

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG
(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2012 (19.07.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/095517 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08G 18/08 (2006.01) *C08G 18/40* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/050492
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
13. Januar 2012 (13.01.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 002 651.7
13. Januar 2011 (13.01.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** PERFORMANCE CHEMICALS HANDELS GMBH [DE/DE]; Steinbecker Straße 102 k, 21244 Buchholz (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** KLOCKEMANN, Werner [DE/DE]; Zuckerkamp 3, 21244 Buchholz (DE). HUNGER, Hans-Dieter [DE/DE]; Uhlandstr. 21, 16321 Bernau (DE).
- (74) **Anwalt:** GULDE HENGELHAUPT ZIEBIG & SCHNEIDER; Wallstraße 58/59, 10179 Berlin (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) **Title:** REACTIVE SOLS AND METHOD FOR PRODUCING THEM

(54) **Bezeichnung :** REAKTIVE SOLE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to reactive sols which contain a liquid phase and nanoscale particles carrying functional groups. The sol is characterized by containing at least one monomer and/or at least one oligomer having 2 to 15 repeating structural units which comprise at least two functional chemical groups, and at least one intercalating agent likewise having at least two reactive chemical groups, the intercalating agent being chosen such that its functional groups do not react with the functional groups of the monomer and/or oligomer. The invention also relates to a method for producing the reactive sols.

(57) **Zusammenfassung:** Diese Erfindung bezieht sich auf reaktive Sole, enthaltend eine flüssige Phase und nanoskalige Partikel mit funktionellen Gruppen. Das Sol ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Monomer und/oder mindestens ein Oligomer mit 2 bis 15 sich wiederholenden Struktureinheiten enthält, welche mindestens zwei funktionelle chemische Gruppe aufweisen sowie mindestens ein Interkalationsmittel ebenfalls mit mindestens zwei reaktionsfähigen chemischen Gruppe, wobei das Interkalationsmittel so ausgewählt ist, dass dessen funktionelle Gruppen nicht mit den funktionellen Gruppen des Monomers und/oder Oligomers reagieren. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der reaktiven Sole.



WO 2012/095517 A1

Reaktive Sole und Verfahren zu ihrer Herstellung

Diese Erfindung bezieht sich auf reaktive Sole und Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 16.

Das Sol ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Monomer und/oder mindestens ein Oligomer mit 2 bis 15 sich wiederholenden Struktureinheiten enthält, welche mindestens zwei funktionelle chemische Gruppen aufweisen sowie mindestens ein Interkalationsmittel ebenfalls mit mindestens zwei reaktionsfähigen chemischen Gruppen, wobei das Interkalationsmittel so ausgewählt ist, dass dessen funktionelle Gruppen nicht mit den funktionellen Gruppen des Monomers und/oder Oligomers reagieren.

Nach dem Stand der Technik bekannte Dispersionen in Wasser, in Lösungsmitteln oder Polyetheralkoholen zeichnen sich in der Regel durch Teilchengrößen von 100 nm bis weit über 1 µm aus. So ist die Herstellung von Mikroemulsionen mit Teilchen, die über mehrere funktionelle Gruppen verfügen, bekannt. Solche Mikroemulsionen mit Teilchen von ca. 5 bis 100 µm Durchmesser werden z. B. aus bifunktionellen primären, ggf. N- oder S-haltigen Alkoholen und Diisocyanaten in höhermolekularen, ausschließlich sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden, flüssigen Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten bei Temperaturen zwischen 60 und 80°C hergestellt. An Stelle der Alkohole können auch Verbindungen mit zwei primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt und auf diesem Wege dispergierte Polyharnstoffteilchen erhalten werden.

In US 2007/0238796 A1 ist die Herstellung stabiler Mikrodispersionspolyole beschrieben, wobei man die Polyole mit Polyisocyanat Polyadditionsprodukten dadurch erhält, dass eine oder mehrere Isocyanatkomponenten mit wenigstens einer eine Aminogruppe enthaltenden Verbindung, z. B. Aminen, Alkanolaminen oder Gemischen davon, sowie Polyetherpolyolen in Gegenwart von Harnstoff und Wasser umgesetzt werden. Der Harnstoff wirkt als Stabilisator für die Dispersion.

Da die Eigenschaften von polymeren Materialien nicht nur durch die Strukturbausteine der Makromoleküle bestimmt werden, sondern in einem hohen Maße durch Additive einschließlich reaktiver oder inerte Füllstoffe, wurde der Form und der Art dieser Füllstoffe große Aufmerksamkeit zuteil. So ist der Einsatz von Metalloxid-Nanopartikeln in Schaumstoffen in DE 10 2005 003 299 A1 beschrieben. Polyharnstoff-Dispersionspolyole können durch Depolymerisation von Poly(urethanharnstoffen), wie sie z. B. in Form von Polyurethan-Weichschaumstoffen vorliegen, erhalten werden (DE 10 2009 000604 A1). Durch Umsetzung der Poly(urethanharnstoffe) in einem oder mehreren Glykolen, ggf. unter Zusatz von Polyetheralkoholen, in Gegenwart von sekundären

aliphatischen Aminen oder Polyaminen werden in den Polyetheralkoholen dispergierte Polyharnstoffpartikel erhalten.

Um jedoch eine hohe Wirkung von organischen Partikel zu erzielen, sind diskrete, vollständig solvatisierte Teilchen erforderlich, die frei in einem als Interkalationsmittel wirkenden Solvationsmittel vorliegen und durch dieses voneinander segregiert sind, so dass keine Aggregation der diskreten Partikel erfolgen kann und diese durch das Solvationsmittel interkaliert sind.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, entsprechend reaktive Sole mit funktionalisierten interkalierten Partikeln bereitzustellen, die mittels eines einfachen Verfahrens herstellbar und die zu Endprodukten weiter verarbeitbar sind.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den Merkmalen der Ansprüche 1 und 16.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Demnach ist ein erfindungsgemäßes reaktives Sol, das eine flüssige Phase und nanoskalige Partikel mit funktionellen Gruppen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass

die Partikel ein Maximum der Größenverteilung von < 50nm aufweisen und ein Partikel mindestens ein Monomer und/oder mindestens ein Oligomer mit 2 bis 15 sich wiederholenden Struktureinheiten enthält,

wobei das Monomer und/oder das Oligomer ein Addukt E aus einer Verbindung A,

ausgewählt aus einer der Gruppen von Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, Diepoxyden und Phenole mit mindestens zwei A-Endgruppen und

einer Verbindung D,

ausgewählt aus einer der Gruppen von Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyaminen, Aldehyden oder von Gemischen aus diesen Verbindungen mit mindestens zwei D-Endgruppen, ist,

und die flüssige Phase eine als Interkalationsmittel wirkende Verbindung B, ausgewählt aus einer der Gruppen von Diolen, Triolen, Polyolen, Diaminen, Triaminen, Polyaminen, Aminoalkoholen, Dithiolen und Aldehyden mit mindestens zwei B-Endgruppen, enthält,

wobei die A-Endgruppen Carboxyl-, Epoxy-, Isocyanat-, Phenolgruppen, die B-Endgruppen Hydroxyl-, Amino-, Aldehydgruppen und die D-Endgruppen Hydroxyl-, Amino-, Aldehydgruppen sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines reaktiven Sols durch Umsetzungen von Reaktanden mittels Additions-, Kondensations- oder Substitutionsreaktionen, ist dadurch gekennzeichnet, dass

eine Verbindung A,

ausgewählt aus einer der Gruppen von Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, Diepoxyden und Phenole mit mindestens zwei A-Endgruppen und eine Verbindung B,

ausgewählt aus einer der Gruppen von Diolen, Triolen, Polyolen, Diaminen, Triaminen, Polyaminen, Aminoalkoholen und Aldehyden mit mindestens zwei B-Endgruppen im Äquivalent-Verhältnis 1:10 bis 10:1 zwischen 0° und 250°C,

zu Monomeren und/oder Oligomeren C von der Art eines Urethans, Urethanharnstoffs, Harnstoffes, Resols, Resits, einer Mannichbase oder eines Esters und

zu der als Überschuss verbleibenden Verbindung A mit den A-Endgruppen oder der Verbindung B mit den B-Endgruppen umgesetzt werden,

wobei die A-Endgruppen Carboxyl-, Epoxy-, Isocyanat-, Phenol-gruppen und

die B-Endgruppen Hydroxyl-, Amino-, Aldehyd sind,

und

gleichzeitig mit oder nach Reaktionsbeginn

eine Verbindung D, ausgewählt aus der Gruppe von Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyaminen, Aldehyden oder von Gemischen aus diesen Verbindungen mit den D-Endgruppen Hydroxyl-, Amino- oder Aldehyd-Gruppen

zwischen 25 und 200°C mit den Monomeren und/oder Oligomeren C

zu einem Addukt E aus der Verbindung A und der Verbindung D

unter Freisetzung der Verbindung B aus den Monomeren und/oder Oligomeren C mit mindestens zwei B-Endgruppen

umgesetzt wird.

Dabei wird das Verfahren in erfindungsgemäßen Ausgestaltungen ein-, zwei- oder mehrstufig durchgeführt.

Eine Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass das Monomer und/oder das Oligomer Prepolymere sind.

Eine Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass reaktive Sol 15-80 Gew.-% Monomer und/oder Oligomer (Addukt E) und 85-20 Gew.-% der als Interkalationsmittel wirkende Verbindung B enthält.

In einer weiteren Ausgestaltung ist das Monomer und/oder Oligomer (Addukt E) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus hydroxylgruppenfunktionellen (-OH), aminogruppenfunktionellen (primär, sekundär, tertiär) und carboxygruppenfunktionellen (-COOH) Monomeren und/oder Oligomeren.

In einer weiteren Ausgestaltung sind die hydroxylgruppenfunktionellen Monomere und/oder Oligomere ausgewählt aus Esteralkoholen, Resolen, Resiten, Polyhydroxyalkanoaten oder Oligo(ω -hydroxyalkyl)terephthalaten,

die aminogruppenfunktionellen Monomere oder Oligomere ausgewählt aus Oligoharnstoffen, Oligoesteramiden oder oligomeren Mannichbasen (β -Aminoketone),

die carboxygruppenfunktionellen Monomere oder Oligomere ausgewählt aus Oligoadipinaten, Oligosebacaten, Oligoazelainaten, Oligosuccinaten, Oligophthalaten, Oligoterephthalaten, Oligoisophthalaten, Oligomesityliten, Oligohydroxybutyraten, Oligohydroxyvaleraten, Oligohydroxypropionaten.

Eine Weiterbildung ist dadurch gekennzeichnet, dass die als Interkalationsmittel wirkende Verbindung B bis zu einer Konzentration von 80 Gew.-% an Monomeren und/oder Oligomeren (Addukt E) als ein Solvat mit diesen vorliegt.

In einer weiteren Ausgestaltung ist die als Interkalationsmittel wirkende Verbindung B ausgewählt aus Wasser, (mindestens 2 C)-Diolen, Triolen mit einer Molmasse von 62 bis 6000, Diaminen, Triaminen, Polyetheralkoholen, Polyesteralkoholen und/oder Poly(etheresteralkoholen), modifizierten nativen Ölen, Lactamen, Amiden, Thiolen.

