

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 187**

51 Int. Cl.:

B01F 17/00 (2006.01)
C01B 33/145 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C09D 7/62 (2008.01)
C09D 7/80 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2010 PCT/EP2010/066551**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011 WO11054774**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2010 E 10771465 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 2496340**

54 Título: **Dispersión de sílice**

30 Prioridad:

05.11.2009 EP 09175128
06.11.2009 US 258699 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2020

73 Titular/es:

NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

GREENWOOD, PETER HARRY JOHAN y
LAGNEMO, HANS

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

Observaciones:

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

ES 2 774 187 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

Dispersión de sílice

5 La presente invención se refiere a una dispersión que comprende partículas de sílice coloidal silanizada y al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo, un método de producción de dicha dispersión y el uso de los mismos para la provisión de un material polimérico. La invención también se refiere a un método para la producción de un material polimérico. La dispersión también se puede usar en aplicaciones de laca o de revestimiento.

10 Antecedentes de la invención

Los soles de sílice han encontrado una amplia utilidad en muchos campos, incluidos el llenado, la extensión, el espesamiento y el refuerzo de diversos materiales orgánicos tales como plásticos, resinas, caucho, aceites, etc.

El documento WO2006/128793 desvela un método para fabricar materiales poliméricos que contienen partículas de sílice en forma de polvos o pastas, método que comprende las etapas de:

- 15
- 1) diluir un sol de sílice estabilizado con álcali con agua y/o un disolvente orgánico soluble en agua;
 - 2) bombear un silano y/o un compuesto orgánico, seleccionado de entre polioles y ácidos dicarboxílicos en el sol agitado de la etapa 1;
 - 3) desionizar el sol de la etapa 2 poniéndolo en contacto con resinas de intercambio aniónico y catiónico; y
 - 4) secar el sol desionizado de la etapa 3 evaporando el agua.

20 El documento US2004/0147029 se refiere a una dispersión de dióxido de silicio que comprende una fase fluida externa que contiene monómeros, oligómeros y/o prepolímeros polimerizables que pueden convertirse en polímeros por reacción no radicalaria; y/o polímeros, y una fase dispersa que contiene dióxido de silicio amorfo. El documento US3699049 describe un método para preparar una composición de organosol de sílice en un alcohol polihídrico soluble en agua tal como glicerol. El documento WO2008/145585 describe un método para distribuir silicatos en composiciones de revestimiento, en donde se prepara un sol de sílice modificada con organosilano en un disolvente orgánico.

25 Sería deseable proporcionar una dispersión estable de sílice coloidal que permanezca estable durante el almacenamiento y el transporte, en particular en ausencia de un agente estabilizante separado, y que se pueda usar, por ejemplo, en aplicaciones que impliquen llenado, extensión, espesamiento y/o refuerzo de diversos materiales orgánicos, por ejemplo, plásticos, resinas o caucho.

30 La invención

La invención se refiere a un método para producir una dispersión que comprende

- 35
- a) mezclar una dispersión acuosa de partículas de sílice coloidal silanizada con al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo para proporcionar una dispersión acuosa de partículas de sílice coloidal silanizada y dicho al menos un compuesto orgánico compuesto, en donde el contenido de alcohol monofuncional en la dispersión es inferior al 10 % en peso, y en donde menos del 10 % en peso de dichas partículas de sílice coloidal se modifican mediante un alcohol monofuncional; y
 - b) retirar agua de la dispersión acuosa hasta que el agua restante en la dispersión esté por debajo de aproximadamente el 10 % en peso.

40 La retirada de agua puede realizarse mediante cualquier unidad de operación convencional, por ejemplo, un evaporador.

El término "alcohol monofuncional" es un alcohol que contiene solo un grupo hidroxilo por molécula, por ejemplo, metanol o etanol.

45 El contenido de alcohol monofuncional en la dispersión es inferior al 10 % en peso, más específicamente inferior al 5 % en peso, y en particular inferior al 1 % en peso.

Como consecuencia de ello, menos del 10 % en peso de las partículas de sílice coloidal se modifican con respecto al alcohol monofuncional. De acuerdo con una realización, menos del 5, menos del 1 o menos del 0,1 %, o incluso menos del 0,05 % en peso de las partículas de sílice se modifican mediante un alcohol monofuncional.

De acuerdo con una realización, las partículas de sílice coloidal pueden modificarse y pueden contener otros elementos tales como aluminio, nitrógeno, circonio, galio, titanio y/o boro, que pueden estar presentes en las partículas y/o en la fase continua. Los soles de sílice modificados con boro se describen, por ejemplo, en el documento US 2.630.410. El procedimiento de preparación de un sol de sílice modificado con aluminio se describe adicionalmente en, por ejemplo, "The Chemistry of Silica", de Iler, K. Ralph, páginas 407-409, John Wiley & Sons (1979) y en el documento US 5 368 833.

Las partículas de sílice coloidal pueden tener un área superficial específica de aproximadamente 20 a aproximadamente 1500, específicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 900, y más específicamente de aproximadamente 70 a aproximadamente 600, o de aproximadamente 120 a aproximadamente 600 m²/g, por ejemplo, de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 m²/g.

