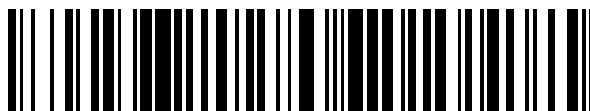


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 629**

51 Int. Cl.:

C08F 236/00 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2007 PCT/US2007/025577**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08076345**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2007 E 07862900 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2102258**

54 Título: **Macromoléculas de modificación de superficie con altas temperaturas de degradación y usos de las mismas**

30 Prioridad:

14.12.2006 US 874800 P

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

09.05.2017

73 Titular/es:

**INTERFACE BIOLOGICS INC. (100.0%)
300-101 COLLEGE STREET MARS SOUTH
TOWER
TORONTO, ONTARIO M5G 1L7, CA**

72 Inventor/es:

**MULLICK, SANJOY;
WITMEYER, RICHARD;
SANTERRE, PAUL y
CHANG, WEILUN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 611 629 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Macromoléculas de modificación de superficie con altas temperaturas de degradación y usos de las mismas

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere a macromoléculas de modificación de superficie (SMM) que tienen altas temperaturas de degradación y a su uso en la fabricación de artículos compuestos por polímeros de base que requieren procesamiento a alta temperatura.

10 Se han usado diversos agentes fluoroquímicos para conferir repelencia al agua y al aceite, así como resistencia a la suciedad, a una variedad de sustratos. Estos agentes fluoroquímicos se han aplicado lo más frecuentemente por vía tópica (por ejemplo, mediante pulverización, relleno o inmersión en baño de acabado). Los sustratos repelentes resultantes han encontrado uso en numerosas aplicaciones donde se evalúan características de repelencia al agua y/o al aceite (así como la resistencia a la suciedad), como en prendas protectoras para técnicos médicos y trabajadores de laboratorio. Los sustratos repelentes pueden usarse, por ejemplo, cuando es deseable impedir el paso de sangre, patógenos transmitidos por la sangre, y otros fluidos corporales a través del material textil (es decir, para bloquear la exposición a agentes químicamente tóxicos o infecciosos); y para reducir la exposición a productos químicos de baja tensión superficial, tales como alcoholes, cetonas y aldehídos.

15 Las prendas para asistencia médica y las prendas de vestir protectoras usadas comercialmente a menudo están construidas total o parcialmente de artículos extruidos, por ejemplo películas termoplásticas, fibras termoplásticas, materiales fibrosos no tejidos, materiales de espuma termoplástico, etc. Ejemplos de estos productos son en paños quirúrgicos, batas y vendajes, prendas de vestir protectoras (por ejemplo, monos de trabajo, mascarillas y batas de laboratorio, entre otros). Estos materiales requieren condiciones de procesamiento a alta temperatura que a menudo superan los 200°C.

Muchos agentes fluoroquímicos carecen de la estabilidad térmica requerida para procesarse a temperaturas por encima de 200°C (por ejemplo, en aplicaciones de hilado por fusión donde están involucradas altas temperaturas de extrusión que a menudo superan los 275-300°C).

25 El documento WO 1997/006195 da a conocer macromoléculas de modificación de superficie poliméricas que migran a la superficie de una mezcla de polímeros, alterando así las propiedades de superficie. Las macromoléculas de modificación de superficie poliméricas facilitadas a modo de ejemplo en el documento WO 1997/006195 incluyen una parte central de copolímero de bloque segmentado que incluye un segmento formado a partir de un diol y un segmento que contiene uretano. La parte central tiene los extremos ocupados con grupos oligoméricos polifluorados terminales.

El documento US 4.584.362 da a conocer un procedimiento para preparar un elastómero de poliuretano haciendo reaccionar un polioli con un poliisocianato orgánico en presencia de una cantidad catalítica de una sal de bismuto de un ácido carboxilado.

35 El documento US 4.861.830 da a conocer una mezcla de polímeros formados a partir de un polímero de base y un aditivo de copolímero termoplástico que incluye segmentos duros polares y bloques blandos polares y no polares en forma de copolímero de injerto o bloque.

Por tanto, persiste la necesidad de aditivos térmicamente estables que puedan usarse en mezcla con polímeros de base que requieren procesamiento a alta temperatura para conferir repelencia al agua y/o al aceite.

Sumario de la invención

40 La invención proporciona aditivos de macromolécula de modificación de superficie (SMM) que tienen altas temperaturas de degradación. Estas SMM son útiles en la fabricación de artículos compuestos por polímeros de base que requieren procesamiento a alta temperatura.

Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se caracteriza por un modificador de superficie de fórmula (I):



45 en la que

(i) A es un segmento blando que comprende polibutadieno hidrogenado, poli(carbonato de 2,2-dimetil-1-3-propilo) poli(adipato de dietilenglicol), poliéster de dietilenglicol-anhídrido ortoftálico o poliéster de 1,6-

hexanodiol-anhídrido ortoftálico;

5 (ii) B es un segmento duro que comprende un uretano formado a partir de un diisocianato seleccionado de: 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); 3-isocianatometilo, ciclohexil-isocianato de 3,5,5-trimetilo; diisocianato de m-tetrametilxileno; diisocianato de hexametileno, 4,4'-metilen-bis(fenil)isocianato y 2,4-diisocianato de tolueno; y

(iii) G es un grupo tensioactivo seleccionado de polidimetilsiloxanos, hidrocarburos, polifluoroalquilos, poliéteres fluorados, y combinaciones de los mismos,

en la que n es un número entero desde 1 hasta 10 y en el que dicho modificador de superficie tiene un peso molecular teórico de menos de 10.000 Daltons y

10 dicho modificador de superficie tiene una temperatura de degradación térmica de entre 250°C y 345°C cuando dicha temperatura de degradación térmica se mide mediante análisis termogravimétrico de alta resolución (Hi-Res TGA), en el que dicha temperatura de degradación térmica corresponde a la primera aparición de pérdida de peso (T_{d1}).

15 Los modificadores de superficies de fórmula (I) pueden tener una temperatura de degradación térmica de al menos 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, 300, 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345. En determinadas realizaciones, el modificador de superficie tiene una temperatura de degradación térmica de entre 275 y 345°C, o entre 300 y 345°C.

En una realización,

(i) dicho segmento blando comprende polibutadieno hidrogenado;

(ii) dicho segmento duro se forma a partir de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); y

20 (iii) dicho grupo tensioactivo comprende un polifluoroalquilo y se forma a partir de un alcohol perfluorado.

En otra realización,

(i) dicho segmento blando comprende poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato);

(ii) dicho segmento duro se forma a partir de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); y

(iii) dicho grupo tensioactivo comprende un polifluoroalquilo y se forma a partir de un alcohol perfluorado.

25 En otra realización,

(i) dicho segmento blando comprende poli(adipato de dietilenglicol);

(ii) dicho segmento duro se forma a partir de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); y

(iii) dicho grupo tensioactivo comprende un polifluoroalquilo y se forma a partir de un alcohol perfluorado.