Eine weitere Ausgestaltung sieht vor, dass mindestens ein organisches Lösungsmittel mit Heteroatomen enthalten ist, das zur Regulierung der Viskosität und/oder des Verlaufs bei Oberflächenbeschichtungen dient.

In einer weiteren Ausgestaltung ist mindestens ein OH-funktionelles oder NH₂-funktionelles Monomer und/oder Oligomer in einem Interkalationsmittel/-gemisch in Form eines oder mehrerer Diole und/oder Triole mit Molmassen zwischen 62 und 6000 enthalten.

In einer Weiterbildung der Erfindung ist das OH-funktionelle Monomere und/oder Oligomere ausgewählt aus Terephthalaten, Phthalaten, Hydroxyalkanoaten und/oder ω -Hydroxy-alkyl-adipinaten der Molmasse 254 bis 2000, Resolen mit Molmassen zwischen 200 und 10.000 oder Resiten mit Molmassen zwischen 1000 und 10.000.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das NH₂-funktionelle Monomere und/oder Oligomere ausgewählt ist aus aminogruppenhaltigen Oligoharnstoffen oder Mannichbasen mit Molmassen zwischen 200 und 10.000.

In einer weiteren Ausgestaltung ist ein NH₂-funktionelles Monomer und/oder Oligomer in einem Interkalationsmittel oder Interkalationsmittelgemisch in Form eines oder mehrerer Amine mit Molmassen zwischen 56 und 10.000 und/oder in ω -Amino-polyethern mit Molmassen zwischen 200 und 5000 enthalten.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung enthält das reaktive Sol Katalysatoren, Stabilisatoren, Flammschutzmittel, organische Füllstoffe, anorganische Füllstoffe, exfolierte Schichtsilikate sowie nanoskalige Metalloxide, Metallhydroxyde und/oder Metall(oxid-

hydroxide) der Erdalkalimetalle, der Erdmetalle, des Zinks, des Indiums, anderer seltener Erdmetalle oder deren Gemische.

Im reaktiven Sol liegt mindestens ein Mono- und/oder Oligomer als Nanopartikel mit einer Größe von 2 - 20 nm im Sol vor.

Bis zu 25 % des Oligomeren enthält in einer Weiterbildung ein oder mehrere Monomere.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Bildung weiterer und zusätzlicher Interkalationsmittel eine weitere Verbindung F mit mindestens zwei D-Endgruppen Hydroxyl-, Amino-, Phosphat- oder Carboxylgruppen hinzugefügt, wobei beim Einsatz von Oligo- oder Polyestern als Verbindung F ein Diol oder eine Dicarbonsäure,

bei Einsatz von Urethan- bzw. Urethanharnstoff-Monomere und/oder -Oligomere als Verbindung F ein oder mehrere Diole, organische Phosphate, Amine, Diamine, Polyamine, Triole und/oder Thiole,

bei Einsatz von Resolen oder Resiten als Verbindung F ein oder mehrere Diole und/oder Phenole,

bei Einsatz von Mannichbasen als Verbindung F ein oder mehrere Diole, Amine, Diamine, Polyamine und/oder Triole eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise erfolgt die Umsetzung in einem Extruder/Reaktionsextruder/ Mischerknetzer als Einschrittverfahren in einem temperierbaren Reaktor.

Das erfindungsgemäße reaktive Sol wird bei der Herstellung von polymeren Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Elastomeren, Vergussmassen oder Formstoffen und zur Herstellung von Beschichtungen, Formgedächtnispolymeren, Kompositen, Verbundmaterialien, Mehrschichtmaterial, Elementen medizinischer Geräte, Prothetik und Elementen von Rehaeräten verwendet.

Monomere und/oder Oligomere bilden in dem Interkalationsmittel so genannte funktionalisierte interkalierte organische Partikel. Bei den Partikeln handelt es sich um Teilchen, die zur Ausbildung zwischenmolekularer Bindungen und damit zu einer wie auch immer gearteten Weise der Zusammenlagerung fähig sind und die gegebenenfalls zumindest teilweise in Form von nanoskaligen Partikeln durch Laserlicht-Streuung nachgewiesen werden können. Als nanoskalige Partikel werden solche Partikel bezeichnet, die ein mit Laser-Lichtstreuung gemessenes Verteilungsmaximum von 1 bis 800 nm aufweisen.

Als organische, aggregationsfähige Partikel werden im Sinne der Erfindung Spezies verstanden, die fest, aber auch elastisch bis gelartig sein können, die eine Solvathülle ausbilden können und die im Interkalationsmittel solvatisiert vorliegen. Diese Spezies können mittels Laserlicht-Streuung nachgewiesen werden, aber sie können nicht generell

mittels Laserlicht-Streuung nachgewiesen werden, sondern können auf Grund des Messprinzips bei der Messung auch „unsichtbar“ bleiben. Diese Spezies schließen ebenfalls Monomere ein, die während eines der Herstellungsprozesse gebildet werden können.

Feste Partikel sind solche Teilchen, die bei Zimmertemperatur an sich fest und zumindest teilkristallin sind, d. h. eine Härte nach Mohs von 4 bis 10 aufweisen.

Unter elastischen Partikeln werden Formen verstanden, die bei Zimmertemperatur an sich gummielastisch und im Wesentlichen amorph sind, d. h. einen Glasübergang unterhalb Zimmertemperatur aufweisen.

Gelartige Partikel sind solche Teilchen, die bei Zimmertemperatur an sich gummielastisch und im wesentlichen amorph sind, d. h. einen Glasübergang unterhalb Zimmertemperatur aufweisen, auf Grund ihres niedrigen Molekulargewichts von 200 bis 5000 jedoch kein Elastomer sein können.

Unter „Solvatation“ wird die Anlagerung von Lösemittel-Molekülen an gelöste Teilchen verstanden. Die dabei entstehenden „Komplexe“ aus dem als Lösemittel fungierendem Interkalationsmittel und (solvatisierten) Teilchen heißen Solvate. Bei Wasser als Interkalationsmittel spricht man von Hydraten. Die Stabilität der Solvate ist abhängig von der Teilchengröße des gelösten Stoffes [je kleiner, desto besser solvatisiert].

„Sol“ ist die Bezeichnung für eine kolloidale Lösung, in der ein fester oder flüssiger Stoff in feinsten Verteilung in einem festen, flüssigen oder gasförmigen Medium dispergiert ist.

Als „Lösung“ werden Mischungen von niedermolekularen funktionellen Monomeren und/oder Oligomeren in einer Flüssigkeit bezeichnet, die homogene Gemische darstellen und in denen die funktionellen Gruppen und/oder die Gesamtmoleküle der Monomeren und/oder Oligomeren im Sinne der Lösungstheorie mit einer Hülle aus der Flüssigkeit umgeben sind.

Als „kolloidale Lösungen“ werden solche Mischungen bezeichnet, bei denen scheinbar eine Lösung vorliegt, aber mittels Tyndal-Effekt eine seitwärts gerichtete Lichtstreuung nachgewiesen werden kann.

Als „kolloidale Dispersionen“ werden solche Mischungen bezeichnet, bei denen die dispergierten Teilchen unterhalb 1 μm groß sind und eine Solvathülle aufweisen, eine Inhomogenität für das menschliche Auge nicht erkennbar ist und mittels Tyndal-Effekt eine seitwärts gerichtete Lichtstreuung nachgewiesen werden kann.

Als „nanoskalige Dispersionen“ werden solche Mischungen bezeichnet, bei denen die dispergierten Teilchen 1 bis 800 nm, vorzugsweise 1 bis 100 nm, groß sind, eine Solvathülle aufweisen können, eine Inhomogenität für das menschliche Auge nicht erkenn-

bar ist und mittels Tyndal-Effekt keine seitwärts gerichtete Lichtstreuung nachgewiesen werden kann.

Erfindungsgemäß können die reaktiven Sole mit funktionalisierten interkalierten Partikeln durch eine ein-, zwei- oder mehrstufige Synthese hergestellt werden. Dabei wird ein Monomer und/oder Oligomer unter Bildung eines Interkalationsmittels oder Interkalationsmittelgemisch hergestellt.

Als „reaktives Sol“ im Sinne der Erfindung werden solche Gemische bezeichnet, die aus mindestens einer Sorte funktionaler organischer, aggregationsfähiger Partikel bestehen, welche von Monomer und/oder Oligomer gebildet werden, und mindestens einer flüssigen Verbindung mit interkalierenden Eigenschaften, die ggf. eine Viskosität von 5 bis 20.000 mPas (25°C) aufweisen kann. Beide Spezies weisen mindestens zwei funktionale Endgruppen auf, wobei diese Gruppen jedoch nicht miteinander reagieren können.

Die Viskosität des Interkalationsmittels soll zwischen 5 mPas (25°C) und 10.000 mPas (25°C), vorzugsweise zwischen 15 mPas (25°C) und 4.000 mPas (25°C) liegen. Da die funktionalen organischen, aggregationsfähigen Partikel unterschiedliche Zustände aufweisen können, kann für diese keine allgemeine Viskosität bei Normalbedingungen angegeben werden. Erfindungsgemäß wird die Viskosität des Interkalationsmittels so auf die zu interkalierenden Verbindungen abgestimmt, dass das erfindungsgemäße Sol eine bevorzugte maximale Viskosität von 100.000 mPas (25°C) aufweist.

Die erfindungsgemäßen reaktiven Sole weisen einen Feststoffgehalt von ≥ 15 Gew.-% bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis zu 30 Gew. % auf. Unter Feststoffgehalt versteht man die Menge an Partikeln, die durch Entfernen der flüssigen Verbindung(en) (Interkalationsmittel und ggf. Zusätze) erhalten werden können.

Solche reaktiven Sole mit funktionalisierten interkalierten organischen Partikeln sind bisher nicht bekannt bzw. beschrieben worden.

In den als reaktives Sol bezeichneten Gemischen können die funktionalen Gruppen Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Thiolgruppen, Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, Nitrilgruppen, Ketogruppen, Aldehydgruppen oder Cyanatgruppen sein, d. h. im wesentlichen solche Gruppen, die mindestens ein Heteroatom enthalten. Dabei ist eine Voraussetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Sole mit funktionalisierten interkalierten Partikeln, dass die im Sol vorliegenden Partikel und das Interkalationsmittel solche Gruppen aufweisen, die miteinander keine chemische Reaktion eingehen, da ansonsten das Sol instabil werden kann.

Als funktionale Partikel basierend auf Monomer und/oder Oligomer in den erfindungsgemäßen Solen können nun Verbindungen mit freien oder verkappten Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Thiolgruppen, Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, Nitrilgruppen, Ke-

togruppen, Aldehydgruppen oder Cyanatgruppen eingesetzt werden oder sie werden in den Interkalationsmitteln gebildet.