Las partículas de sílice coloidal pueden tener un diámetro medio de partícula que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 nm, por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 60, tal como de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 o de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 nm, tal como de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 nm.

Las partículas de sílice coloidal pueden tener una distribución de tamaño de partícula estrecha, es decir, una desviación estándar relativa baja del tamaño de partícula. La desviación estándar relativa de la distribución del tamaño de partícula es la relación entre la desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula y el tamaño medio de partícula en números. La desviación estándar relativa de la distribución del tamaño de partícula puede ser inferior a aproximadamente el 60 % en números, específicamente inferior a aproximadamente el 30 % en números, y más específicamente inferior a aproximadamente el 15 % en números.

Las partículas de sílice coloidal se pueden dispersar en un medio acuoso, específicamente en presencia de cationes estabilizantes tales como K⁺, Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, cationes orgánicos, aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias, o mezclas de las mismas para formar un sol de sílice acuoso. Sin embargo, también se pueden usar dispersiones que comprenden medios orgánicos, por ejemplo, acetona, específicamente en una cantidad de hasta aproximadamente el 20, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20, específicamente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10, y más específicamente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 5 por ciento en volumen del volumen de medio total. Sin embargo, en una realización específica se usan soles de sílice acuosos sin ningún medio adicional. Las partículas de sílice coloidal pueden estar cargadas negativamente. El contenido de sílice en el sol de sílice puede ser de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 80, específicamente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 70, y más específicamente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60, o de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 60, o de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 % en peso. Cuanto mayor es el contenido de sílice, más concentrada es la dispersión de sílice coloidal silanizada resultante. El pH del sol de sílice puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 13, específicamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, y más específicamente de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 11. Sin embargo, para los soles de sílice modificados con aluminio, el pH puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, específicamente de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 11.

El sol de sílice puede tener un valor S de aproximadamente 20 a aproximadamente 100, específicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 90, y más específicamente de aproximadamente 60 a aproximadamente 90.

Se ha descubierto que las dispersiones con un valor S dentro de estos intervalos pueden mejorar la estabilidad de la dispersión resultante. El valor S caracteriza el grado de agregación de partículas de sílice coloidal, es decir, el grado de formación de agregado o microgel. El valor S se ha medido y calculado de acuerdo con las fórmulas dadas en J. Phys. Chem 60 (1956), 955-957 de Iler, R.K. & Dalton, R.L.

El valor S depende del contenido de sílice, la viscosidad y la densidad de las partículas de sílice coloidal. Un valor S alto indica un bajo contenido de microgel. El valor S representa la cantidad de SiO₂ en porcentaje en peso presente en la fase dispersa de, por ejemplo, un sol de sílice. El grado de microgel puede controlarse durante el proceso de producción como se describe adicionalmente en, por ejemplo, el documento US 5368833.

Las partículas de sílice coloidal, también denominadas soles de sílice en el presente documento, pueden derivarse de, por ejemplo, sílice precipitada, microsílice (humo de sílice), sílice pirógena (sílice ahumada) o geles de sílice con suficiente pureza, y mezclas de los mismos; se pueden silanizar mediante el método descrito en el documento WO2004/035474. El sol de sílice también se puede obtener, normalmente, a partir de un vaso de agua como se desvela en, por ejemplo, El documento US5.368.833.

Las partículas de sílice coloidal se pueden modificar con cualquier compuesto de silano adecuado. Por ejemplo, tris-(trimetoxi)silano, octil trietoxisilano, metil trietoxisilano, metil trimetoxisilano; bis-(3-[trietoxisilil]propil)polisulfuro, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etil trimetoxisilano, gamma-metacriloxipropil trimetoxisilano, gamma-metacriloxipropil triisopropoxisilano, gamma-metacriloxipropil trietoxisilano, octiltrimetiloxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano,

3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, i-butiltrietoxisilano, trimetiletoxosilano, fenildimetiletoxosilano; silanos que contienen un grupo epoxi (epoxisilano), un grupo glicidoxi y/o glicidoxipropilo tal como gamma-glicidoxipropil trimetoxisilano, gamma-glicidoxipropil metildietoxisilano, (3-glicidoxipropil)trietoxisilano, (3-glicidoxipropil)hexiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrietoxisilano; silanos que contienen un grupo vinilo tal como vinil trietoxisilano, vinil trimetoxisilano, vinil tris-(2-metoxietoxi)silano, vinil metildietoxisilano, vinil triisopropoxisilano; hexametildisiloxano, cloruro de trimetilsililo, viniltriethoxisilano, hexametildisilazano y sus mezclas. De acuerdo con una realización, se pueden usar compuestos de silano con funcionalidad mercapto, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, HS(CH₂)₃, Si(OCH₃)₃, mercaptoisilano que posee al menos un grupo hidroxialcoxisililo y/o un grupo dialcoxisililo cíclico, gamma-mercaptopropil trimetoxisilano, gamma-mercaptopropil trietoxisilano, gamma-mercaptopropil trimetoxisilano.