En otra realización,

30 (i) dicho segmento blando comprende poliéster-poliol de ortoftalato-dietilenglicol;

(ii) dicho segmento duro se forma a partir de diisocianato de m-tetrametilxileno; y

(iii) dicho grupo tensioactivo comprende un polifluoroalquilo y se forma a partir de un alcohol perfluorado.

En otras realizaciones, el segmento blando incluye polibutadieno hidrogenado o poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato).

En otra realización, el segmento blando comprende polibutadieno hidrogenado.

35 En otra realización, el segmento blando comprende poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato).

En otra realización, el segmento blando comprende poli(adipato de dietilenglicol).

En otra realización, el segmento blando comprende poliéster de dietilenglicol-anhídrido ortoftálico o poliéster de 1,6-hexanodiol-anhídrido ortoftálico.

Todavía en otras realizaciones, el segmento duro es 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-uretano) y n es 1 o 2.

5 Los modificadores de superficies pueden prepararse haciendo reaccionar un diisocianato (por ejemplo, 3-isocianatometilo, ciclohexil-isocianato de 3,5,5-trimetilo; 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); 4,4'-metilen-bis(fenil)isocianato; 2,4-diisocianato de tolueno; diisocianato de m-tetrametilxileno y diisocianato de hexametileno) con un diol de segmento blando para formar un prepolímero. El prepolímero puede hacerse reaccionar entonces con un grupo tensioactivo monohidroxilado para formar un modificador de superficie. De manera deseable, las reacciones se realizan en presencia de un catalizador de carboxilato de bismuto.

10 En determinadas realizaciones, el segmento blando tiene un peso molecular promedio en número, M_n , de 1.000 a 3.500 Daltons.

15 Todavía en otras realizaciones, el grupo tensioactivo tiene un peso molecular de entre 100-1.500 Daltons. Los grupos tensioactivos incluyen, sin limitación, polidimetilsiloxanos, hidrocarburos, polifluoroalquilo, poliéteres fluorados, y combinaciones de los mismos. De manera deseable, el grupo tensioactivo es un polifluoroalquilo, tal como 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanol; 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol; 1H,1H,5H-perfluoro-1-pentanol; y 1H,1H-perfluoro-1-butanol, o mezclas de los mismos o un radical de fórmula general $CF_3(CF_2)_rCH_2CH_2-$ en la que r es 2-20, y $CF_3(CF_2)_s(CH_2CH_2O)_\chi$ en la que χ es 1-10 y s es 1-20.

En determinadas realizaciones, n es un número entero desde 1-5. De manera deseable, n es 1 o 2.

20 Los modificadores de superficies de la invención pueden tener un peso molecular teórico de menos de 25 kDa, de manera deseable de menos de 20 kDa, 18 kDa, 16 kDa, 15 kDa, 14 kDa, 13 kDa, 12 kDa, 11 kDa, 10 kDa, 8 kDa, 6 kDa, o incluso 4 kDa.

25 Los modificadores de superficies de la invención pueden incluir desde el 5% hasta el 35%, desde el 10% hasta el 35%, desde el 5 hasta el 30%, desde el 10 hasta el 30%, desde el 5 hasta el 20%, desde el 5 hasta el 15% o desde el 15 hasta el 30% (p/p) del segmento duro; desde el 40 hasta el 90%, desde el 50 hasta el 90%, desde el 60 hasta el 90%, desde el 40 hasta el 80% o desde el 40 hasta el 70% (p/p) del segmento blando; y desde el 5 hasta el 40%, desde el 5 hasta el 30%, desde el 5 hasta el 40%, desde el 10 hasta el 40%, desde el 10 hasta el 30% o desde el 5 hasta el 20%, (p/p) del grupo tensioactivo.

30 La invención también se caracteriza por una mezcla que incluye un modificador de superficie de la invención mezclado con un polímero de base. En determinadas realizaciones, el polímero de base se selecciona de polipropilenos, polietilenos, poliésteres, poliuretanos, nailons, polisiliconas, poliestireno, poli(metacrilatos de metilo), poli(acetatos de vinilo), policarbonatos, poli(acrilonitrilo-butadieno), estireno, poli(cloruro de vinilo), y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, pueden mezclarse SMM que incluyen polibutadieno hidrogenado con polipropilenos o polietilenos, pueden mezclarse SMM que incluyen poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato) con poliuretanos.

35 Las mezclas pueden prepararse (i) combinando el polímero de base y un modificador de superficie para formar una mezcla, y (ii) calentando la mezcla por encima de 200°C, 220°C, 250°C, 270°C o 300°C. Las mezclas de la invención contienen desde el 0,05% hasta el 20%, desde el 0,05% hasta el 15%, desde el 0,05% hasta el 13%, desde el 0,05% hasta el 10%, desde el 0,05% hasta el 5%, desde el 0,05% hasta el 3%, desde el 0,5% hasta el 15%, desde el 0,5% hasta el 10%, desde el 0,5% hasta el 6%, desde el 0,5% hasta el 4%, desde el 1% hasta el 15%, desde el 1% hasta el 10%, desde el 1% hasta el 8%, desde el 1% hasta el 6%, desde el 1% hasta el 5%, desde el 2% hasta el 5% o desde el 4% hasta el 8% (p/p) de modificador de superficie.

45 Se describe también un artículo formado a partir de una mezcla de la invención. Los artículos que pueden formarse usando las mezclas de la invención incluyen, sin limitación, gorros quirúrgicos, sábanas quirúrgicas, prendas para cubrir quirúrgicas, batas quirúrgicas, mascarillas, guantes, paños quirúrgicos, filtro (por ejemplo, parte de un respirador, filtro de agua, filtro de aire, o mascarilla facial), cables, películas, paneles, conductos, fibras, láminas y dispositivo médico implantable (por ejemplo, un dispositivo de asistencia cardiaca, un catéter, una endoprótesis, un implante protésico, un esfínter artificial o un dispositivo de administración de fármacos).

Se describe también un método para obtener un artículo (i) combinando un polímero de base con un modificador de superficie de la invención para formar una mezcla, y (ii) calentando la mezcla hasta al menos 250°C. De manera deseable, la mezcla se calienta hasta una temperatura de entre 250°C y 345°C.