Die Grundkörper (Monomer und Oligomer) der funktionalen Partikel können dabei aliphatischer oder aromatischer Natur sein. Diese Grundkörper können in Form von Monomeren oder in Form von Oligomeren mit zwischen den Monomeren eingefügten Gruppen sein, die sowohl reine Kohlenwasserstoffgruppen, z. B. Methylengruppen (-CH₂-), als auch auf Heteroatomen basierenden Gruppen sein können. Beispiele solcher Gruppen sind Ethergruppen (-O-), Estergruppen (-COO-), Urethangruppen (-NHCO-), Harnstoffgruppen (-NHCONH-), Mercaptogruppen (-S-), Ketogruppen (-C=O-) usw.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß reaktive Sole zur Verfügung gestellt, bei denen die funktionellen, chemisch reaktive Gruppen des mindestens einen Monomers und/oder des mindestens einen Oligomers ausgewählt sind aus der Gruppe -OH, -COOH, -SH, -NHR und/oder -NH₂, die funktionellen chemisch reaktiven Gruppen des mindestens einen Interkalationsmittels ausgewählt sind aus der Gruppe -OH, -NH₂, -SH, -NHR.

Die Zusammensetzung des reaktiven Sols aus den funktionalen Partikeln und dem/den Interkalationsmittel/n kann in weiten Grenzen variiert werden. Diese erfindungsgemäßen reaktiven Sole enthalten demzufolge 5-80 Gew.-% Monomer und/oder Oligomer als funktionale Partikel und 95-20 Gew.-% Interkalationsmittel.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen reaktiven Sole sind die funktionalen Partikel ausgewählt aus hydroxylgruppenfunktionellen Monomeren und Oligomeren, aminogruppenfunktionellen Monomeren und Oligomeren, thiofunktionellen Monomeren und Oligomeren oder carboxygruppenfunktionellen Monomeren und Oligomeren.

Als Monomere werden vorzugsweise solche Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen und in dem Interkalationsmittel teilweise oder konzentrationsabhängig unlöslich sind.

Die Monomeren und/oder Oligomeren werden bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus hydroxylgruppenfunktionellen (OH), aminogruppenfunktionellen (NH₂) und carboxygruppenfunktionellen (COOH) Monomeren oder Oligomeren ausgewählt.

Die hydroxylgruppenfunktionellen Monomere oder Oligomere können ausgewählt werden z.B. aus Esteralkoholen, Resolen, Resiten, Polyhydroxyalkanoaten oder Oligoterephthalaten bzw. Oligo(ω -hydroxy-alkyl)terephthalaten.

Die aminogruppenfunktionellen Monomere oder Oligomere können ausgewählt werden z. B. aus Oligoharnstoffen, Oligoesteramiden oder oligomeren Mannichbasen (β -Aminoketone).

Carboxygruppenfunktionelle Monomere oder Oligomere werden bevorzugt ausgewählt aus Oligoadipinaten, Oligosebacaten, Oligoazelainaten, Oligosuccinaten, Oligophthalaten, Oligoterephthalaten, Oligoisophthalaten, Oligomesityliten, Oligohydroxybutyraten, Oligohydroxyvaleraten und Oligohydroxypropionaten.

Erfindungsgemäß sind die im reaktiven Sol enthaltenen Interkalationsmittel solche Verbindungen, die eine Solvataion der Monomeren und Polymeren als funktionale Partikel zu einem Sol darzustellen erlauben. Die Interkalationsmittel sind in der Regel Verbindungen, die vorzugsweise bis zu einer Konzentration von 80 Gew.-% an Monomeren und/oder Oligomeren ein Solvat mit diesen bilden.

Sie werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, (mindestens 2 C)-Diolen, Triolen mit einer Molmasse von 92 bis 6000, Diaminen, Aminoalkoholen, alkoxylierten Di- oder Polyaminen, Triaminen, Polyetheralkoholen, Polyesteralkoholen und/oder Poly(ether-esteralkoholen), modifizierten nativen Ölen, Lactamen, Amiden und Thiolen. Die reaktiven Sole können neben dem Interkalationsmittel mindestens ein organisches Lösungsmittel mit Heteroatomen aufweisen, das zur Regulierung der Viskosität und des Verlaufs bei Oberflächenbeschichtungen dient.

(Mindestens 2-C)-Diole sind z.B. ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol, höheren Ethylenglykolen oder deren Gemischen, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, höhere Propylenglykole bis zu einer Molmasse von 4000, Copolyetheralkohole aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit Molmassen bis 5000, Polytetramethylenglykole der Molmasse 200 bis 6000, Butandiol-1,4 oder -1,3, Polycaprolactondiole der Molmasse 400 bis 8000, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol.

Triole mit einer Molmasse von 92 bis 6000 sind z.B. ausgewählt aus Glycerin, Octantriol-1,3,8, Hexantriol-1,3,6 oder ihren Homologen, Trimethylolpropan, Glycerin-Propylenoxid-Addukte der Molmasse 260 bis 4000, Glycerin-Propylenoxid-Ethylenoxid-Addukte der Molmasse 400 bis 8000, Trimethylolpropan-Propylenoxid-Addukte der Molmasse 260 bis 4000, Trimethylolpropan-Propylenoxid-Ethylenoxid-Addukte der Molmasse 400 bis 8000.

Diamine sind z.B. ausgewählt aus Ethylendiamin, Propylendiamin, Butan-1,4-diamin, Hexan-1,4-diamin, Piperazin, N-Methylpiperazin, N-(2-N-Methylaminoethyl)piperazin, N-Ethyl-cyclohexan-amin, Piperidin, Imidazolidin.

Triamine sind z.B. ausgewählt aus Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Dibutylentriamin, Hexahydrotriazin, 2,4,6-Triaminophenol.

Polyetheralkohole sind z. B. ausgewählt aus siehe oben unter Diol und Triol.

Polyesteralkohole sind z.B. ausgewählt aus Adipinsäure-Ethylenglykol-Kondensaten der Molmasse 400 bis 2000, Adipinsäure-Diethylenglykol-Kondensaten der Molmasse 400 bis 2000, Adipinsäure-Diethylenglykol-Hexandiol-Kondensaten der Molmasse 400 bis 2000, Adipinsäure-Neopentylglykol-Kondensaten der Molmasse 400 bis 2000, Adipinsäure-Neopentylglykol-Glycerin-Kondensaten der Molmasse 400 bis 1000, Adipinsäure-Neopentylglykol-Trimethylolpropan-Kondensaten der Molmasse 400 bis 1000, Adipinsäure-Neopentylglykol-Pentaerythrit-Kondensaten der Molmasse 400 bis 1000, Phthalsäure-Diethylenglykol-Kondensaten der Molmasse 260 bis 1000, Phthalsäure-Tetraethylenglykol-Kondensaten der Molmasse 300 bis 1000, Isophthalsäure-Diethylenglykol-Kondensaten der Molmasse 260 bis 1000, Terephthalsäure-Diethylenglykol-Kondensaten der Molmasse 260 bis 2000, Terephthalsäure-Diethylenglykol-Glycerin-Kondensaten der Molmasse 260 bis 2000, Terephthalsäure-Adipinsäure-Diethylenglykol-Glycerin-Kondensaten der Molmasse 260 bis 2000, Terephthalsäure-Adipinsäure-Ethylenglykol-Glycerin-Kondensaten der Molmasse 260 bis 2000, Terephthalsäure-Adipinsäure-Diethylenglykol-Octandiol-Kondensaten der Molmasse 260 bis 2000, Terephthalsäure-Adipinsäure-2-Ethyl-1,3-hexandiol-Glycerin-Kondensaten der Molmasse 260 bis 2000.

Poly(ether-esteralkoholen) sind z.B. ausgewählt aus Terephthalsäure-Diethylenglykol-Kondensaten der Molmasse 260 bis 2000, Terephthalsäure-Polyethylenglykol-Kondensaten der Molmasse 260 bis 3000, Terephthalsäure-Polypropylenglykol-Kondensaten der Molmasse 260 bis 3000.

Modifizierte native Öle sind z.B. ausgewählt aus epoxydiertem Sojaöl, epoxydiertem Ricinusöl, luftoxydiertem Rapsöl, luftoxydiertem Fischöl, sulfoniertem Rapsöl, sulfoniertem Kokosöl.

Lactame sind z. B. ausgewählt aus Caprolactam.

Amide sind z. B. ausgewählt aus Dimethylformamid, Diethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Diethylaminoethylphosphorsäurediethylester, Aminophosphorsäure-bis(2-hydroxyethyl)ester.

Thiole sind SH-Gruppen haltige, aliphatische oder aromatische Verbindungen einschließlich Bis-, Tris- oder Tetrakis-thiolalkylenester von Dicarbonsäuren.

Organische Lösungsmittel mit Heteroatomen sind z. B. ausgewählt aus Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Cyclohexanon, 3,5-Dialkylphenolxyethylenether, Alkoxyphenolen, Dibutyl-ether, Dioxan.

Bei höherer Anzahl von wiederkehrenden Struktureinheiten im Interkalationsmittel sinkt die solvatisierbare Menge weiter, so dass das erfindungsgemäße reaktive Sol z. B. als Solvat in Form eines Gemisches aus Sol, Lösung, kolloidaler Lösung, kolloidaler Disper-

sion und nanoskaliger Dispersion vorliegt. Diese unterschiedlichen Solvatations/Dispersionsverhältnisse sind ebenfalls Bestandteil eines erfindungsgemäßen reaktiven Sols.

Insbesondere sind erfindungsgemäße reaktive Sole solche, die mindestens ein OH-funktionelles oder NH₂-funktionelles Monomer oder Oligomer in einem Interkalationsmittel/-gemisch in Form eines oder mehrerer Diole und/oder Triole mit Molmassen zwischen 64 und 6000 enthalten. Dabei wird das OH-funktionelle Monomere oder Oligomere ausgewählt aus Terephthalaten, Phthalaten, Hydroxyalkanoaten und/oder ω -Hydroxyalkyladipinaten der Molmasse 254 bis 2000, Resolen mit Molmassen zwischen 200 und 10.000 oder Resiten mit Molmassen zwischen 1000 und 10.000. Das NH₂-funktionelle Monomere oder Oligomere wird ausgewählt aus aminogruppenhaltigen Oligoharnstoffen oder Mannichbasen mit Molmassen zwischen 200 und 10.000.

Eine spezielle Variante der erfindungsgemäßen reaktiven Sole sind solche, die ein NH₂-funktionelles Monomeres oder Oligomeres in einem Interkalationsmittel oder -gemisch in Form eines oder mehrerer Amine mit Molmassen zwischen 56 und 10.000 und/oder in ω -Amino-polyethern mit Molmassen zwischen 200 und 5000 enthalten.

Mit Hilfe dieser Additiven können die Eigenschaften der reaktiven Sole vorteilhafterweise weiter auf die speziell geforderten Eigenschaften eingestellt werden. Insbesondere nanoskalige anorganische Füllstoffe tragen dazu bei, dass bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen, z. B. unter 5 Gew.-%, ganz andere Eigenschaften erzielt werden können. So kann z. B. durch die Metalloxide die Leitfähigkeit oder durch Siliciumcarbid die Wärmeleitfähigkeit wesentlich erhöht werden. Weiterhin können exfolierte Graphite zur Erhöhung der Intumeszenzwirkung im Sinne des Flammenschutzes eingesetzt werden. Außerdem erlaubt der Einsatz von nanoskaligen Metalloxiden oder -hydroxiden bereits bei niedrigen Konzentrationen eine wesentliche Erhöhung der Flammfestigkeit.