De acuerdo con una realización, se pueden usar compuestos de silano con funcionalidad amido, por ejemplo, grupos (met)acrilamida; funcionalidad ureido, funcionalidad amino, funcionalidad éster y/o funcionalidad isocianato tal como tris-[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato. Los silanos con funcionalidad ureido adecuados incluyen β-ureidoetil-trimetoxisilano, β-ureidoetil-trietoxisilano, γ-ureidoetiltrimetoxisilano y/o γ-ureidopropil-trietoxisilano. Los compuestos de silano con funcionalidad ureido pueden tener la estructura B_(4-n)-Si-(A-N(H)-C(O)-NH₂)_n, en donde A es un grupo alquileo que contiene de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, B es un grupo hidroxilo o alcoxi que contiene de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 3, siempre que si n es 1 o 2, cada B puede ser igual o diferente.

De acuerdo con una realización, silano con funcionalidad amino puede ser, por ejemplo, aminometiltriethoxisilano, N-(β-aminoetil)aminometiltrimetoxisilano, aminometilmetildietoxisilano, N-(β-aminoetil)metiltriethoxisilano, γ-aminopropiltriethoxisilano, γ-aminopropilmetildietoxisilano, γ-aminoisobutiltrimetoxisilano, N-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano, y N-(β-aminoetil)-γ-aminopropilmetildietoxisilano. Ejemplos adicionales de las funcionalidades silano anteriores que se pueden usar incluyen las mencionadas en los documentos US 5.928.790 y US 4.927.749, incorporados por la presente como referencia.

Para preparar las partículas de sílice coloidal silanizada, los compuestos de silano y las partículas de sílice coloidal se pueden mezclar continuamente, por ejemplo, en una fase acuosa, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 95, tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 75, o de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 °C. Por ejemplo, el silano se añade lentamente a las partículas de sílice con agitación vigorosa a una temperatura por encima de aproximadamente 60 °C y a una velocidad controlada, que es adecuadamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moléculas de silano por nm² de área superficial de sílice coloidal (sobre las partículas de sílice coloidal) y hora. La adición de silano puede continuarse durante cualquier tiempo adecuado, dependiendo de la velocidad de adición, la cantidad de silano a añadir y el grado de sililación deseada. Sin embargo, la adición de silano puede continuar hasta aproximadamente 5 horas, o hasta aproximadamente 2 horas hasta que se haya añadido una cantidad adecuada de compuestos de silano. De acuerdo con una realización, se añade de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6, tal como de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moléculas de silano por nm² de área superficial de las partículas de sílice coloidal. La adición continua de silano a las partículas coloidales puede ser particularmente importante cuando se preparan dispersiones de sílice silanizada altamente concentradas que tienen un contenido de sílice de hasta aproximadamente el 80 % en peso.

De acuerdo con una realización, el silano se puede diluir antes de mezclarlo con las partículas de sílice coloidal, por ejemplo, con agua para formar una premezcla de silano y agua, adecuadamente en una relación en peso de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 8:1, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, o de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5. La solución de silano-agua resultante es sustancialmente transparente y estable y fácil de mezclar con las partículas de sílice coloidal.

De acuerdo con una realización, la relación en peso de silano respecto a sílice en la dispersión puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,5, específicamente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1, y más específicamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 o de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 1 o de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5.

Realizaciones adicionales adecuadas de silano, sílice coloidal y preparación de sílice silanizada se desvelan en el documento EP 1554221 B1.

De acuerdo con una realización, el compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo es un poliol.

De acuerdo con una realización, no se mezcla más compuesto orgánico que dicho poliol con la sílice. De acuerdo con una realización, no se añade o sustancialmente no se añade aldehído o cetona.

Por "poliol" se entiende un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo, compuesto que es al menos parcialmente miscible con o soluble en agua, por ejemplo, un diol, triol y tetrol que contiene 2, 3 y 4 grupos hidroxilo, respectivamente. Por "glicol" se entiende específicamente una sustancia orgánica que contiene dos grupos hidroxilo. Los polioles se pueden dividir en dos clases; aquellos que tienen un intervalo de peso molecular de 62-