50 Se describe también un método para aumentar la temperatura de degradación térmica de un modificador de superficie de fórmula (I):

G-[B-A]_n-B-G

(I)

En la fórmula (I), A es un segmento blando; B es un segmento duro que incluye un uretano; G es un grupo tensioactivo; y n es un número entero desde 1 hasta 10. El método incluye las etapas de (a) hacer reaccionar un diisocianato con un segmento blando de diol para formar un prepolímero; y (b) hacer reaccionar el prepolímero con un grupo tensioactivo monohidroxilado, en el que la etapa (a) o (b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de carboxilato de bismuto. En determinadas realizaciones, el segmento blando de diol se selecciona de polibutadieno terminado en hidroxilo hidrogenado, poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato)diol, poli(carbonato de hexametileno)diol, poli(etileno-co-butileno)diol, polibutadieno-poliol terminado en hidroxilo, poli(adipato de dietilenglicol), poli(óxido de tetrametileno)diol, poliéster-poliol de dietilenglicol-anhídrido ortoftálico, poliéster-poliol de 1,6-hexanodiol-anhídrido ortoftálico, poliéster-poliol de neopentilglicol-anhídrido ortoftálico, y etoxilato-diols de bisfenol A. En determinadas realizaciones, la etapa (a) incluye hacer reaccionar un diisocianato con polibutadieno terminado en hidroxilo hidrogenado o poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato)diol. En otras realizaciones, el diisocianato se selecciona de 3-isocianatometileno, ciclohexil-isocianato de 3,5,5-trimetileno; 4,4'-metileno-bis(ciclohexil-isocianato); 4,4'-metileno-bis(fenil)isocianato; 2,4-diisocianato de tolueno; y diisocianato de hexametileno. Los grupos tensioactivos monohidroxilados útiles en la obtención de las SMM de la invención incluyen cualquiera de los dados a conocer en el presente documento. En determinadas realizaciones, el grupo tensioactivo monohidroxilado se selecciona de compuestos de fórmula general $CF_3(CF_2)_rCH_2CH_2OH$ en la que r es 2-20, y $CF_3(CF_2)_s(CH_2CH_2O)_\chi CH_2CH_2OH$ en la que χ es 1-10 y s es 1-20.

Tal como se usa en el presente documento, "modificador de superficie" se refiere a polímeros de peso molecular relativamente bajo que contienen una parte central de menos de 20 kDa y unida covalentemente a al menos un grupo tensioactivo. El bajo peso molecular del modificador de superficie permite la difusión entre las cadenas poliméricas macromoleculares de un polímero de base.

Por "grupo tensioactivo" se entiende un grupo lipófilo unido covalentemente a un modificador de superficie. El grupo tensioactivo puede colocarse para ocupar uno o ambos extremos de la parte central polimérica del modificador de superficie o puede unirse a una o más cadenas laterales presentes en la parte central polimérica del modificador de superficie. Los ejemplos de grupos tensioactivos incluyen, sin limitación, polidimetilsiloxanos, hidrocarburos, polifluoroalquilo, poliéteres fluorados, y combinaciones de los mismos.

Tal como se usa en el presente documento, el término "temperatura de degradación térmica" se refiere a la temperatura a la que se produce una aparición de pérdida de peso (una primera aparición que representa una pequeña pérdida de peso, seguido por una segunda aparición a una temperatura considerablemente superior que representa la fracción principal del peso) de la SMM durante el análisis termográfico.

La estabilidad térmica de las SMM también se ha sometido a prueba en condiciones de calentamiento rigurosas, por ejemplo 220, 260 y 300°C durante 10 y 25 minutos y se han determinado las correspondientes pérdidas de peso a estas temperaturas. Estas son las temperaturas típicas experimentadas por los polímeros durante el procesamiento en condiciones que requieren altas temperaturas. Los tiempos de calentamiento prolongados de 10 y 25 minutos en condiciones isotérmicas son bastante duros cuando en realidad los polímeros solo experimentarían un tiempo de residencia más corto durante el procesamiento real (~ 1-5 minutos) Además, los tiempos de calentamiento prolongados son para someter a prueba la integridad de estos polímeros modificados en superficie y calibrar el grado de degradación a través de las pérdidas de peso que se producen a los 10 y 25 minutos. Este análisis se describió en el ejemplo 13.

Otras características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de los dibujos, la descripción detallada y las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que representa el perfil termogravimétrico de alta resolución de SMM (1) que indica una primera aparición a una temperatura de degradación T_{d1} de 326°C, que representa una pérdida de peso insignificante (-0,87%) seguido por una pérdida de peso importante a T_{d2} de 405°C (-29,4%).

La figura 2 es un gráfico que representa el perfil termogravimétrico de alta resolución de SMM (2) que indica una primera aparición a una temperatura de degradación T_{d1} de 319°C, que representa una pérdida de peso insignificante (-0,79%) seguido por una pérdida de peso importante a T_{d2} de 401°C (-26%).

La figura 3 es un gráfico que representa el perfil termogravimétrico de alta resolución de SMM (3) que indica una primera aparición a una temperatura de degradación T_{d1} de 220°C, que representa una pérdida de peso insignificante (-0,82%) seguido por una pérdida de peso importante a T_{d2} de 424°C (-28,4%) (no según la invención).

La figura 4 es un gráfico que representa el perfil termogravimétrico de alta resolución de SMM (4) que indica

esencialmente una sola aparición a una temperatura de degradación T_d de 284°C, que comienza con una pequeña pérdida de peso del 0,62% seguido inmediatamente de una pérdida de peso importante de >90%.

5 La figura 5 es un gráfico que representa el perfil termogravimétrico de alta resolución de SMM (5) que indica una primera aparición a una temperatura de degradación T_{d1} de 283°C, que representa una pérdida de peso insignificante (-2,6%) seguido por una pérdida de peso importante a T_{d2} de 407°C (-31,2%) (no según la invención).

La figura 6 es un gráfico que representa el perfil termogravimétrico de alta resolución de SMM (6) que indica una primera aparición a una temperatura de degradación T_{d1} de 311°C, que representa una pérdida de peso insignificante (-1,5%) seguido por una pérdida de peso importante a T_{d2} de 374°C (-28,9%).

10 La figura 7 es un gráfico que representa el perfil de descomposición isotérmica de SMM (1) cuando se calienta a 220°C durante 25 minutos bajo nitrógeno. El perfil muestra una pequeña pérdida de peso del 0,27% tras 10 minutos y del 0,48% tras 25 minutos de calentamiento isotérmico.

La figura 8 es un gráfico que representa el perfil de descomposición isotérmica de SMM (1) cuando se calienta a 260°C durante 25 minutos bajo nitrógeno. El perfil muestra una pequeña pérdida de peso del 1,38% tras 10 minutos y del 4% tras 25 minutos de calentamiento isotérmico.

15 La figura 9 es un gráfico que representa el perfil de descomposición isotérmica de SMM (1) cuando se calienta a 300°C durante 25 minutos bajo nitrógeno. El perfil muestra una pérdida de peso del 15% tras 10 minutos y una pérdida de peso del 20% tras 25 minutos de calentamiento isotérmico.

20 La figura 10 es un gráfico que representa el perfil de descomposición isotérmica de SMM (2) cuando se calienta a 220°C durante 25 minutos bajo nitrógeno. El perfil muestra una pequeña pérdida de peso del 0,46% tras 10 minutos y una pérdida de peso del 0,86% tras 25 minutos de calentamiento isotérmico.

La figura 11 es un gráfico que representa el perfil de descomposición isotérmica de SMM (2) cuando se calienta a 260°C durante 25 minutos bajo nitrógeno. El perfil muestra una pequeña pérdida de peso del 2,35% tras 10 minutos y del 7% tras 25 minutos de calentamiento isotérmico.

25 La figura 12 es un gráfico que representa el perfil de descomposición isotérmica de SMM (2) cuando se calienta a 300°C durante 25 minutos bajo nitrógeno. El perfil muestra una pérdida de peso del 14% tras 10 minutos y una pérdida de peso del 20% tras 25 minutos de calentamiento isotérmico.

