dispersiones obtenidas que tienen sílice, a un valor de 7 a 12, mediante adición de un compuesto básico,
- 15 en la que la etapa (iv) puede ser ejecutada también entre las etapas (ii) y (iii).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usa un polieterol con un número OH de 100 a 1825.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se usa una polieteramina con un contenido total de amina de 0,3 a 15 meq/g.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el compuesto (S) exhibe un grupo sililo que tiene por lo menos un grupo alcoxilo
- $$(R^1-O)_n-Si,$$
- en el cual
- R¹ representa alquilo C₁ a C₂₀, y
- 25 n representa un número entero de 1 a 3.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** R¹ es alquilo C₁ a C₄ y n es 2 o 3.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el compuesto (S) exhibe un sustituyente no reactivo alquilo, cicloalquilo o arilo, que puede contener heteroátomos.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el compuesto (S) exhibe un sustituyente alquilo, cicloalquilo o arilo, el cual como grupos reactivos contiene un grupo amino primario, un grupo hidroxilo, grupo tiol o un grupo epoxi.