- 1000 y una funcionalidad 3-8, que pueden usarse para fabricar espumas rígidas, sólidos rígidos y revestimientos rígidos y aquellos que tienen un intervalo de peso molecular de 1000-6500 y una funcionalidad 2-3, que pueden usarse para fabricar espumas y elastómeros flexibles. Las propiedades de rigidez/flexibilidad se pueden ajustar mezclando polioles de dichas dos clases según sea apropiado. Los polioles usados de acuerdo con la presente invención pueden ser, por ejemplo, de tipo poliéter, tipo poliéster o tipo acrílico.
- De acuerdo con una realización, dicho al menos un compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos hidroxilo, normalmente un polioliol, tiene un peso molecular que varía de aproximadamente 62 a aproximadamente 10.000 g/mol, específicamente de aproximadamente 62 a aproximadamente 4000 g/mol.
- De acuerdo con una realización, el peso molecular del compuesto orgánico varía de aproximadamente 62 a aproximadamente 500, por ejemplo, de aproximadamente 62 a aproximadamente 400 o de aproximadamente 62 a aproximadamente 200 g / mol. De acuerdo con una realización, el peso molecular del compuesto orgánico varía de aproximadamente 200 a aproximadamente 400.
- De acuerdo con una realización, el polioliol se selecciona de entre polietilenglicol, glicerol, polioliol de poliéter trifuncional, polioliol de poliéter basado en sacarosa o mezclas de los mismos.
- Los polioles de poliéter se pueden elegir de entre: polioles de politetrametilenglicol (PTMEG), que se preparan mediante polimerización catalizada por ácido de tetrahidrofurano (THF); polioles de polipropilenglicol, que pueden basarse únicamente en óxido de propileno, una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno o una mezcla de catalizadores de óxido de propileno, óxido de etileno y cianuro de metal doble (DMC); polioles modificados con polímeros; y polioles de poliéter terminados en amina.
- Los polioles de poliéster se pueden elegir de entre: adipatos de polibutanodiol; polioles de policaprolactona; y polioles de tereftalato de polietileno. Los polioles de poliéster pueden ser lineales o ramificados y la ramificación puede ser débil, moderada o extensa. Los polioles de poliéster pueden modificarse incorporando ácidos grasos saturados de bajo peso molecular en su estructura.
- Los polioles acrílicos se preparan por polimerización de monómeros que contienen hidroxilo tales como metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y propoxilato de alcohol alílico y copolímeros tales como metacrilato de metilo, estireno, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilonitrilo.
- Los polioles de poliéster y poliéter se caracterizan por su funcionalidad hidroxilo, que está relacionada con el número promedio de grupos hidroxilo por molécula de polioliol y generalmente se encuentra en el intervalo de aproximadamente 2 a casi 4. Los polioles acrílicos tienen funcionalidades que varían de 2 a 8. Polioles de tipo diol, que pueden usarse para preparar, por ejemplo, termoelastómeros basados en éster, son compuestos dihidroxilados acíclicos y alicíclicos. Los dioles ejemplares son aquellos con 2-15 átomos de carbono tales como etileno, propileno, tetrametileno, pentametileno, 2,2'-dimetil-trimetileno, hexametileno y decametilenglicoles, dihidroxiciclohexano, ciclohexano dimetanol, etc. Un grupo específico de dioles alifáticos son los que contienen 2-8 átomos de carbono. Los derivados de dioles que forman ésteres equivalentes también son útiles, por ejemplo, se puede usar óxido de etileno o carbonato de etileno en lugar de etilenglicol. También se pueden usar polioles de aceite de ricino, polioles de policarbonato y polioles de polibutadieno. Otros polioles adecuados se desvelan en, entre otros, los documentos US 5.840.781, US 2004/0147029 y US 4.269.945 y WO2006/128793.
- De acuerdo con una realización, el polioliol es sustancialmente miscible en agua.
- De acuerdo con una realización, la relación en peso de sílice respecto a compuesto orgánico, por ejemplo, polioliol, varía de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 4:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 2:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 2:5 a aproximadamente 2:3.
- La temperatura durante la evaporación varía adecuadamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, de aproximadamente 80 a aproximadamente 200 °C. La presión durante la evaporación varía adecuadamente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 mbares. La duración de la evaporación adecuadamente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas o hasta que el contenido de agua restante esté por debajo del 10 % en peso, por ejemplo, por debajo de aproximadamente el 5 % en peso o por debajo de aproximadamente el 3 % en peso o por debajo de aproximadamente el 1 % en peso.
- La invención también se refiere a una dispersión que comprende partículas de sílice coloidal silanizada y al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo, en donde menos del 10 % en peso de dichas partículas de sílice coloidal silanizada se modifican mediante un alcohol monofuncional, y en donde la dispersión contiene menos del 10 % en peso de alcohol monofuncional y por debajo de aproximadamente el 10 % en peso de agua.
- La presente invención también se refiere a una dispersión estable obtenible mediante el método. Las partículas de sílice coloidal y el compuesto orgánico pueden tener las características definidas en la parte del método de esta solicitud.

De acuerdo con una realización, en particular después de la retirada sustancial de agua, la relación en peso de sílice respecto a dicho compuesto orgánico en la dispersión varía de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 4:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 2:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 2:5 a aproximadamente 2:3.

- 5 De acuerdo con una realización, el contenido de agua de la dispersión está por debajo de aproximadamente el 5 % en peso, tal como por debajo de aproximadamente el 1 % en peso.

De acuerdo con una realización, la dispersión contiene menos del 5 % en peso o menos del 1 % en peso de alcohol monofuncional.

- 10 De acuerdo con una realización, la dispersión es estable. Por el término "dispersión estable" se entiende una dispersión que no gelifica ni precipita sustancialmente en un período de al menos aproximadamente 2 meses, específicamente al menos aproximadamente 4 meses, y más específicamente al menos aproximadamente 5 meses en almacenamiento normal a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 °C.

- 15 De acuerdo con una realización, la viscosidad de la dispersión aumenta menos de 10 veces, tal como menos de 5, o menos de 2 veces durante un período de 2 meses.