30 La figura 13 es una serie de imágenes que demuestran cómo se ha modificado la superficie del polímero de base polietileno (PE) mediante la incorporación de una SMM. Esto se indica por la forma y el ángulo de contacto de una gota sésil de agua e isopropanol (IPA) al 70% sobre el PE modificado en superficie. La forma variable de la gota indica que hay un cambio significativo en el ángulo de contacto con el PE de control (no modificado) frente al PE modificado con SMM, tanto con agua como con disolución de IPA al 70%: (a) PE de control (polímero de base) con agua, (b) PE modificado con SMM (1) al 5%, (c) PE modificado con SMM (2) al 5%, (d) PE en isopropanol al 70%, (e) PE modificado con SMM (1) al 5% en isopropanol al 70%, y (f) PE modificado con SMM (2) al 5% en isopropanol al 70%.

35 La figura 14 es una serie de dibujos que representan las estructuras de las SMM (1), (2), (3) (no según la invención), y (4a).

La figura 15 es una serie de dibujos que representan las estructuras de las SMM (4b), (4c) y (5) (no según la invención).

40 La figura 16 es una serie de dibujos que representan las estructuras de las SMM (6), (7) y (8) (no según la invención).

Descripción detallada

Los métodos y composiciones de la invención presentan SMM estables térmicamente útiles para la modificación de superficie de una variedad de polímeros de base disponibles comercialmente que se procesan a altas temperaturas, tales como polipropileno, polietilenos, poliéster, nailon 6, poliuretano y siliconas, entre otros.

45 Para proporcionar las propiedades funcionales requeridas, los aditivos de SMM en esta invención se añaden al polímero de base deseado durante el procesamiento ya esté sometido a extrusión, hilado por fusión, no tejido de filamentos continuos, o moldeado por inyección. Los aditivos pueden conferir las siguientes propiedades: (a) resistencia térmica y química, resistencia mecánica, (b) repelencia al aceite y al agua, (b) suavidad de superficie, (c)

resistencia a hidrocarburos, ácidos, disolventes polares y bases, (d) estabilidad dimensional a altas temperaturas, (e) superficie hidrófoba, no adhesiva, (f) características de hidrofiliidad, (g) biocompatibilidad, (h) trombogenicidad reducida y/o (i) dureza de superficie.

Los modificadores de superficie de la invención pueden prepararse tal como se describe en la patente estadounidense n.º 6.127.507 y en los ejemplos 1-8. Los modificadores de superficie, según la invención, pueden seleccionarse de manera que contengan un segmento blando seleccionado para conferir estabilidad térmica. Tales segmentos blandos incluyen polibutadieno terminado en hidroxilo hidrogenado, poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato)diol, poli(adipato de dietilenglicol), poliéster-poliol de dietilenglicol-anhídrido ortoftálico y poliéster-poliol de 1,6-hexanodiol-anhídrido ortoftálico. Se describen también métodos para aumentar la estabilidad térmica de una SMM usando los métodos de síntesis descritos en el presente documento para mejorar su compatibilidad con las condiciones características de las técnicas de procesamiento de polímeros de base. De manera deseable, las SMM de la invención se preparan usando catalizadores que no incluyen estaño, tal como catalizadores de bismuto. Se cree que la presencia de cantidades muy pequeñas de estaño en el producto final puede catalizar la degradación de una SMM durante el calentamiento, dando lugar a estabilidad térmica reducida. El uso de catalizadores de bismuto en la síntesis de uretanos se conoce bien en la técnica (véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 4.584.362; 4.742.090; 4.788.083; 5.064.871; y 6.353.057). Los catalizadores de bismuto que pueden adquirirse para su uso en los métodos de la invención incluyen Bi348, Bi221 y Bi601 (carboxilatos de bismuto, King Industries, Norwalk CT), así como tris(neodecanoato) de bismuto (NeoBi 200, Shepherd Chemicals).

El segmento blando del modificador de superficie puede funcionar como un anclaje para el modificador de superficie dentro del sustrato de polímero de base tras la mezcla. Los grupos tensioactivos son responsables, en parte, de llevar el modificador de superficie a la superficie de la mezcla, donde los grupos tensioactivos están expuestos en la superficie. Como resultado, cualquier pérdida de modificador de superficie en la superficie de un artículo de la invención se repone mediante la migración continua de modificador de superficie desde la mezcla hacia la superficie. Se cree que este último proceso se impulsa por la tendencia a establecer una baja energía superficial en la superficie de la mezcla. Cuando se logra el equilibrio entre el anclaje y la migración superficial, el modificador de superficie permanece estable en la superficie del polímero, mientras que simultáneamente altera las propiedades de superficie.

Los polímeros de base adecuados (que pueden ser o bien termoplásticos o bien termoestables) incluyen, sin limitación, plásticos de productos básicos tales como poli(cloruro de vinilo), polietilenos (de alta densidad, baja densidad, muy baja densidad), polipropileno y poliestireno; plásticos de ingeniería tales como, por ejemplo, poliésteres (por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno)), poliamidas (alifáticas, amorfas, aromáticas), policarbonatos (por ejemplo, policarbonatos aromáticos tales como los derivados del bisfenol A), polioximetilenos, poli(acrilatos) y poli(metacrilatos) (por ejemplo, poli(metacrilato de metilo)), algunos poliestirenos modificados (por ejemplo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)), poliestirenos de alto impacto (SB), fluoroplásticos, y combinaciones tales como poli(óxido de fenileno)-poliestireno y policarbonato-ABS; plásticos de alto rendimiento tales como, por ejemplo, polímeros cristalinos líquidos (LCP), poliéter cetona (PEEK), polisulfonas, poliimidaz y polieterimidaz; termoestables tales como, por ejemplo, resinas alquídicas, resinas fenólicas, resinas amínicas (por ejemplo, resinas de urea y melamina), resinas epoxídicas, poliésteres insaturados (incluyendo los llamados ésteres vinílicos), poliuretanos, compuestos alílicos (por ejemplo, polímeros derivados de carbonato de alidiglicol), fluoroelastómeros y poli(acrilatos); y combinaciones de los mismos.

El polímero de base se combina con un modificador de superficie de la invención para formar una mezcla. Los polímeros termoplásticos se prefieren más en vista de su capacidad de procesamiento en estado fundido. Los polímeros termoplásticos pueden procesarse en estado fundido a temperaturas elevadas (por ejemplo, por encima de 200°C, 240°C, 270°C, o incluso 300°C). Los polímeros de base termoestables deseables para su uso en las mezclas de la invención incluyen, sin limitación, polipropileno, polietileno, poliésteres, poliuretanos, nailons, polisiliconas, poliestireno, poli(metacrilatos de metilo), poli(acetatos de vinilo), policarbonatos, poli(acrilonitrilo-butadieno), estireno, poli(cloruro de vinilo), y combinaciones de los mismos.