Katalysatoren sind z.B. ausgewählt aus tertiären Aminen, metallorganischen Verbindungen, Aminoalkoholen, Lewis-Säuren, Lewis-Basen, Mineralsäuren, Alkali- oder Erdalkalihydroxiden oder -carboxylaten.

Stabilisatoren sind z.B. ausgewählt aus Alkylsulfonaten, Alkalisalzen von Alkylsulfonaten, epoxydierten Ölen, Silikonen, organischen Silikaten, Alkylsiliziumpolyetheralkoholen, Polyethersilanolen, Silazanen, Hexamethyldisilazan, Bis-aromatischen Carbodiimiden wie 3,5-Bis-(diisopropylphenyl)carbodiimid, Stilbenderivaten, Titandioxid, Thiazolen, Benzthiazolen, Alkylimidazolen, Alkylthiadiazolen, Bis-(Dialkylaminoalkyl)piperazinen.

Flammschutzmittel sind z. B. ausgewählt aus phosphororganischen Verbindungen wie Triphenylphosphat, Triphenylphosphit, Trikresylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2,3-dibromphenyl)phosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat, rotem Phosphor, Ammo-

niumpolyphosphaten, Ammoniumpolyphosphat II, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydrat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Antimontrioxid, Graphit, Blähgraphit, Blähton, nanoskaligem Montmorillonit, oberflächenmodifizierten Schichtsilikaten, Böhmit, Dekabrompiperphenyl, Octabrombiphenylether, Pentabrombiphenylether, Melamin, Melamincyanurat.

Organische Füllstoffe sind z. B. ausgewählt aus Cellulosefasern, mikrokristalliner Cellulose, Regeneratcellulosefasern, Lignin, Ligninsulfonate, Holzmehl, Holzfasern, Naturfasern wie Hanf, Sisal, Flachs o. ä., natürliche Öle, Silsesquioxane.

Anorganische Füllstoffe sind z. B. ausgewählt aus Talkum, Kreide, Bariumsulfat (Schwerspat), Gesteinsmehl, Porzellanmehl, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Glasfasern, Glasmehl, Blähglas, Graphit, Eisenoxide, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Kohlenstofffasern, Kohlenstoffnanofasern (carbon nano tubes), Silberpulver.

Exfolierte Schichtsilikate sind z. B. ausgewählt aus Montmorillonit, Laponit, Cloisite.

Nanoskalige Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metall(oxid-hydroxide) der Erdalkalimetalle, der Erdmetalle, des Zinks, des Indiums, anderer seltener Erdmetalle z.B. ausgewählt aus Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydroxid, Magnesiumhydroxid, Yttriumoxid, Indiumhydroxid, Zinkindiumhydroxid, Zinkindiumhydroxidoxid, dazu Eisenoxid, Eisenoxidhydroxid, Eisen-II-hydroxid.

Die erfindungsgemäßen Sole werden mittels einer Ein- oder Zwei-Stufen-Reaktion kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt. Bevorzugte Verfahren sind in den Beispielen näher beschrieben.

Die funktionalen Partikel sind dabei bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, in dem Interkalationsmittel oder -gemisch enthalten. Da diese funktionalen Partikel in Abhängigkeit von ihrer Struktur und Zusammensetzung unterschiedliche Solvatationsradien aufweisen können, ist die Messung mit den herkömmlichen Laserlicht-Streuungsgeräten problematisch und kann zu völlig irreführenden Ergebnissen führen. So wurden z. B. an solchen erfindungsgemäßen Solen Messungen mit der Laserlicht-Streuung mittels NANOFOXX durchgeführt, bei denen das solvatisierte Monomer eine Molekülgröße von 3,2 nm aufweist. Durch die Messung wurde ein Wert von 1,2 nm bestimmt (eigene Ergebnisse). Im Gegensatz dazu stehen Untersuchungen aus der Literatur, die für Kristalle z. B. aus Tris-(4,4'-diaminodiphenylmethan) und Natriumchlorid Molekülgrößen über 18 nm angeben (J. W. Swardstrom, L. A. Duvall, D. P. Miller, The Crystal and Molecular Structure of Tris-(4,4'-diaminodiphenylmethane)-Sodium Chloride, Acta Cryst. **B28**, 2510-2514 (1972)).

An einem weiteren erfindungsgemäßen Sol, dessen Oligomer eine Molmasse von 812 aufwies und dessen Moleküllänge auf der Basis seiner Struktur 14,1 nm betragen soll,

Die Herstellung der funktionalen Sole mit funktionalisierten Partikeln erfolgt erfindungsgemäß weiterhin dadurch, dass die als Ausgangsstoffe eingesetzten höhermolekularen Oligomere und/oder Polymere über die Herstellung eines Prepolymeren gewonnen werden, das durch Umsetzung von mindestens zwei Monomeren mit miteinander reaktionsfähigen chemischen Gruppen erhalten wird.

Ein Prepolymer wird z. B. aus mindestens einem Diol und/oder Polyetheralkohol und mindestens einem Di- und/oder Polyisocyanat hergestellt.

Diole sind z.B. ausgewählt aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol, höheren Ethylenglykolen oder deren Gemischen, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, höhere Propylenglykole bis zu einer Molmasse von 4000, Copolyetheralkohole aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit Molmassen bis 5000, Polytetramethylenglykole der Molmasse 200 bis 6000, Butandiol-1,4 oder -1,3, Polycaprolactondiole der Molmasse 400 bis 8000, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol.

Polyetheralkohol sind z.B. ausgewählt aus Glycerin-Propylenoxid-Addukte der Molmasse 260 bis 4000, Glycerin-Propylenoxid-Ethylenoxid-Addukte der Molmasse 400 bis 8000, Trimethylolpropan-Propylenoxid-Addukte der Molmasse 260 bis 4000, Trimethylolpropan-Propylenoxid-Ethylenoxid-Addukte der Molmasse 400 bis 8000.

Di- und/oder Polyisocyanat sind z.B. ausgewählt aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 2,4-Xylylendiisocyanat, 2,6-Xylylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-Biuret, trimeres Toluylendiisocyanat, polymeres 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

Diese Prepolymere werden mit Aminen im Sinne einer Amidierung der Carbaminsäureestergruppe (Substitutionsreaktion) umgesetzt. Diese Umsetzung ist eine bisher wenig untersuchte Reaktion, deren Geschwindigkeit von der Art des zur Amidierung eingesetzten Amins und seiner Basizität bestimmt wird.

Zur Amidierung der Carbaminsäureester werden Amine verwendet, die z. B. ausgewählt sind aus Di-n-butylamin, Di-n-hexylamin, N-Methyl-N-hexylamin, N-Methylbenzylamin, Diethylentriamin, Ethylendiamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Piperazin, N-ethyl-N'-ethyl-piperazin, Morpholin, Piperidin, Imidozolidin, Diethylamin.

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung werden die reaktiven Sole durch den gezielten Aufbau von funktionalen Partikeln im Interkalationsmittel gewonnen. Das erfolgt durch

- eine Synthese von Oligomeren mit Gruppen, die einer Umsetzung durch geeignete Reagenzien leicht zugänglich sind, und Struktureinheiten, die die Solvatisierung der funktionalen Partikel unterstützen und für die nachfolgende Verwendung zur Herstellung von Endprodukten gezielt deren Eigenschaften mitbestimmen und
- der auf die Umsetzung der geeigneten Gruppen gerichteten weiteren Umsetzung mit Reagenzien, die wiederum eine Mehrzahl von funktionellen Gruppen aufweisen, von denen ein Teil zur Substitution und ein weiterer Teil zu ihrer Funktionalisierung verwendet werden.

So können bei der Synthese bereits die Folgeschritte und die zu erzielenden Eigenschaften der funktionalen Partikel sowie der daraus herzustellenden Endprodukte vorgegeben und durch die Struktur der Bausteine berücksichtigt werden. Die Auswahl der eingesetzten Monomeren, Oligomeren und Interkalationsmittel erfolgt derart, dass

- die erzeugten funktionalen Partikel in den Interkalationsmitteln dauerhaft stabil solvatisiert sind,
- die erzeugten funktionalen Partikel eine sehr enge Teilchengrößenverteilung aufweisen,
- die funktionalen Partikel durch die Art der eingesetzten Verbindungen und deren Anzahl vorhergestimmte Eigenschaften der Endprodukte ergeben,
- die funktionalen Partikel durch die Art der eingesetzten Verbindungen eine vorherbestimmte Zahl von funktionellen Gruppen aufweisen und
- durch die Menge der eingesetzten spaltbaren Monomeren und/oder Oligomeren die Menge und die Größe der funktionalen Partikel im Sol eingestellt wird,
- durch die Menge der eingesetzten spaltbaren Monomeren und/oder Oligomeren die Stabilität des Sols durch die freigesetzten Monomeren und/oder Oligomeren hergestellt wird.

Die Reaktionsbedingungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können in weiten Grenzen in Abhängigkeit von der Art und Menge der Monomere und Oligomere, die die funktionalen Partikel bilden, und des Interkalationsmittels eingestellt werden. Typischerweise erfolgt die Herstellung des Sols bei Temperaturen zwischen 40°C und 250°C innerhalb von 10 Minuten bis 24 Stunden.

Vorzugsweise wird für die erste Stufe ein Temperaturbereich von 40 bis 250°C gewählt. Bei Verwendung von z. B. Mannichbasen liegt er z. B. zwischen 30 und 80°C, von urethangruppenhaltigen Produkten liegt dieser vorzugsweise im unteren Bereich von 40 bis 200°C, bei Verwendung von Resolen vorzugsweise im mittleren Bereich von 100 bis 220°C, und bei Oligoestern vorzugsweise im oberen Bereich von 180 bis 250°C, liegen.

Für die zweite, ggf. simultan auszuführende Stufe wird ein Temperaturbereich von vorzugsweise 60 bis 240°C gewählt. Dabei wird dieser auf die Natur und die Eigenschaften der umzusetzenden Bindungen eingestellt.