La estabilidad de la dispersión facilita el manejo y la aplicación de la misma en cualquier uso, ya que permite el almacenamiento y no necesita prepararse en el sitio inmediatamente antes del uso. La dispersión ya preparada puede, de este modo, usarse fácilmente directamente. La dispersión también es beneficiosa en el sentido de que no implica cantidades peligrosas de componentes tóxicos.

- 20 La dispersión puede contener además de partículas de sílice coloidal silanizada, al menos en cierta medida, partículas de sílice coloidal no silanizada dependiendo del tamaño de las partículas de sílice, la relación en peso de silano respecto a sílice, el tipo de compuesto de silano, las condiciones de reacción, etc. En una realización, al menos aproximadamente el 40 % en peso de las partículas de sílice coloidal están silanizadas (modificadas con silano), específicamente al menos aproximadamente el 65 % en peso, específicamente al menos aproximadamente el 90 % en peso, y más específicamente al menos aproximadamente el 99 % en peso. La dispersión preparada puede comprender además de silano en forma de grupos silano o derivados de silano unidos o enlazados a la superficie de las partículas de sílice también al menos en cierta medida compuestos de silano no unidos libremente dispersados. En una realización, al menos aproximadamente el 40 %, específicamente al menos aproximadamente el 60 %, más específicamente al menos aproximadamente el 75 %, más particularmente al menos aproximadamente el 90 %, e incluso más particularmente al menos aproximadamente el 95 % en peso de los compuestos de silano están unidos o enlazados a la superficie de las partículas de sílice.

- 30 Al menos aproximadamente el 1 % en número de los grupos superficiales de silanol sobre las partículas de sílice coloidal pueden ser capaces de unirse o enlazarse a grupos silano en los compuestos de silano, específicamente al menos aproximadamente el 5 %, específicamente al menos aproximadamente el 10 %, más específicamente al menos aproximadamente el 30 %, en particular al menos aproximadamente el 50 % se unen o se enlazan a un grupo silano.

- 35 De acuerdo con una realización, la dispersión consiste sustancialmente en dichas partículas de sílice coloidal silanizada y dicho compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos hidroxilo. Esta sílice coloidal silanizada y compuestos orgánicos pueden ser como se describe en el método para proporcionar la dispersión en el presente documento. Sin embargo, la dispersión que comprende dichas partículas de sílice y compuestos orgánicos también puede comprender componentes adicionales.

De acuerdo con una realización, la dispersión obtenida está sustancialmente libre de cualquier aldehído o cetona. De acuerdo con una realización, el contenido de aldehído y/o cetona es inferior a aproximadamente el 5 % en peso o inferior a aproximadamente el 1 % en peso basándose en el peso total de la dispersión.

- 45 De acuerdo con una realización, el contenido de sílice en la dispersión obtenida varía de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 80, específicamente de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 70, por ejemplo, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 70, y más específicamente de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 60 % en peso o de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 % en peso, o de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50 % en peso.

- 50 La presente invención también se refiere al uso de la dispersión obtenida como se describe en el presente documento para proporcionar una composición de laca o de revestimiento a base de disolvente que está esencialmente libre de cualquier contenido de agua, por ejemplo, menos del 10 % en peso, tal como menos del 5 % en peso o menos del 1 % en peso de agua basándose en el peso total de la composición de laca o de revestimiento a base de disolvente.

- 55 La presente invención también se refiere al uso de la dispersión para la polimerización por condensación. De acuerdo con una realización, la polimerización puede usarse para producir poliéster, alquidos, poliamidas,

poliuretanos, fenolformaldehído, ureaformaldehído, polímeros epoxídicos, polímeros de silicio.

La presente invención también se refiere a un método para producir un material polimérico, que comprende hacer reaccionar

- 5 a) la dispersión que comprende sílice coloidal silanizada y al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo con
- b) al menos un componente seleccionado de entre un isocianato, un ácido dicarboxílico, un epóxido, un siloxano o una diamina.

10 El isocianato es adecuadamente un monómero, oligómero o polímero que tiene dos o más grupos funcionales de isocianato tales como un diisocianato o un diisocianato de difenilmetano. La reacción se realiza adecuadamente en presencia de un catalizador. El compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo puede convertirse en polímeros por reacciones no radicalarias; en particular por reacciones no radicalarias que implican isocianatos, poliisocianatos, ácidos dicarboxílicos, diaminas o combinaciones de los mismos. Ejemplos de isocianatos, poliisocianatos, ácidos dicarboxílicos y diaminas adecuados se describen en, por ejemplo, el documento WO2006/128793.

15 La presente invención da como resultado un producto más homogéneo debido al hecho de que la sílice se dispersa de manera sustancialmente homogénea y no aparece en ninguna forma no homogénea, tal como en una forma precipitada. El producto obtenido tiene una matriz más homogénea que da como resultado una resistencia mecánica, durabilidad, etc., mejoradas.