El modificador de superficie se añade antes del procesamiento en estado fundido del polímero de base para producir diversos artículos. Para formar una mezcla mediante procesamiento en estado fundido, el modificador de superficie puede mezclarse, por ejemplo, con polímero granulado o en polvo y luego procesarse en estado fundido mediante métodos conocidos tales como, por ejemplo, moldeado, ablando por soplado, hilado por fusión, o extrusión en estado fundido. El modificador de superficie puede mezclarse directamente con el polímero en estado fundido o puede premezclarse primero con el polímero en forma de un concentrado del modificador de superficie/mezcla de polímeros en un mezclador Brabender. Si se desea, puede mezclarse una disolución orgánica del modificador de superficie con polímero en polvo o granulado, seguido por la evaporación del disolvente y después por el procesamiento en estado fundido. Alternativamente, el modificador de superficie puede inyectarse en una corriente de polímero fundido para formar una mezcla inmediatamente antes de la extrusión en fibras, o cualquier otra forma deseada.

Tras el procesamiento en estado fundido, puede llevarse a cabo una etapa de recocido para mejorar el desarrollo de

las características repelentes del polímero de base. Además de, o en lugar de, tal etapa de recocido, la combinación procesada en estado fundido puede grabarse en relieve entre dos rodillos calentados, uno o ambos de los cuales, puede estar moldeado. Normalmente, una etapa de recocido se realiza por debajo de la temperatura de fusión del polímero (por ejemplo, a aproximadamente 150-220°C durante hasta 5 minutos en el caso de la poliamida).

- 5 El modificador de superficie se añade a un polímero termoplástico o termoestable en cantidades suficientes para conseguir las propiedades de repelencia deseadas para una aplicación particular. Normalmente, la cantidad de modificador de superficie usada está en el intervalo del 0,05-15% (p/p) de la mezcla. Las cantidades pueden determinarse empíricamente y pueden ajustarse según sea necesario o se desee para conseguir las propiedades de repelencia sin comprometer otras propiedades físicas del polímero.
- 10 Por ejemplo, cuando mezcla de polímero de base-SMM se procesa para producir fibras ablandadas por soplado o fibras hiladas por fusión, estas fibras pueden usarse para fabricar materiales textiles no tejidos que tienen utilidad en cualquier aplicación en la que se desea cierto nivel de características de repelencia. Por ejemplo, los materiales textiles de la invención pueden usarse para materiales textiles médicos, prendas de vestir médicas e industriales, materiales textiles para su uso en la confección de ropa, muebles para el hogar, y sistemas de filtración, tales como
- 15 filtros de proceso químico o respiradores. Otras aplicaciones se encuentran en las industrias del automóvil y la construcción. Los materiales textiles presentan características de repelencia al alcohol y al agua. Los materiales textiles también pueden presentar características de repelencia al aceite (y resistencia a la suciedad) en varias condiciones ambientales y pueden usarse en varias aplicaciones.

- Las bandas o materiales textiles no tejidos pueden prepararse mediante procedimientos usados en la fabricación de o bien bandas ablandadas por soplado, o bien no tejidas de filamentos continuos. Por ejemplo, puede usarse un procedimiento similar al descrito por Wente en "Superfine Thermoplastic Fibers," *Indus. Eng'g Chem.* 48, 1342 (1956) o por Wente *et al.* en "Manufacture of Superfine Organic Fibers," *Naval Research Laboratories Report* n.º. 4364 (1954). Las construcciones de múltiples capas realizadas de materiales textiles no tejidos gozan de gran utilidad industrial y comercial, por ejemplo, como materiales textiles médicos. La composición de las capas
- 20 constituyentes de tales construcciones de múltiples capas puede variarse según las características de uso final deseadas, y las construcciones pueden comprender dos o más capas de bandas por de ablandado por soplado y no tejidas de filamentos continuos en muchas combinaciones útiles tales como las descritas en la patente estadounidense n.º 5.145.727 (Potts *et al.*) y la patente estadounidense n.º 5.149.576 (Potts *et al.*). En las construcciones de múltiples capas, el modificador de superficie puede usarse en una o más capas para conferir
- 25 características de repelencia a la construcción global.

Alternativamente, la mezcla de polímero de base-SMM se procesa en estado fundido para producir una forma deseada usando un molde apropiado.

- Los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos habituales en la técnica una divulgación y una descripción completas de cómo los métodos y compuestos reivindicados en el presente documento se realizan, fabrican y evalúan, y se pretende que sean puramente a modo de ejemplo de la invención y no pretenden limitar el
- 35 alcance de lo que los inventores consideran como su invención.

- Las SMM de la invención pueden construirse mediante combinaciones de diseño apropiadas de los segmentos duros (diisocianatos), segmentos blandos centrales (dioles) y los grupos fluorados con extremos ocupados para formar una amplia variedad de poliuretanos con las altas temperaturas de degradación deseadas empleando
- 40 específicamente catalizadores de bismuto en la polimerización. Estos incluyen, pero no se limitan a los reactivos componentes mencionados a continuación.

Diisocianatos (segmentos duros)

HMDI = 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato)

IPDI = Diisocianato de isoforona

- 45 TMXDI = Diisocianato de m-tetrametilénxileno

HDI = Diisocianato de hexametileno

Dioles/polioles (segmentos blandos)

HLBH = Polibutadieno terminado en hidroxilo hidrogenado,

PCN = Poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato)diol

PHCN = Poli(carbonato de hexametileno)diol (no un segmento blando del modificador de superficie de la invención)

PEB = Poli(etileno-co-butileno)diol (no un segmento blando del modificador de superficie de la invención)

LBHP = Polibutadieno-poliol terminado en hidroxilo (no un segmento blando del modificador de superficie de la invención)

5 PEGA = Poli(adipato de dietilenglicol)

PTMO = Poli(óxido de tetrametileno)diol (no un segmento blando del modificador de superficie de la invención)

PDP = Poliéster-poliol de dietilenglicol-anhídrido ortoftálico

SPH = Poliéster-poliol de 1,6-hexanodiol-anhídrido ortoftálico

10 SPN = Poliéster-poliol de neopentilglicol-anhídrido ortoftálico (no un segmento blando del modificador de superficie de la invención)

BPAE = Etoxilato-diol de bisfenol A (no un segmento blando del modificador de superficie de la invención)