Beispielhaft für geeignete Monomer- bzw. Oligomerbausteine, die solvatisiert werden, seien folgende genannt:

- Esteralkohole, vorzugsweise Bis-(2-hydroxyethyl)terephthalsäureester, Bis-(2-hydroxyethyl-ethoxy)terephthalsäureester, Bis-(2-hydroxyethyl)phthalsäureester, Bis-(2-hydroxy-ethyl-ethoxy)phthalsäureester, Bis-(2-hydroxyethyl-ethoxy)isophthalsäureester und Bis-(2-hydroxyethyl-ethoxy)1,5-naphtylendicarbonsäureester,
- Esteramide, vorzugsweise Bis-(2-aminoethyl)terephthalsäurediamid, Bis-(2-aminoethyl)phthal-säurediamid, Bis-(2-aminopropyl-N-methyl-N-propyl)terephthalsäurediamid, Bis-(2-aminopropyl-N-methyl-N-propyl)phthalsäurediamid, Bis-(2-aminopropyl-N-methyl-N-propyl)isophthalsäurediamid, Bis-(2-aminoethyl)adipinsäurediamid, Bis-(2-aminopropyl-N-methyl-N-propyl)apidinsäurediamid, deren Oligomere mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Harnstoffe, vorzugsweise N,N'-Bis-(4-amino-diphenylmethyl)harnstoff, Bis-([4-amino-propyl-N-methyl-N-propylen-ureyl]diphenylmethyl)harnstoff, Bis-(4-amino-2-methyl-phenyl)harnstoff, Bis-(2-amino-4-methylphenyl)harnstoff, Bis-(4-amino-dicyclohexyl-methyl)harnstoff, Bis-([4-amino-propyl-N-methyl-N-propylen-ureyl]dicyclohexylmethyl)harnstoff, Bis-([4-amino-ethyl-N-ethylen-ureyl]diphenylmethyl)harnstoff, Bis-([4-amino-pro-yl-N-propylen-ureyl]diphenylmethyl)harnstoff, Bis-([4-amino-ethylen-ureyl]diphenyl-thyl)harnstoff, deren Oligomere mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Resole, vorzugsweise Bis-(4-hydroxymethyl-phenyl)methylen, deren Oligomere mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Resite, vorzugsweise Bis-(4-hydroxymethyl-phenyl)methylen, deren Oligomere mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Polyoxymethylene mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Bis-(2-hydroxyethyl)terephthalat und seine Oligomeren mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,

- Bis-(ω -hydroxy-ethoxy-ethyl)-terephthalat und seine Oligomeren mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Bis-(2-hydroxyethyl)adipinat und seine Oligomeren mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Bis-(ω -hydroxy-ethoxy-ethyl)adipinat und seine Oligomeren mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Bis-(4-hydroxybutyl)adipinat und seine Oligomeren mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Bis-(6-hydroxyhexyl)adipinat und seine Oligomeren mit bis zu zwölf wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- Bis-(2-ethyl-1-hydroxy-hexyl)terephthalat und seine Oligomeren mit bis zu vier wiederkehrenden Struktureinheiten oder deren Gemische,
- 1-Oxy-2-methylen-(N,N-bis-2-hydroxyethylamino)4-tert.-butyl-benzol.

Interkalationsmittel können z. B. sein:

- einfache chemische Verbindungen mit mindestens einem Sauerstoff- und/oder Stickstoffatom im Molekül, z. B. Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Di-n-butylether, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid,
- längerkettige Polyether- und/oder Polyester- und/oder Poly(etherester), z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole der Molmasse 200 bis 6000, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole der Molmasse 200 bis 3000, Poly(propylen-ethylen)copolyetheralkohole der Molmasse 400 bis 6000, Polypropylen-ethertriole auf Basis Glycerin oder Trimethylolpropan der Molmasse 200 bis 5000, Poly(propylen-ethylen)copolyethertriole der Molmasse 400 bis 8000, Polyetherester auf der Basis Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure usw. und Propylenoxid- bzw. Propylenoxid-Ethylenoxid-Copolymer-Blöcken, Bis-(1-hydroxy-2-ethyl-hexyloxy)adipinsäureester, Bis-(1-hydroxy-2-ethyl-hexyloxy)bernsteinsäureester,
- modifizierte native Öle, z. B. epoxydiertes Sojaöl, hydriertes und alkoxyliertes Ricinusöl, gespaltene und alkoxylierte Öle wie Rapsöl oder Sojaöl, oxidierte und alkoxylierte native Öle wie Rapsöl oder Sojaöl,
- Lactame wie Caprolactam.

So kann z.B. ein Polyester oder Polyestergemisch der Molmasse 40.000 bis 200.000 in einem Diol, einem Diolgemisch, einem Gemisch aus Diolen und Triolen, einem Mono- und/oder Oligoester, einem Gemisch aus Diolen und nativen Ölen, einem Gemisch aus

Diolen und modifizierten nativen Ölen und/oder einem Gemisch aus Diolen, Oligoestern und nativen Ölen ggf. unter Hinzufügung von metallorganischen Verbindungen und/oder Metallsalzen als Katalysatoren für die Umesterungsreaktion unter Erwärmen auf Temperaturen von 200 bis 270°C gezielt bei Einhaltung definierter Bedingungen zu einheitlichen Oligoestern der Molmasse 250 bis 2000 gespalten werden. Beispielsweise wird ein Polybutylenterephthalat der Molmasse 68.000 in einem Überschuss Diethylenglykol innerhalb von acht Stunden bei 230 bis 250°C unter Abdestillieren von Butan-1,4-diol zu einem im Wesentlichen aus Bis-(2-hydroxyethoxy-terephthalat) und dem überschüssigen Diethylenglykol als Interkalationsmittel bestehenden Sol umgesetzt.

Alternativ kann ein partiell kristalliner Oligoester hergestellt werden, indem durch Umsetzung eines stöchiometrischen Überschusses eines Diols und/oder Triols mit einer oder mehreren Dicarbonsäuren in diesem oder in einem Oligoester oder einem Hydroxyetherester ggf. in Gegenwart metallorganischer Verbindungen die Molmasse des Oligoesters auf maximal 2000 eingestellt wird. So kann z. B. ein Bis-(ω -hydroxylalkyl-adipinat) durch Umsetzung von Adipinsäure in einem Überschuss eines Alkylendiols, z. B. Butan-1,4-diol, in Gegenwart von Dibutylzinndiacetat innerhalb von 3 Stunden bei einer Temperatur von 170 bis 180°C als Sol hergestellt werden.

Diole sind z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol, höheren Ethylenglykolen oder deren Gemische.

Triole sind z. B. Glycerin, Octantriol-1,3,8, Hexantriol-1,3,6 oder ihren Homologen, Trimethylolpropan, Glycerin-Propylenoxid-Addukte der Molmasse 260 bis 800.

Dicarbonsäuren sind z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthylen-1,5-dicarbonsäure.

Oligoester sind z. B. einfache Kondensate aus einer der o. g. Dicarbonsäuren und einem der o. g. Diole mit 2 bis 8 wiederkehrenden Struktureinheiten mit Molmassen bis zu 1000.

Hydroxyetherester sind solche Oligoester, die unter Verwendung von niederen Homologen des Ethylenglykols oder Propylenglykols mit Molmassen bis 600 hergestellt wurden.

Metallorganische Verbindungen sind z. B. Verbindungen des Zinns wie Zinndioctoat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Bis-(tributylzinn)oxid, Titanterabutylat, Antimontributylat, Germaniumterabutylat.

Die Umsetzung kann vorzugsweise in einem beheizbaren Edelstahlreaktor, Extruder, Reaktionsextruder und Mischerknetter erfolgen. Bevorzugt kann die Umsetzung auch als Einschrittverfahren in einem temperierbaren Reaktor durchgeführt werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass erfindungsgemäß reaktive Sole umfassend organische solvatisierte, funktionalisierte, d. h. gegenüber anderen Verbindungen reaktive, Partikel in einem Interkalationsmittel bereitgestellt werden. Diese haben den großen Vorteil, dass einerseits das Entstehen von Aggregaten der Partikel vermieden wird, jedoch andererseits möglichst kleine Teilchen mit einer engen Verteilung als Sol gebildet werden.

Es werden Polymerlösungen als reaktive Sole zur Verfügung gestellt, die den Vorteil haben, dass damit Matrixpolymere bereitgestellt werden können, die ein breites Eigenschaftsspektrum besitzen können und deshalb vielfältig verwendbar sind. Bekanntermaßen steht die Wirkung von festen Additiven im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Teilchengröße, d. h. je kleiner die Teilchen desto größer ihre Wirkung auf das Eigenschaftsspektrum des Matrixpolymeren. Demzufolge besteht ein Bedarf an solchen, möglichst kleinen Teilchen in einer für die Materialherstellung geeigneten Form.

Somit können die reaktiven Sole je nach Bedarf zur Herstellung von polymeren Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Elastomeren, Vergussmassen oder Formstoffen Verwendung finden.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind z. B. bei der Herstellung von Schaumstoffen, zelligen Elastomeren, Beschichtungen, Formgedächtnispolymeren, Kompositen, Verbundmaterialien, Mehrschichtmaterial, Elementen medizinischer Geräte, Prothetik und Elementen von Rehageräten gegeben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Synthese des Vorprodukts (1. Stufe)

In einen 10 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 2,5 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Schuppenform) gegeben, auf 45°C erwärmt und aufgeschmolzen. Zu dem flüssigen Isocyanat werden langsam 5,5 kg Polypropylenglykol MG 1100 (z.B. Lupranol® 1100, Elastogran AG) unter Rühren zugegeben, so dass die Temperatur 55°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird anschließend bei 46°C noch ca. 1h gerührt. Es entsteht ein homogenes, zähfließendes, gelbliches Produkt mit dem Isocyanatgehalt 5,32 %.

Umsetzung des Vorproduktes (2. Stufe)

In einen 20 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 3,2 kg

Dipropylenglykol, 0,8 kg Diethylentriamin und 0,5 kg Di-n-butylamin eingewogen und dieses Gemisch unter Rühren auf 160°C erwärmt. Innerhalb von 40 Minuten werden 5,5 kg des oben hergestellten Vorprodukts zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei 180°C weitere 45 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, leicht fließend, braun-orange und klar. Das reaktive Sol enthält 31,4% Oligoharnstoffe mit Aminendgruppen. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 12nm und die Verteilung von 10 bis 14 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 410 mg KOH/g, eine Aminzahl von 92 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 720 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 119. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 80 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 126°C.

Beispiel 2

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird als kontinuierliches Verfahren mittels eines Reaktionsextruders durchgeführt.

Dabei erfolgt zunächst die Synthese des Vorproduktes unter gleichmäßiger Dosierung und Mischung des aufgeschmolzenen Diisocyanats und des Diols (molares Verhältnis 2 : 1) mit 5,0 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 11,0 kg Polypropylenglykol MG 1100 (z.B. Lupranol® 1100, Elastogran AG,) pro Stunde bei 45°C bis 70°C (Temperaturgradient) im vorderen Teil des Extruders.

Die Umsetzung des entstandenen Vorproduktes erfolgt direkt im Anschluß im zweiten Teil des Extruders (Heizzonen 4 bis 8) bei 180°C unter Dosierung des vorgemischten Solvolysgemisches (32 Teile Dipropylenglykol, 8 Teile Diethylentriamin und 5 Teile Di-n-butyl-amin).

Das Produkt ist homogen, fließfähig, braun-orange und klar. Das reaktive Sol enthält 31,4% Oligoharnstoffe. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 12 nm und die Verteilung von 10 bis 14 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 425 mg KOH/g, eine Aminzahl von 95 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 720 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 117,5. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 85 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 102°C.