20 De acuerdo con una realización, el material polimérico producido son polímeros a base de uretano tales como elastómeros termoplásticos a base de uretano y polímeros de poliuretano puro. El material polimérico también puede ser poliéster, incluyendo elastómeros termoplásticos a base de éster o alquídicos, que es un poliéster modificado mediante la adición de ácidos grasos. El material polimérico también puede ser una melamina, poliamida, incluyendo elastómeros termoplásticos a base de amida y polímeros de poliurea que contienen grupos uretano.

25 De acuerdo con una realización, el material polimérico es poliuretano, poliéster, resinas epoxídicas, polisiloxano o una poliamida o una mezcla de los mismos.

30 De acuerdo con otra realización más, la cantidad de partículas de sílice silanizada constituye de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 40, por ejemplo, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 20, por ejemplo, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 15 o, por ejemplo, de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 10 % en peso del material polimérico producido (es decir, contenido de sílice silanizada basándose en el peso del material polimérico).

De acuerdo con otra realización, los componentes adicionales del método pueden incluir, entre otros, extensores de cadena, agentes ramificadores, agentes de reticulación, catalizadores, agentes espumantes y agentes antiespumantes. Dichos componentes se desvelan, entre otros, en el documento US 5.840.781.

35 El material polimérico, por ejemplo, poliuretano, poliéster, resina epoxi, polisiloxano y/o poliamida, puede usarse para la producción de espumas flexibles y rígidas, fibras, revestimientos y elastómeros moldeados.

El método de producción de un polímero usando una dispersión que contiene polioliol puede usarse para la producción de diversos polímeros, tales como poliuretanos, termoelastómeros a base de uretano, termoelastómeros a base de éster y termoelastómeros a base de amida, cuyos conceptos básicos se describen en el documento WO2006/128793.

40 Los siguientes ejemplos ilustran cómo se puede realizar la invención descrita sin limitar el alcance de la misma.

Todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso, si no se indica lo contrario.

Ejemplos

Los soles de sílice usados en los ejemplos se muestran en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Designación del sol	Sol de sílice	Contenido de sílice (% en peso)	Modificación superficial	pH	Proveedor
A	Bindzil® 30/360	29	Silano	6-8	Eka Chemicals AB, Suecia
B	Bindzil® 30/360	30	Ninguna	8-11	Eka Chemicals AB, Suecia
C	Bindzil® 820DI	20	Ninguna	2-3	Eka Chemicals AB, Suecia
D	Bindzil CC301	50	Sí	2	Eka Chemicals AB, Suecia
E	Bindzil CC301	30	Sí	2	Eka Chemicals AB, Suecia

Los polioles usados en los ejemplos se muestran en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Poliol	Descripción breve	Proveedor
PEG 400	Polietilenglicol - peso molecular promedio 400	Akzo Nobel Surface Chemistry, Suecia
PEG 200	Polietilenglicol - peso molecular promedio 200	Fischer Scientific
Glicerina	Propano-1,2,3-triol	Fischer Scientific
Etilenglicol		
Dietilenglicol		Dow (a través de August Hedinger GmbH)
Dipropilenglicol		Dow (a través de August Hedinger GmbH)
Dowanol PM,	Éter metílico de propilenglicol	Dow (a través de August Hedinger GmbH)
Dowanol DPM,	Éter metílico de dipropilenglicol	Dow (a través de August Hedinger GmbH)
Dowanol TPM,	Éter metílico de tripropilenglicol	Dow (a través de agosto Hedinger GmbH)
Arcol 1108	Poliol de poliéter trifuncional	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania
Desmophen PU 21AP27	Poliol de poliéter a base de sacarosa	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania

5

Las dispersiones de los soles de sílice en la tabla 1 se prepararon de acuerdo con la siguiente descripción general, con cantidades y valores para cada ejemplo individual de acuerdo con la tabla 3 a continuación. Los respectivos soles de sílice se mezclaron con polioles de acuerdo con las especificaciones. En algunos de los ejemplos, el pH del sol de sílice se redujo por intercambio catiónico a pH 2 antes de mezclar al valor indicado.

10 La mezcla continuó durante un período de aproximadamente 1 minuto, después de lo cual la mezcla se sometió a evaporación a una presión reducida de normalmente 20-30 mbares, a la temperatura indicada, hasta que no se evaporó más agua. El contenido de agua fue como se indica en las tablas 4a y 4b basado en el peso total de la mezcla evaporada.

15 La viscosidad de las mezclas así evaporadas se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1200 usando una Copa de Viscosidad Ford # 5 en la fecha de preparación (tabla 3) y después del envejecimiento (tabla 5 que también contiene algunos datos de viscosidad inicial para algunas de las muestras). En la tabla 5, se realizaron dos mediciones de viscosidad para algunas muestras después del envejecimiento. Las fechas en que se realizaron las

ES 2 774 187 T3

mediciones de viscosidad están en el formato día-mes-año en la tabla 5. En las tablas 3 y 5, la viscosidad se mide en segundos usando la prueba de la Copa de Viscosidad Ford # 5 si no se indica lo contrario. Para algunas muestras, la viscosidad se proporcionó en mPas, medida por el viscosímetro Brookfield.