Grupos fluorados con extremos ocupados

C8-FOH = 1H,1H,2H,2H-perfluorooctanol

C10-FOH = 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanol

15 C8-C10-FOH = Mezclas de C8-FOH y C10-FOH

C5-FOH = 1H,1H,5H-perfluoro-1-pentanol

C4-FOH = 1H,1H-perfluorobutanol

Catalizadores no basados en estaño

Bi348 - Carboxilato de bismuto tipo 1

20 Bi221- Carboxilato de bismuto tipo 2

Bi601- Carboxilato de bismuto tipo 3

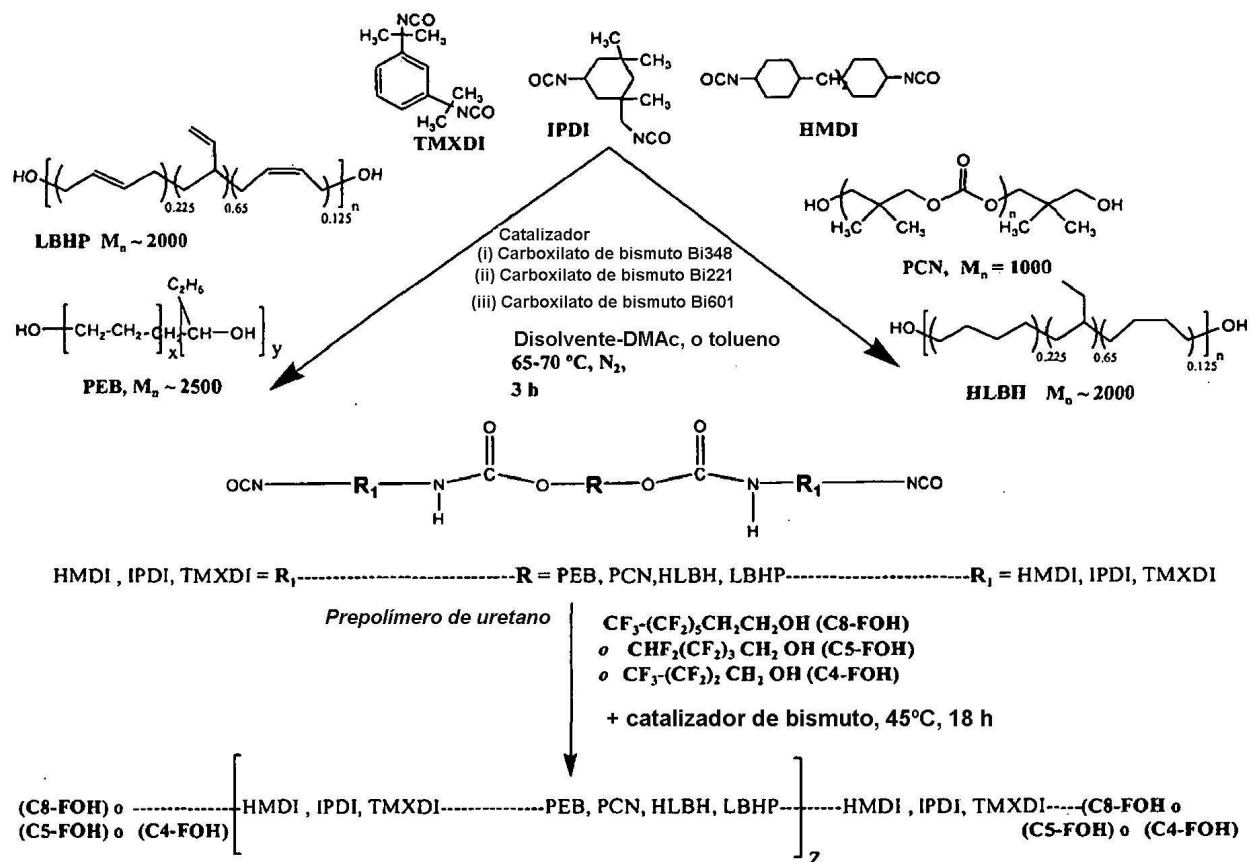
Los catalizadores de bismuto enumerados anteriormente pueden adquirirse en King Industries (Norwalk CT). Puede usarse cualquier catalizador de bismuto conocido en la técnica para sintetizar las SMM de la invención.

Ejemplo 1. Esquemas de síntesis generales

25 Las SMM pueden sintetizarse tal como se muestra en el esquema 1. En resumen, se hace reaccionar un poliol, tal como policarbonato, poli(etileno-co-butileno)diol, o polibutadieno terminado en hidroxilo hidrogenado, con un diisocianato a 65-70°C en un disolvente orgánico (por ejemplo, dimetilacetamida, (DMAc) o tolueno) en presencia de un catalizador para formar un prepolímero. Entonces se ocupan los extremos del polímero con un alcohol perfluorado a 45°C. Debido a que las reacciones son sensibles a la humedad, las reacciones se llevan a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno en condiciones anhidras. La SMM resultante (si la síntesis se lleva a cabo en DMAc como disolvente) se precipita mediante la adición de agua y se lava (por ejemplo, con disoluciones acuosas de IPA/EDTA, seguido por IPA/hexanos) antes de su uso. Si la reacción se lleva a cabo en tolueno, la SMM resultante se precipita mediante la adición de metanol y se lava (por ejemplo con disoluciones de THF/EDTA, seguido por precipitaciones adicionales en metanol) antes de su uso.

30

Esquema 1



Ejemplo 2. Síntesis de SMM (1)

Se secaron todos los objetos de vidrio usados para la síntesis en un horno a 110°C durante la noche. Se añadieron a un matraz de 3 bocas de 1000 ml secado en horno equipado con una barra de agitación, 175 g (72 mmol) de polibutadieno terminado en hidroxilo hidrogenado (HLBH polioli, PM = 2000). Se desgasificó el matraz con el polioli durante la noche y después se purgó con N₂ seco. Se llenó un cilindro graduado de 1000 ml con 525 ml de tolueno anhidro, se selló con un septo de caucho y se purgó con N₂ seco. Se transfirió el tolueno al matraz de 3 bocas por medio de una aguja de doble filo y se agitó el polioli vigorosamente para disolverlo en el disolvente. Se colocó el matraz en un baño de aceite a 65-70°C. Se añadieron 39,70 g (151 mmol) de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato) (HMDI) a un matraz de 250 ml desgasificado equipado con una barra de agitación. Se añadieron a este matraz 150 ml de tolueno anhidro desde un cilindro sellado con un septo de 250 ml, purgado con N₂, desgasificado usando también una aguja de doble filo y se agitó la mezcla para disolver el HMDI en el disolvente. Se añadieron a un matraz de fondo redondo de 50 ml desgasificado 8,75 g (5,00% p/p basado en diol) del catalizador de carboxilato de bismuto seguido por 26 ml de tolueno para disolver el catalizador. Se transfirió la disolución HMDI a un matraz de 1000 ml que contenía el polioli. Se añadió la disolución de catalizador de bismuto (20 ml) inmediatamente después de la adición del HMDI. Se dejó agitar la mezcla de reacción durante 5 h a 70°C para producir un prepolímero de HMDI-HLBH.

Se añadieron en otro matraz de fondo redondo de 50 ml, 74,95 g (180 mmol) de C8-C10 FOH (mezcla de C8-FOH y C10-FOH), se tapó con un septo, se desgasificó y a continuación se purgó con N₂. Se añadió esto al matraz de 1000 ml que contenía el prepolímero. Se realizaron todas las adiciones y las transferencias cuidadosamente en una atmósfera de N₂ seco para evitar cualquier contacto con el aire. Se calentó la mezcla resultante hasta 45°C durante 18 horas para producir SMM (1) con el C8-C10 FOH con extremos ocupados. Se dejó enfriar la disolución SMM hasta temperatura ambiente y se formó una disolución lechosa. Se precipitó la disolución lechosa en MeOH (metanol) y se lavó el precipitado resultante repetidamente con MeOH para formar un material viscoso blanco con consistencia de tipo masa. Se lavó este material semisólido, viscoso dos veces en THF/EDTA (ácido etilendiaminetetraacético) para retirar el catalizador residual seguido por dos lavados sucesivos más en THF/MeOH para retirar monómeros sin reaccionar, subproductos de bajo peso molecular y residuos de catalizador. Se secó primero la SMM en un horno de flujo a 40-120°C en un periodo de 10 horas elevando gradualmente la temperatura y finalmente se secó a vacío a 120°C (24 horas) y se almacenó en un desecador como un semisólido gomoso incoloro. La estructura química de la SMM (1) se muestra en la figura 14.