Beispiel 3

Synthese des Vorprodukts

In einen 10 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 2,7 kg 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat auf 45°C erwärmt und in dieses langsam unter Rühren 5 kg PTMO 1000 (ca. 1,5 Stunden) gegeben, so dass die Temperatur 75°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird anschließend bei 60°C ca. 1h gerührt. Es entsteht ein homogenes, zähfließendes, gelbliches Produkt mit einem Isocyanatgehalt von 5,5 %.

Umsetzung des Vorproduktes

5,5 kg dieses Vorproduktes werden über eine Bodenablassleitung direkt in einen 20 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher mit einem auf 120°C erwärmten Gemisch von 3,2 kg Dipropylenglykol, 0,9 kg Dipropylentriamin und 0,5 kg Di-n-butylamin gegeben und nach vollständiger Zugabe dieses Gemisch unter Rühren auf 180°C erwärmt. Bei 180°C wird 30 Minuten weiter gerührt, danach wird das Reaktionsgemisch mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, fließend und klar. Das reaktive Sol enthält 19,2 % aminfunktionelle Oligoharnstoffe. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Zetasizer (Malvern) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 11 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 340 mg KOH/g, eine Aminzahl von 92 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 400 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 101. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 70 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 96°C.

Beispiel 4

Synthese des Vorprodukts

In einen 10 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 5 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Schuppenform) gegeben, auf 45°C erwärmt und aufgeschmolzen. Zu dem flüssigen Isocyanat werden langsam 4,5 kg Polypropylenglykol MG 450 (z.B. Lupranol® 1200, BASF SE) unter Rühren zugegeben, so dass die Temperatur 55°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird anschließend bei 46°C noch ca. 1h gerührt. Es entsteht ein homogenes, zähfließendes, gelbliches Produkt mit dem Isocyanatgehalt 6,8 %.

Umsetzung des Vorproduktes

In einen 20 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 2,1 kg Dipropylenglykol, 1,5 kg Diethylentriamin und 0,4 kg Di-n-butylamin und 1kg Butandiol 1,4 eingewogen und dieses Gemisch unter Rühren auf 160°C erwärmt. Innerhalb von 40 Minuten werden 5 kg des oben hergestellten Vorprodukts zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei 180°C weitere 45 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, leicht fließend, gelb und klar. Das reaktive Sol enthält ca. 50% Oligoharnstoffe mit Aminendgruppen. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Zetasizer (Malvern) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 3,5 nm und die Verteilung von 2 bis 6 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 568 mg KOH/g, eine Aminzahl von 187 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 909 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 133. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 82 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 132°C.

Beispiel 5

Synthese des Vorprodukts

In einen 10 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 3,0 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Schuppenform) auf 45°C erwärmt und dabei aufgeschmol-

zen und dieses langsam unter Rühren mit 3,9 kg PolyTHF 650 S vermischt, so dass die Reaktionstemperatur 60°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird anschließend bei 55°C ca. 1h gerührt. Es entsteht ein homogenes, zähfließendes, gelbliches, leicht trübes Produkt mit einem Isocyanatgehalt von 7,0 %.

Umsetzung des Vorproduktes

In einen 20 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 2,0 kg Dipropylenglykol, 1,2 kg Diethylenglykol, 0,9 kg Bis-N,N-(2-aminopropyl)methylamin und 0,5 kg Di-n-butylamin eingewogen und dieses Gemisch unter Rühren auf 160°C erwärmt. Innerhalb von 60 Minuten werden 5,5 kg des oben hergestellten Vorproduktes zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei 180°C weitere 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, fließend und bei 35°C klar. Das reaktive Sol enthält 24,2% aminfunktionelle Oligoharnstoffe. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Zetasizer (Malvern) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 5,8 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 422 mg KOH/g, eine Aminzahl von 127 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 590 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 128. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 85 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 122°C.

Beispiel 6

Synthese des Vorprodukts

In einen 20 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 5 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Schuppenform) gegeben, auf 45°C erwärmt und aufgeschmolzen. Zu dem flüssigen Isocyanat werden langsam 6,5 kg PolyTHF 650S (MG 650) unter Rühren zugegeben, so dass die Temperatur 55°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird anschließend bei 46°C noch ca. 1h gerührt. Es entsteht ein homogenes, zähfließendes, gelbliches Produkt mit dem Isocyanatgehalt 7 %.

Umsetzung des Vorproduktes

In einen 20 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 3,8 kg Dipropylenglykol, 0,7 kg Diethylentriamin und 1,2 kg Polypropylentriol MG 3100 (Lupranol® 2032, BASF SE) eingewogen und dieses Gemisch unter Rühren auf 160°C erwärmt. Innerhalb von 40 Minuten werden 4,3 kg des oben hergestellten Vorprodukts zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei 180°C weitere 45 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, leicht fließend, gelb und klar. Das reaktive Sol enthält 31,4% Oligoharnstoffe mit Aminendgruppen. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Zetasizer (Malvern) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 5,4nm und die Verteilung von 4 bis 8 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 416 mg KOH/g, eine Aminzahl von 74 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 1690 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 114. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 90 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 132°C.

Beispiel 7

Synthese des Vorprodukts

In einen 20 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 5 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Schuppenform) gegeben, auf 45°C erwärmt und aufgeschmolzen. Zu dem flüssigen Isocyanat werden langsam 6,5 kg PolyTHF 650S (MG 650) unter Rühren zugegeben, so dass die Temperatur 55°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird anschließend bei 46°C noch ca. 1h gerührt. Es entsteht ein homogenes, zähfließendes, gelbliches Produkt mit dem Isocyanatgehalt 7 %.

Umsetzung des Vorproduktes

In einen 20 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 3,7 kg Dipropylenglykol, 1 kg Diethylentriamin 0,4 kg Dibutylamin und 0,9 kg Polypropylenglykol MG 3100 (z.B. Lupranol 2032, Elastogran AG) eingewogen und dieses Gemisch unter Rühren auf 160°C erwärmt. Innerhalb von 40 Minuten werden 4 kg des oben hergestell-

ten Vorprodukts zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei 180°C weitere 45 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, leicht fließend, gelb und klar. Das reaktive Sol enthält ca. 27% Oligoharnstoffe mit Aminendgruppen. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Zetasizer (Malvern) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 25nm und die Verteilung von 14 bis 35nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 445 mg KOH/g, eine Aminzahl von 115 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 1090 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 130,7. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 88 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 129°C.

Beispiel 8

Synthese eines reaktiven Sols, das aminofunktionelle und biofunktionelle Mono- und Oligoharnstoffe aus 4,4'-MDI und N-Aminoethylpiperazin (NAEP) und Diethyltriämin (DETA) enthält, in einem Edelstahlreaktor (Zweistufenverfahren).

Synthese des Vorprodukts

In einen 10 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 2,5 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Schuppenform) gegeben, auf 45°C erwärmt und aufgeschmolzen. Zu dem flüssigen Isocyanat werden langsam 5,5 kg Polypropylenglykol MG 1100 (z.B. Lupranol® 1100, Elastogran AG) unter Rühren zugegeben, so dass die Temperatur 55°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird anschließend bei 46°C noch ca. 1h gerührt. Es entsteht ein homogenes, zähfließendes, gelbliches Produkt mit dem Isocyanatgehalt 5,32 %.

Umsetzung des Vorproduktes

In einen 20 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 4,14 kg Dipropylenglykol, 0,37 kg Diethyltriämin und 0,67 kg N-Aminoethylpiperazin (NAEP) eingewogen und dieses Gemisch unter Rühren auf 160°C erwärmt. Innerhalb von 40 Minuten werden 4,82 kg des oben hergestellten Vorprodukts zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei 180°C weitere 45 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, leicht fließend, braun-

orange und klar. Das reaktive Sol enthält ca. 24% Oligoharnstoffe mit Aminendgruppen. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Zetasizer (Malvern) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 5,2nm und die Verteilung von 3 bis 8 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 434 mg KOH/g, eine Aminzahl von 102 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 1860 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 125. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 83 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 121°C.

Das reaktive Sol besitzt biozide Wirkung gegen Algen, Daphnien und Bakterien. Es kann zur Herstellung von Beschichtungen mit biozider Wirkung eingesetzt werden. In Wasserbecken von 16 – 22°C und 1 % Blaualgenkultur wurde nach 6 Monaten kein Bewuchs festgestellt; die Beschichtung war unverändert glatt.

Beispiel 9

Einstufenverfahren

In einen 20 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 1.5 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Schuppenform) gegeben, auf 45°C erwärmt und aufgeschmolzen. Zu dem flüssigen Isocyanat wird ein Gemisch aus 3,44 kg Polypropylenglykol MG 1100 (Lupranol® 1100, BASF SE), 4,3 kg DPG und 0,7 kg DETA unter Rühren zugegeben.

Gleichzeitig wird das Gemisch unter Rühren auf 180°C erwärmt und bei dieser Temperatur 30 Minuten gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, leicht fließend, gelblich und optisch klar. Das reaktive Sol enthält ca. 22,6 % Oligoharnstoffe mit Aminendgruppen. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 12 nm und die Verteilung von 8 bis 15 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 457 mg KOH/g, eine Aminzahl von 78 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 851 mPas (25°C) auf.

Das reaktive Sol kann zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt werden. Das reaktive Sol wird dazu mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 128. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 87 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 132°C.

Das reaktive Sol besitzt biozide Wirkung gegen Algen, Daphnien und Bakterien. Es kann zur Herstellung von Beschichtungen mit biozider Wirkung eingesetzt werden. In Wasserbecken von 16 – 22°C und 1 % Blaualgenkultur wurde nach 8 Monaten kein Bewuchs festgestellt; die Beschichtung war unverändert glatt.

Beispiel 10

In einen 100 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Propellerrührer, Destillationskolonne mit Wärmetauscher, Stickstoffeinleitung vom Boden des Reaktors, vier Thermosensoren, Zuführung für Flüssigkeiten über eine Dosierpumpe und Einfüllstutzen zur Einfüllung von Feststoffen, der mit Thermalöl über ein externes Heizaggregat beheizt wird, werden 44 kg Diethylenglykol gegeben und auf 150°C erwärmt. Zu dem Diol werden während der Aufheizphase 25 g Dibutylzinndiacetat gegeben. Sobald die Temperatur von 150°C erreicht ist, werden über den Einfüllstutzen innerhalb von 30 Minuten 38,8 kg Terephthalsäuredimethylester (DMT) gegeben. Die Temperatur wird unter Rühren langsam auf 230°C gesteigert, der Stickstoffstrom auf 5 l/min eingestellt und damit Methanol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Sobald die Methanolmenge ca. 600 g erreicht hat, wird der Stickstoffstrom auf 10 l/min erhöht und bei 230°C so lange weiter gerührt, bis noch ca. 30 ml Methanol aufgefangen werden. Danach wird während der Abkühlphase noch so lange Stickstoff mit 10 l/min durchgeleitet, bis die Temperatur 120°C erreicht hat. Danach wird über den Bodenablass abgelassen. Man erhält auf diese Weise ein reaktives Sol mit einer Hydroxylzahl von 285 mg KOH/g und einer Viskosität von 28700 mPas (25°C). Bei Partikelgrößen-Untersuchung mittels Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) wurden funktionale Partikel mit einem Maximum bei 15 nm und einer Verteilung zwischen 12 und 18 nm gefunden.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einem Gießharz (Sealant) in Form einer Platte von 4 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 2 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,05 % Dibutylzinndiacetat zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 66. Es wird eine sehr harte

Platte erhalten mit einer Shore-D-Härte von 78 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 92°C.