Tabla 3

No	Disolvente	Disolvente (g)	Sol de sílice	Sol de sílice (g)	SiO ₂ (% en peso) calculado después de la evaporación	Visc. (segundos) en Copa Ford 5
1	PEG 400	500	CC30, 80 C	500	21	210
2	PEG 400	1000	CC30,80 C	500	12-13	Muy viscosa pero vertible
3	PEG 400	700	CC30, pH2, 80 C	350	12-13	43
4	PEG 400	700	CC30, 40 C	350	12-13	131
5	PEG 400	700	30/360	350	13 (gelificaba antes de la evaporación)	Gel
6	PEG 400	700	30/360, pH2,80 C	350	13	Gel
7	PEG 400	700	CC30, pH2, 80 C	350	12-13	55
8	Glicerina	712	CC30, pH2, 80 C	356	12-13	66
9	Glicerina	700	CC30, 80 C	350	12-13	73
10	Glicerina	650	CC30, 80 C	650	22	103
11	Glicerina	400	CC30, 80 C	650	31	201
12	Glicerina	200	CC30, 80 C	650	46	1200
13	Glicerina	400	30/360, pH2, 80 C	650	32	235
14	Glicerina	200	30/360, pH2, 80 C	650	48	Gel
15	Glicerina	200	30/360, pH7, 80 C	650	45	Gel
16	Glicerina	400	30/360, pH 7, 80 C	650	32	557
17	Glicerina	400	820DI, 80 C	975	32	433
18	Glicerina	200	820DI, 80 C	975	47	Gel
19	PEG 400	500	CC30, 40 C	500	21	24
20	PEG 200	400	CC30, pH 2, 40 C	650	28	12

ES 2 774 187 T3

21	PEG 200	200	CC30, pH 2, 40 C	650	43	31
22	PEG 200	200	CC30, 40 C	650	44	41
23	Arcoll 1108	400	CC30, pH 2, 40 C	650	28	126
24	PEG 200	200	CC30, pH 2, 40 C	1300	53	1926
25	PEG 200	400	CC30, pH 2, 40 C	1300	45	59
26	PEG 200	400	CC30, pH 2, 60 C	1300	46	164
27	PEG 200	400	CC30, pH 2, 80 C	1300	49*	365
28	PEG200 (100 g) + B (300 g)		CC30, pH 2, 60 C	1300	37	22
29	Desmophen PU 21AP27	400	CC30, pH 2, 60 C	650		17
30	Desmophen PU 21AP27	600	CC30, pH 2, 80 C	650		448
31	Desmophen PU 21AP27	400**	CC30, pH 2, 80 C	650		358
32	Glicerina	800	CC30, pH 2, 80 C	1300		245
33	Dietilenglicol	800	CC30, pH 2, 80 C	1300		428 mPas
34	Etilenglicol	800	CC30, pH 2, 80 C	1300		61 mPas
35	Etilenglicol	400	CC30, pH 2, 80 C	1300		181 mPas
36	Dowanol TPM	800	CC30, pH 2, 50 C	1300		Emulsión blanca 35 s/1200 mPas
37	Dowanol DPM	800	CC30, pH 2, 50 C	1300		Emulsión blanca que será una solución transparente tras la adición de agua Viscosidad: 25 s
38	Dowanol PM	800	CC30, pH 2, 50 C	1300		8 s/31 mPas
39	Dipropilenglicol	400	CC30, pH 2, 50 C	650		27s/503 m Pas
40	Dipropilenglicol	400	30/360	650		Gel después de que se añadieran 200 g
41	Dowanol TPM	400	30/360	650		Gel después de que se añadieran 200 g
42	Dowanol DPM	400	30/360	650		Gel después de que se añadieran 200 g

ES 2 774 187 T3

43	Dowanol PM	400	30/360	650		Gel después de que se añadieran 200 g
44	Dipropilenglicol	400	820DI, 50 C	975		101 s/> 2000 mPas
45	PEG200	800	Bindzil CC301	1300		300 mPas
46	Etilenglicol	400	Bindzil CC301	1300		790 mPas

CC30: 29 % de SiO₂
 30/360: 30 % de SiO₂
 *: Parte de la sílice pasó al condensado
 Arcoll 1108 solo parcialmente miscible en agua
 B: Desmophen PU 21AP27
 **: adición de 20 g de etanol al poliol antes de mezclar con soles de sílice

Tabla 4a

No	SiO ₂ , % en peso por XRF	H ₂ O, % en peso (Karl Fisher)	Visc. en Copa Ford 5
25	41,2	5,0 %	92 s (muestra de 8 semanas)
26	43,8	2,0 %	228 s (muestra de 3 semanas)
26a	41,2	5,0 %	78 s
27	44,1	0,93 %	453 s (muestra de 3 semanas)
27a	41,2	5,0 %	86 s

a: Muestra diluida con agua DI y PEG 200 para tener el mismo contenido de agua y sílice que el No 25.