Ejemplo 3. Síntesis de SMM (2)

Se llevó a cabo la reacción tal como se describe en el ejemplo 2 usando 180 g (74 mmol) de polibutadieno terminado en hidroxilo hidrogenado (HLBH polioliol, PM = 2000) y 30,14 g (115 mmol) de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato) (HMDI) para formar el prepolímero. Se taparon los extremos del prepolímero con 40,48 g (111,18 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (C8-FOH) para formar SMM (2) como un semisólido gomoso incoloro. Tal como se describió anteriormente, se llevaron a cabo los acoplamiento en presencia de catalizador de carboxilato de bismuto y se lavó la SMM de manera similar a SMM (1) y se secó antes de su uso. La estructura química de la SMM (2) se muestra en la figura 14.

Ejemplo 4. Síntesis de SMM (3) (no según la invención)

Se llevó a cabo la reacción tal como se describe en el ejemplo 3 usando 10 g (4 mmol) poli(etileno-co-butileno) (PEB polioliol, PM = 2500) y 2,20 g (8,4 mmol) de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato) (HMDI) para formar el prepolímero. Se taparon los extremos del prepolímero con 3,64 g (10 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (C8-FOH) para formar SMM (3). Tal como se describió anteriormente, se llevaron a cabo los acoplamiento en presencia de catalizador de carboxilato de bismuto y se lavó la SMM de manera similar a SMM (1) y se secó antes de su uso. La estructura química de la SMM (3) se muestra en la figura 14.

Ejemplo 5. Síntesis de SMM (4a)

Se llevó a cabo la reacción tal como se describe en el ejemplo 4, excepto que se cambió el disolvente de tolueno a DMAC. En este caso, 100 g (100 mmol) de poli(2,2-dimetil-1,3-propilcarbonato)diol (PCN, PM 1000) y 40,7 g (155 mmol) de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato) (HMDI) para formar el prepolímero. Se taparon los extremos del prepolímero con 45,5 g (125 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (C8-FOH) para dar SMM (4a). Se modifican el tratamiento final tras la reacción y los procedimientos de lavado posteriores con respecto al ejemplo 4 tal como sigue. Se precipitó la SMM de la mezcla de reacción en DMAC en agua destilada, y se lavó sucesivamente en disolución de IPA/EDTA (isopropanol/ácido etilendiaminotetraacético) seguido por otro lavado en IPA/hexanos para retirar monómeros sin reaccionar, subproductos de bajo peso molecular y residuos de catalizador para dar SMM (4a) como un polvo amorfo blanco. Tal como se describió anteriormente, se llevaron a cabo los acoplamiento en presencia de catalizador de carboxilato de bismuto y se secó a vacío antes de su uso. La estructura química de la SMM (4a) se muestra en la figura 14.

Ejemplo 6. Síntesis de SMM (4b)

Se llevó a cabo la reacción tal como se describe en el ejemplo 5 usando 6,0 g (6,0 mmol) de poli(2,2-dimetil-1,3-propilcarbonato)diol (PM 1000) y 1,90 g (8,5 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) para formar el prepolímero. Se taparon los extremos del prepolímero con 1,4 g (6,0 mmol) de 1H,1H,5H,-perfluoro-1-pentanol (C5-FOH) para formar SMM (3) como un sólido amorfo blanco. Tal como se describió anteriormente, se llevaron a cabo los acoplamiento en presencia de catalizador de carboxilato de bismuto y se lavó la SMM de manera similar a SMM (4a) y se secó antes de su uso. La estructura química de la SMM (4b) se muestra en la figura 15.

Ejemplo 7. Síntesis de SMM (4c)

Se llevó a cabo la reacción tal como se describe en el ejemplo 5 usando 10,0 g (10,0 mmol) de poli(2,2-dimetil-1,3-propilcarbonato)diol (PM 1000) y 4,07 g (15,5 mmol) de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato) (HMDI) para formar el prepolímero. Se taparon los extremos del prepolímero con 2,5 g (12,5 mmol) de 1H,1H-perfluoro-1-butanol (C4-FOH) para formar SMM 4c como un sólido amorfo blanco. Tal como se describió anteriormente, se llevaron a cabo los acoplamiento en presencia de catalizador de carboxilato de bismuto y se lavó la SMM de manera similar a SMM (4a) y se secó antes de su uso. La estructura química de la SMM (4c) se muestra en la figura 15.

Ejemplo 8. Síntesis de SMM (5) (no según la invención)

Se llevó a cabo la reacción tal como se describe en el ejemplo 5 usando 180 g (84,8 mmol) de polibutadieno terminado en hidroxilo (LBHP polioliol, PM = 2000) y 29,21 g (131,42 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) para formar el prepolímero. Se taparon los extremos del prepolímero con 46,31 g (127,18 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (C8-FOH) para formar SMM (5) como un líquido viscoso opaco blanquecino. Tal como se describió anteriormente, se llevaron a cabo los acoplamiento en presencia de catalizador de carboxilato de bismuto y se lavó la SMM de manera similar a SMM (4a) y se secó antes de su uso. La estructura química de la SMM (5) se muestra en la figura 15.

Ejemplo 9. Síntesis de SMM (6)

Se llevó a cabo la reacción tal como se describe en el ejemplo 5 usando 10 g (3,92 mmol) de poli(adipato de

5 dietilenglicol) (PEGA polioliol, PM = 2500) y 1,59 g (6,08 mmol) de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato) (HMDI) para formar el prepolímero. Se taparon los extremos del prepolímero con 2,14 g (5,88 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (C8-FOH) para formar SMM (6) como un líquido viscoso opaco blanquecino. Tal como se describió anteriormente, se llevaron a cabo los acoplamientos en presencia de catalizador de carboxilato de bismuto y se lavó la SMM de manera similar a SMM (4a) y se secó antes de su uso. La estructura química de la SMM (6) se muestra en la figura 16.

Ejemplo 10. Síntesis de SMM (7)

10 Se llevó a cabo la reacción tal como se describe en el ejemplo 5 usando 10 g (5,06 mmol), de poliéster-polioliol de ortoftalato-dietilenglicol (PDP polioliol, PM = 2000) y 1,92 g (7,85 mmol) de diisocianato de m-tetrametileno (TMXDI) para formar el prepolímero. Se taparon los extremos del prepolímero con 2,76 g (7,59 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (C8-FOH) para formar SMM (7) como un sólido incoloro. Tal como se describió anteriormente, se llevaron a cabo los acoplamientos en presencia de catalizador de carboxilato de bismuto y se lavó la SMM de manera similar a SMM (4a) y se secó antes de su uso. La estructura química de SMM (7) se muestra en la figura 16.