Beispiel 11

Aus 20 kg o-Kresol und 23 l 30%iger Formaldehydlösung werden in Gegenwart von 200 g konzentrierter Salzsäure 25 kg eines niedermolekularen Resols hergestellt. Von dem Wasser werden ca. 12 kg abdestilliert.

In einen 100 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Propellerrührer, Destillationskolonne mit Wärmetauscher, Stickstoffeinleitung vom Boden des Reaktors, vier Thermosensoren, Zuführung für Flüssigkeiten über eine Dosierpumpe und Einfüllstutzen zur Einfüllung von Feststoffen, der mit Thermalöl über ein externes Heizaggregat beheizt wird, werden 59 kg Polypropylenglykol MG 400 gegeben und unter Rühren auf 85°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird das vorher hergestellte Konzentrat langsam derart zugegeben, dass die Temperatur nicht unter 80°C sinkt. Sobald die Resollösung vollständig zugegeben worden ist, wird unter Rühren die Temperatur langsam auf 110°C gesteigert. Sobald die Destillation des Wassers einsetzt, wird ein Stickstoffstrom von 7,5 l/min durchgeleitet und das Wasser weiter abdestilliert. Wenn die Destillatmenge geringer wird, wird die Temperatur langsam bis auf 125°C erhöht. Sobald 4 l Wasser aufgefangen sind, wird der Stickstoffstrom auf 12 l/min und weiter bis auf 20 l/min erhöht. Wird kein Destillat mehr aufgefangen, wird die Heizung auf Kühlung umgestellt. Bei 65°C wird das Produkt in Behälter abgelassen.

Man erhält ein reaktives Sol mit einer Hydroxylzahl von 195 mg KOH/g und einer Viskosität von 8450 mPas (25°C). Bei Partikelgrößen-Untersuchung mittels Nanophox® (Sympatec GmbH, PCCS) wurden funktionale Partikel mit einem Maximum bei 10 nm gefunden.

Das reaktive Sol wird mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einem Gießharz (Sealant) in Form einer Platte von 4 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 2 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Dibutylzinndiacetat zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 45. Es wird eine sehr harte Platte erhalten mit einer Shore-D-Härte von 81 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 102°C.

Beispiel 12

Synthese des Vorprodukts

In einen 10 l doppelwandigen Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 2,5 kg 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Schuppenform) gegeben, auf 45°C erwärmt und aufgeschmolzen. Zu dem flüssigen Isocyanat werden langsam 5,5 kg Polypropylenglykol MG 1100 (z.B. Lupranol® 1100, Elastogran AG) unter Rühren zugegeben, so dass die Temperatur 55°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird anschließend bei 46°C noch ca. 1h gerührt. Es entsteht ein homogenes, zähfließendes, gelbliches Produkt mit dem Isocyanatgehalt 5,32 %.

Umsetzung des Vorproduktes

In einen 20 l Edelstahlreaktor mit Rührer, Beheizung mit Thermalöl, Dosierungen für Flüssigkeiten und Feststoffe, Stickstoffeinleitung und Wärmetauscher werden 3,95 kg Dipropylenglykol, 0,83 kg Diethyltriämin und 0,64 kg Tricyclo-Diamin-decan-diamin (TCD) eingewogen und dieses Gemisch unter Rühren auf 160°C erwärmt. Innerhalb von 20 Minuten werden 4,58 kg des oben hergestellten Vorproduktes zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei 180°C weitere 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mittels eines Bodenventils abgelassen. Es ist homogen, leicht dünnflüssig, gelb und klar. Da reaktive Sol enthält ca. 30% Oligoharnstoffe mit Aminendgruppen. Die Bestimmung der Teilchengröße von aminfunktionellen Oligoharnstoffen im reaktiven Sol mittels Zetasizer (Malvern) ergab das Maximum der Verteilungskurve bei 4,7 nm und die Verteilung von 3 bis 8 nm. Das reaktive Sol weist eine Hydroxylzahl von 496 mg KOH/g, eine Aminzahl von 143 mg KOH/g und eine Viskosität (Rotation) von 707 mPas (25°C) auf.

Beispiel 13

Synthese eines reaktiven Sols, das aminofunktionelle Mono- und Oligoharnstoffe aus 4,4'-MDI und Diethyltriämin (DETA) und N-Aminoethylpiperazin (NAEP) in Polypropylenglykol MG1100 (z.B. Lupranol® 1100, Elastogran AG) enthält, im Sulfierkolben (Einschrittverfahren).

In einen 250ml Sulfierkolben (Intensivkühler, Stickstoffzuführung und Temperatursensor, Magnetrührer) werden 15,6g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter Stickstoffbegasung aufgeschmolzen (47°C) und danach ein Gemisch aus 4g DETA, 6g NAEP, 34,4g Lupranol 1100 und 40g DPG zugesetzt und unter Temperaturerhöhung auf 180°C gerührt. Das Gemisch verfestigt sich zunächst und ergibt nach 30 Min Reaktionszeit ein optisch klares Produkt mit einem Oligoharnstoffgehalt von ca. 23%, einer OHZ von 437, einer Aminzahl von 86 und einer Viskosität (Rotation) von 1850 mPas (25°C).

Das reaktive Sol kann zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt werden. Das reaktive Sol wird dazu mit polymerem 4,4'-Dphenylmethandiisocyanat (p-MDI, Lupranat® M20S der BASF SE) zu einer Beschichtung von 2 mm Stärke verarbeitet. Dem reaktiven Sol werden vor der Mischung mit p-MDI 1 % synthetisches Natriumaluminiumsilikat (NAS) und 0,5 % Acetylaceton zugesetzt. Damit ist das Mischungsverhältnis von reaktivem Sol zu p-MDI wie 100 : 121,5. Es wird eine sehr glatte Schicht erhalten mit einer Shore-D-Härte von 83 und einer Glasübergangstemperatur (DSC) von 121°C.

Das reaktive Sol besitzt biozide Wirkung gegen Algen, Daphnien und Bakterien. Es kann zur Herstellung von Beschichtungen mit biozider Wirkung eingesetzt werden. In Wasserbecken von 16 – 22°C und 1 % Blaualgenkultur wurde nach 9 Monaten kein Bewuchs festgestellt; die Beschichtung war unverändert glatt.

Beispiel 14

Synthese eines reaktiven Sols, das aminofunktionelle Mono- und Oligoharnstoffe enthält, aus Vorastar HB 6549 (Caprolacton-Präpolymer (Dow), NCO 16%), Diethyltriamin (DETA) im Sulfierkolben (Einschrittverfahren).

In einen 250ml Sulfierkolben (Intensivkühler, Stickstoffzuführung und Temperatursensor, Magnetrührer) werden 41,1g DETA unter Rühren auf 160°C erhitzt und unter Rühren 58,9g Vorastar HB 6549 zugesetzt. Nach 60 Min Reaktionszeit bei 180°C entsteht ein gelbes, homogenes, leicht trübes Produkt, das ca. 50% Oligoharnstoffe enthält, mit einer Viskosität von 7420 mPas (25°C), einer OHZ von 548 und einer Aminzahl von 428.

Das Sol kann zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt werden.

Beispiel 15

Es wird eine Mannichbase hergestellt, indem in einem Rührreaktor von 10 l Inhalt mit Propellerrührer, zwei Dosierpumpen, Stickstoffeinleitung und Thermometer 3,05 kg p-tert.-Butylphenol und 3,1 kg Diethanolamin vorgelegt und auf 40°C erwärmt werden. In das Gemisch werden unter Rühren und Begasung mit Stickstoff 2,85 kg 32%-ige Formaldehydlösung gegeben und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird weitere drei Stunden bei 80°C gerührt. Es wird auf ca. 55 – 60°C abgekühlt und der Druck schrittweise reduziert, um das Wasser zu entfernen. Schließlich wird bei 1 mbar und 55°C vollständig entwässert.

Zur Herstellung des Sols wird diese Methode verändert. Die Reaktion wird wie beschrieben durchgeführt. Jedoch wird die Reaktion ohne den Entwässerungsschritt durchgeführt. Von dem so hergestellten, noch stark wasserhaltigen Produkt, werden vor dem

Entwässern 5,3 kg entnommen und mit 2,85 kg eines Polyethertriols auf Basis Glycerin und Propylenoxid (Hydroxylzahl 420 mg KOH/g) versetzt und drei Stunden bei 75 – 80°C gerührt. Danach wird auf ca. 55 – 60°C abgekühlt und der Druck schrittweise reduziert, um das Wasser zu entfernen. Schließlich wird bei 1 mbar und 55°C vollständig entwässert.

Man erhält ein reaktives Sol mit der Hydroxylzahl 492 mg KOH/g und der OH-Funktionalität 3,4 sowie der Viskosität (25°C) von 1450 mPas.

Aus dem reaktiven Sol und 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat werden bei einem Äquivalentverhältnis von 1,00 : 1,06 durch Umsetzung bei 80°C im Matis®-LabCoater Folien von 2 mm Stärke hergestellt. Diese weisen eine Shore-D-Härte von 72 und eine Bruchdehnung von 12 % auf. Diese Folien sind Modell für eine sehr harte aber elastische Beschichtung.

Beispiel 16

Der Ansatz von Beispiel 15 wird wiederholt, jedoch werden 2,25 kg Bisphenol A und 4,5 kg N-Methyl-N,N-bis(i-propylamin) mit Formaldehyd umgesetzt. Das reaktive Sol wird wieder wie in Beispiel 15 hergestellt, indem vor der Entwässerung zu 5,0 kg des Reaktionsprodukts 3,5 kg Dipropylenglykol gegeben werden und weiter wie in Beispiel 15 verfahren wird.

Man erhält ein reaktives Sol mit der Hydroxylzahl 685 mg KOH/g und der OH-Funktionalität 3,0 sowie der Viskosität (25°C) von 1290 mPas.

Aus dem reaktiven Sol und 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat werden bei einem Äquivalentverhältnis von 1,00 : 1,06 durch Umsetzung bei 80°C im Matis®-LabCoater Folien von 2 mm Stärke hergestellt. Diese weisen eine Shore-D-Härte von 76 und eine Bruchdehnung von 19 % auf. Diese Folien sind Modell für eine sehr harte aber elastische Beschichtung.