Tabla 4b

No	SiO ₂ , % en peso por XRF	H ₂ O, % en peso (Karl Fisher)
28	34,8	28,0 %
29	22,1	30,0 %
30	25,5	8,4 %
31	23,1	3,2 %
32	29,5	1,2 %
33	28,4	1,1 %
34	28,8	1,3 %
35	42,6	1,6 %

Tabla 5

No	Fecha de preparación de la muestra	Visc. (s) en Copa Ford 5 (envejecida) medida el 22-12-2008
1	11-04-2008	912
2	11-04-2008	10
3	11-04-2008	100
4	11-04-2008	gel
7	16-04-2008	muy viscosa pero vertible
8	16-04-2008	93
9	16-04-2008	95
10	16-04-2008	150
11	17-04-2008	282
12	17-04-2008	2556
13	17-04-2008	459
16	17-04-2008	Gel
17	18-04-2008	885
19	21-04-2008	15
20	16-05-2008	12
21	16-05-2008	31
22	16-05-2008	41
23	14-08-2008	126
24	15-08-2008	3208
25	15-08-2008	59
26	23-09-2008	241
27	23-09-2008	428
28	18-11-2008	19
29	18-11-2008	16
30	20-11-2008	418
31	20-11-2008	muy viscosa pero vertible
32	Visc. después de 78 días	242 s
33	Visc. después de 25 días	150 mPas

5 Como se puede ver en la tabla 5, la estabilidad en almacenamiento de las dispersiones de acuerdo con la invención es excelente, mientras que las dispersiones comparativas 5-6 y 13-18 (que comprenden partículas de sílice no silanizadas) se vuelven inestables y se gelifican, o se vuelven mucho más viscosas que las dispersiones a base de partículas de sílice silanizada preparadas en condiciones comparables, es decir, con cantidades iguales o similares de sílice, polioliol, temperatura de mezcla, etc.

Estabilidad al calor

Para evaluar la estabilidad a la temperatura y tener una indicación de si la sílice se dispersa libremente en el poliol o si reacciona con el poliol, además de ser lo suficientemente estable en el poliol para usarse a temperaturas relevantes para las resinas, por ejemplo, polimerización alquídica.

- 5 Aproximadamente 50 g (volumen aproximadamente 30 ml) de sol de sílice No 13 y No 33 se esterilizaron en autoclave en un autoclave de 50 ml a 220 °C durante 5 horas.

Después de la esterilización en autoclave:

El sol de sílice no silanizado No 13 polimerizó completamente a un material sólido duro.

- 10 El sol de sílice silanizado No 33, por otro lado, tenía baja viscosidad a alta temperatura y era líquido (aunque viscoso) a temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una dispersión que comprende
 - 5 a) mezclar una dispersión acuosa de partículas de sílice coloidal silanizada que tienen una relación en peso de silano respecto a sílice que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 con al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo para proporcionar una dispersión acuosa de partículas de sílice coloidal silanizada y dicho al menos un compuesto orgánico, en donde el contenido de alcohol monofuncional en la dispersión es inferior al 10 % en peso, y en donde menos del 10 % en peso de dichas partículas de sílice coloidal silanizada se modifican mediante un alcohol monofuncional;
 - 10 b) retirar agua de la dispersión acuosa formada hasta que el agua restante en la dispersión esté por debajo de aproximadamente el 10 % en peso.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho al menos un compuesto orgánico es un poliol.
- 15 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el poliol tiene un peso molecular de aproximadamente 62 a aproximadamente 400 g/mol.
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación en peso de sílice respecto a compuesto orgánico varía de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 4:1.
- 20 5. Una dispersión que comprende partículas de sílice coloidal silanizada que tienen una relación en peso de silano respecto a sílice que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5, y al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo, en donde se modifican menos del 10 % en peso de dichas partículas de sílice coloidal silanizada mediante un alcohol monofuncional, en donde el contenido de alcohol monofuncional de la dispersión es inferior al 10 % en peso, y en donde el contenido de agua en la dispersión está por debajo de aproximadamente el 10 % en peso.
- 25 6. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el contenido de agua en la dispersión está por debajo del 5 % en peso.
- 30 7. Una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en donde dicho al menos un compuesto orgánico es un poliol.
8. Una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde la relación en peso de sílice respecto a compuesto orgánico varía de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 4:1.
- 35 9. Una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde dicho al menos un poliol tiene un peso molecular de aproximadamente 62 a aproximadamente 400 g/mol.
- 40 10. Uso de la dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 para polimerización por condensación.
- 45 11. Uso de la dispersión de acuerdo con la reivindicación 10, para producir un polímero seleccionado de entre poliéster, alquidos, poliamidas, poliuretanos, fenolformaldehído, ureaformaldehído, polímeros epoxídicos, polímeros de silicio.

12. Uso de la dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 para composiciones de laca o de revestimiento.

5 13. Un método de producción de un material polimérico que comprende hacer reaccionar

a) la dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9; y

b) al menos un componente seleccionado de entre un isocianato, un ácido dicarboxílico, un epóxido, un siloxano o una diamina.

10 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el material polimérico es poliuretano, poliéster, resinas epoxídicas, polisiloxano o una poliamida.

15