Patentansprüche

1. Reaktives Sol, enthaltend eine flüssige Phase und nanoskalige Partikel mit funktionellen Gruppen,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Partikel ein Maximum der Größenverteilung von < 50nm aufweisen und

ein Partikel mindestens ein Monomer und/oder mindestens ein Oligomer mit 2 bis 15 sich wiederholenden Struktureinheiten enthält,

wobei das Monomer und/oder das Oligomer ein Addukt E aus einer Verbindung A,

ausgewählt aus einer der Gruppen von Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, Diepoxyden und Phenole mit mindestens zwei A-Endgruppen und

einer Verbindung D,

ausgewählt aus einer der Gruppen von Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyaminen, Aldehyden oder von Gemischen aus diesen Verbindungen mit mindestens zwei D-Endgruppen,

ist,

und die flüssige Phase eine als Interkalationsmittel wirkende Verbindung B, ausgewählt aus

einer der Gruppen von Diolen, Triolen, Polyolen, Diaminen, Triaminen, Polyaminen, Aminoalkoholen und Aldehyden

mit mindestens zwei B-Endgruppen,

enthält,

wobei die A-Endgruppen Carboxyl-, Epoxy-, Isocyanat-, Phenol-gruppen, die B-Endgruppen Hydroxyl-, Amino-, Aldehydgruppen

und die D-Endgruppen Hydroxyl-, Amino-, Aldehydgruppen sind.

2. Reaktives Sol nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Monomer und/oder das Oligomer Prepolymere sind.

3. Reaktives Sol nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

es 5-80 Gew.-% Monomer und/oder Oligomer (Addukt E) und

95-20 Gew.-% der als Interkalationsmittel wirkenden Verbindung B enthält.

4. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Monomer und/oder Oligomer (Addukt E) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus hydroxylgruppenfunktionellen (OH), aminogruppenfunktionellen (primär, sekundär, tertiär) und carboxygruppenfunktionellen (COOH) Monomeren und/oder Oligomeren.

5. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, dass

die hydroxylgruppenfunktionellen Monomere und/oder Oligomere ausgewählt sind aus Esteralkoholen, Resolen, Resiten, Polyhydroxyalkanoaten oder Oligo(ω -hydroxyalkyl)terephthalaten,

die aminogruppenfunktionellen Monomere oder Oligomere ausgewählt sind aus Oligoharnstoffen, Oligoesteramiden oder oligomeren Mannichbasen (β -Aminoketone),

die carboxygruppenfunktionellen Monomere oder Oligomere ausgewählt sind aus Oligoadipinaten, Oligosebacaten, Oligoazelainaten, Oligosuccinaten, Oligophthalaten, Oligoterephthalaten, Oligoisophthalaten, Oligomesityliten, Oligohydroxybutyraten, Oligohydroxyvaleraten, Oligohydroxypropionaten.

6. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, dass

die als Interkalationsmittel wirkende Verbindung B bis zu einer Konzentration von 80 Gew.-% an Monomeren und/oder Oligomeren (Addukt E) als ein Solvat mit diesen vorliegt.

7. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, dass

die als Interkalationsmittel wirkende Verbindung B ausgewählt ist aus Wasser, (mindestens 2 C)-Diolen, Triolen mit einer Molmasse von 92 bis 6000, Diaminen, Triaminen, Po-

lyetheralkoholen, Polyesteralkoholen und/oder Poly(etheresteralkoholen), modifizierten nativen Ölen, Lactamen, Amiden, Thiolen.

8. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens ein organisches Lösungsmittel mit Heteroatomen enthalten ist, das zur Regulierung der Viskosität und des Verlaufs dient.

9. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens ein OH-funktionelles oder NH₂-funktionelles Monomer und/oder Oligomer in einem Interkalationsmittel/-gemisch in Form eines oder mehrerer Diole und/oder Triole mit Molmassen zwischen 62 und 6000 enthalten ist.

10. Reaktives Sol nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass

das OH-funktionelle Monomere und/oder Oligomere ausgewählt ist aus Terephthalaten, Phthalaten, Hydroxyalkanoaten und/oder ω -Hydroxyalkyladipinaten der Molmasse 254 bis 2000, Resolen mit Molmassen zwischen 200 und 10.000 oder Resiten mit Molmassen zwischen 1000 und 10.000.

11. Reaktives Sol nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass

das NH₂-funktionelle Monomere und/oder Oligomere ausgewählt ist aus aminogruppenhaltigen Oligoharnstoffen oder Mannichbasen mit Molmassen zwischen 200 und 10.000.

12. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

ein NH₂-funktionelles Monomeres und/oder Oligomeres in einem Interkalationsmittel oder -gemisch in Form eines oder mehrerer Amine mit Molmassen zwischen 56 und 10.000 und/oder in ω -Amino-polyethern mit Molmassen zwischen 200 und 5000 enthalten ist.

13. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 12,

dadurch gekennzeichnet, dass

es weiterhin Katalysatoren, Stabilisatoren, Flammschutzmittel, organische Füllstoffe, anorganische Füllstoffe, exfolierte Schichtsilikate sowie nanoskalige Metalloxide, Metallhydroxyde und/oder Metall(oxid-hydroxide) der Erdalkalimetalle, der Erdmetalle, des Zinks, des Indiums, anderer seltener Erdmetalle oder deren Gemische enthält.

14. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 13,

dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens ein Mono- und/oder Oligomer als Nanopartikel mit einer Größe von 2 - 20 nm im Sol vorliegt.

15. Reaktives Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 14,

dadurch gekennzeichnet, dass

es zusätzlich bis zu 25 % des Oligomeren an einem oder mehreren Monomeren enthält.

16. Verfahren zur Herstellung eines reaktiven Sols durch Umsetzungen von Reaktanden mittels Additions-, Kondensations- oder Substitutionsreaktionen,

dadurch gekennzeichnet, dass

eine Verbindung A,

ausgewählt aus einer der Gruppen von Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, Diepoxyden und Phenole mit mindestens zwei A-Endgruppen und

eine Verbindung B,

ausgewählt aus einer der Gruppen von Diolen, Triolen, Polyolen, Diaminen, Triaminen, Polyaminen, Aminoalkoholen und Aldehyden mit mindestens zwei B-Endgruppen

im Äquivalent-Verhältnis 1:10 bis 10:1 zwischen 0° und 250°C,

zu Monomeren und/oder Oligomeren C von der Art eines Urethans, Urethanharnstoffs, Harnstoffes, Resols, Resits, einer Mannichbase oder eines Esters und

zu der als Überschuss verbleibenden Verbindung A mit den A-Endgruppen oder der Verbindung B mit den B-Endgruppen umgesetzt werden,

wobei die A-Endgruppen Carboxyl-, Epoxy-, Isocyanat-, Phenol-gruppen und

die B-Endgruppen Hydroxyl-, Amino- und Aldehyd-Gruppen sind,

und

gleichzeitig mit oder nach Reaktionsbeginn eine Verbindung D, ausgewählt aus der Gruppe von Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyaminen, Aldehyden oder von Gemischen aus diesen Verbindungen mit den D-Endgruppen Hydroxyl-, Amino- oder Aldehyd-Gruppen

zwischen 25 und 200°C

mit den Monomeren und/oder Oligomeren C

zu einem Addukt E aus der Verbindung A und der Verbindung D

unter Freisetzung der Verbindung B aus den Monomeren und/oder Oligomeren C mit mindestens zwei B-Endgruppen

umgesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Verfahren ein-, zwei- oder mehrstufig durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,

dadurch gekennzeichnet, dass

eine weitere Verbindung F mit mindestens zwei D-Endgruppen Hydroxyl-, Amino-, Phosphat- oder Carboxylgruppen hinzugefügt wird,

wobei beim Einsatz von Oligo- oder Polyestern als Verbindung F ein Diol oder eine Dicarbonsäure,

bei Einsatz von Urethan- bzw. Urethanharnstoff-Monomere und/oder -Oligomere als Verbindung F ein oder mehrere Diole, organische Phosphate, Amine, Diamine, Polyamine, Triole und/oder Thiole,

bei Einsatz von Resolen oder Resiten als Verbindung F ein oder mehrere Diole und/oder Phenole,

bei Einsatz von Mannichbasen als Verbindung F ein oder mehrere Diole, Amine, Diamine, Polyamine und/oder Triole eingesetzt werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Umsetzung in einem Extruder/Reaktionsextruder/ Mischerknetzer erfolgt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass

die Umsetzung als Einschrittverfahren in einem temperierbaren Reaktor erfolgt.

21. Verwendung eines reaktiven Sols gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von polymeren Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Elastomeren, Vergussmassen oder Formstoffen.

22. Verwendung eines reaktiven Sols gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Beschichtungen, Formgedächtnispolymeren, Kompositen, Verbundmaterialien, Mehrschichtmaterial, Elementen medizinischer Geräte, Prothetik und Elementen von Rehaengeräten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/050492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/08 C08G18/40 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	WO 2009/098226 A1 (TECH FACHHOCHSCHULE WILDAU [DE]; PESHKOV VLADIMIR [BG]; HUNGER HANS-DI) 13 August 2009 (2009-08-13) page 5, line 32 - page 6, line 4 page 8, line 1 - page 8, line 19 claims 1,2,4,5,12 -----	1-22		
A	DE 10 2008 008034 A1 (GT ELEKTROTECHNISCHE PRODUKTE [DE]) 6 August 2009 (2009-08-06) paragraph [0013] - paragraph [0014] examples 3,8 claims 1,10,11,15,16 ----- -/--	1-22		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
14 May 2012	21/05/2012			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Heidenhain, Frank			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/050492

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2008 043824 A1 (PERFORMANCE CHEMICALS HANDELS [DE]) 20 May 2010 (2010-05-20) paragraph [0007] - paragraph [0009] paragraph [0016] - paragraph [0020] paragraph [0020] claims 1,8 <p align="center">-----</p>	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/050492

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009098226 A1	13-08-2009	DE 102009000604 A1	10-09-2009
		EP 2291441 A1	09-03-2011
		WO 2009098226 A1	13-08-2009

DE 102008008034 A1	06-08-2009	NONE	

DE 102008043824 A1	20-05-2010	DE 102008043824 A1	20-05-2010
		WO 2010057937 A1	27-05-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/050492

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/08 C08G18/40
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/098226 A1 (TECH FACHHOCHSCHULE WILDAU [DE]; PESHKOV VLADIMIR [BG]; HUNGER HANS-DI) 13. August 2009 (2009-08-13) Seite 5, Zeile 32 - Seite 6, Zeile 4 Seite 8, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 19 Ansprüche 1,2,4,5,12	1-22
A	DE 10 2008 008034 A1 (GT ELEKTROTECHNISCHE PRODUKTE [DE]) 6. August 2009 (2009-08-06) Absatz [0013] - Absatz [0014] Beispiele 3,8 Ansprüche 1,10,11,15,16	1-22



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Mai 2012	21/05/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Heidenhain, Frank

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2008 043824 A1 (PERFORMANCE CHEMICALS HANDELS [DE]) 20. Mai 2010 (2010-05-20) Absatz [0007] - Absatz [0009] Absatz [0016] - Absatz [0020] Absatz [0020] Ansprüche 1,8 -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/050492

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009098226 A1	13-08-2009	DE 102009000604 A1	10-09-2009
		EP 2291441 A1	09-03-2011
		WO 2009098226 A1	13-08-2009

DE 102008008034 A1	06-08-2009	KEINE	

DE 102008043824 A1	20-05-2010	DE 102008043824 A1	20-05-2010
		WO 2010057937 A1	27-05-2010