Ejemplo 11. Síntesis de SMM (8) (no según la invención)

15 SMM (8), que incluye un segmento blando de poli(óxido de tetrametileno), PTMO, tiene una temperatura de degradación de sólo 229°C y se incluye para comparación. Puede sintetizarse el material de SMM (8) tal como se describe en la patente estadounidense n.º 6.127.507. Se realizaron tanto el acoplamiento de prepolímero como el acoplamiento de grupo tensioactivo usando dialurato de dibutilestaño como catalizador.

Ejemplo 12. Síntesis de SMM (9) (no según la invención)

20 La estructura teórica de SMM (9) es idéntica a la de SMM (8). Se sintetiza el material de SMM (9) usando los métodos del ejemplo 5. Tanto el acoplamiento de prepolímero como el acoplamiento de grupo tensioactivo se realizaron usando un catalizador de carboxilato de Bi para dar SMM (9) como un sólido amorfo blanco.

Ejemplo 13. Estabilidad térmica

25 Se determinan las temperaturas de degradación térmica de las macromoléculas de modificación de superficie (SMM) mediante un instrumento de análisis termogravimétrico (TGA). A menudo se usa el análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad térmica por medio de perfiles de descomposición de pérdida de peso como función de la temperatura. Esto se llevó a cabo usando un analizador termogravimétrico de TA Instruments TGA Q500 (V6.3 Build 189 con analizador automático) que funciona en modo dinámico (alta resolución), Hi-Res™ <resolución: 4, rampa máx.: 50°C/min, temperatura máxima: 500°C.

30 En resumen, se colocaron 20-50 mg de cada muestra en planos de platino de 100 µl (pieza n.º 952018.906) suspendidos de una balanza analítica situada fuera de la cámara del horno. Cuando se justó a cero la balanza, se calentó el recipiente de muestra desde temperatura ambiente hasta 500°C en una atmósfera de nitrógeno, N₂ (velocidad de flujo 40 cc/min en la balanza, 60 cc/min en el horno). El modo Hi-Res TGA varía la velocidad de calentamiento en función de la velocidad de pérdida de peso de la muestra, lo que permite el uso de velocidades de calentamiento altas durante las regiones sin pérdida de peso y velocidades de calentamiento reducidas en las transiciones de pérdida de peso para representar con mayor precisión las características de descomposición de la muestra sometida a prueba. Esta técnica mejora la reproducibilidad y la resolución de las apariciones al separar acontecimientos superpuestos o mal definidos y elimina la dependencia del comportamiento de descomposición de la velocidad de calentamiento. Se trazó un gráfico de TGA indicando la pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso (o derivada) frente a la temperatura usando el software Universal Analysis 2000 (TA Instruments - Waters LLC, versión 4.1D). Si el material está completamente seco, tras el calentamiento hay una aparición (una o dos dependiendo de la naturaleza del polímero) que representa el comienzo de la degradación. Como ejemplo ilustrativo, la figura 1 muestra un perfil termogravimétrico de alta resolución de SMM (1) que indica una primera aparición a una temperatura de degradación T_{d1} de 326°C que representa una pérdida de peso insignificante (-0,87%) debido al segmento duro (unión de isocianato), seguido por una pérdida de peso importante (-29,41%) a T_{d2} de 405°C debido al segmento blando (unión de polioliol) de las SMM.

La figuras 1-6 muestran el patrón de degradación térmica de diversos ejemplos de SMM (1-6) representados por un gráfico termogravimétrico de alta resolución. Los datos térmicos incluyendo los resultados de TGA y DSC se resumen en la tabla 1 a continuación.

50 Ejemplo 14. Calorimetría diferencial de barrido

Se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC) para identificar otras transiciones térmicas de las SMM, tales como la temperatura de transición vítrea (T_g), de la fase amorfa o los puntos de fusión de las fases cristalinas de las SMM.

Se llevó a cabo el análisis usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de TA Instruments Q100 (V9.6 Build 290) con un sistema de enfriamiento refrigerado de TA Instruments (RCS-90; 970008.902) y analizador automático (pieza n.º 971000.901). Se realizó el análisis bajo nitrógeno con una velocidad de flujo de 50 cc/min.

5 En resumen, se pesaron con precisión 2-10 mg de cada muestra y se sellaron herméticamente en cubetas de aluminio (pieza n.º 900793.901) con tapas de aluminio (900794.901). Se usó una segunda cubeta vacía sellada como referencia. Se colocaron ambas cubetas en un disco termoelectrónico que transfiere calor a las cubetas desde un bloque de calentamiento controlado. Se elevó o disminuyó la temperatura del bloque de calentamiento de manera lineal y se monitorizó el flujo de calor diferencial resultante a las cubetas de muestra y de referencia por un termopar.

10 Para la primera serie de calentamiento-enfriamiento, se calentaron las muestras desde -90°C hasta 150°C, se enfriaron de nuevo hasta -90°C. A esto le siguió una segunda serie de calentamiento-enfriamiento desde -90°C hasta 150°C. Se fijaron las velocidades de calentamiento y enfriamiento a 10°C/min. Se realizaron varios barridos de calentamiento y enfriamiento (habitualmente 2 o 3) de este modo para eliminar cualquier artefacto asociado con la historia térmica. Se identificaron las transiciones térmicas mediante un cambio en la capacidad de calentamiento con la temperatura que se representa a continuación como una gráfica de DSC. Se analizaron los barridos de DSC con el software Universal Analysis 2000 (TA Instruments - Waters LLC, versión 4.1D). Se calcularon las transiciones térmicas tales como temperaturas de transición vítrea y puntos de fusión con el software para el primer y el segundo calentamiento, pero solo se registraron los datos del segundo calentamiento.

20 Las transiciones térmicas están relacionadas con el estado de los segmentos duros y blandos en la cadena del polímero. La T_g es indicativa de la transición desde un estado vítreo rígido hasta un estado amorfo en el que la movilidad de la cadena principal del polímero aumenta y se identifica como un cambio de línea base en el barrido de DSC. Los valores en la tabla 1 para la T_g muestran el comportamiento del segmento blando, ya que responde a un cambio en la temperatura.

Tabla 1. Análisis de TGA y DSC de SMM de Endexo™

SMM	Duro, % en peso	Blando, % en peso	F_T^a , % en peso	PM ^b	TGA ^c , °C		T_g^f	Aspecto
					T_{d1}^d (% de pérdida de peso)	T_{d2}^d (% de pérdida de peso)		
1	13,9	64,6	22	3785	326 (-0,9)	406 (-29,4)	-44	Semisólido gomoso, incoloro
2	12,4	76,2	11,4	6372	319 (-0,8)	401 (-26)	-46	Semisólido gomoso, incoloro
3*	14,0	66,6	19,4	3753	220 (-0,8)	404 (-28)	26	Sólido blanquecino ceroso
4a	22,4	56,9	20,7	3515	284 (-0,5)	288 (->75)	28	Sólido amorfo blanco
4b	21,3	63,9	14,8	3131	270 (-1)	337 (-99)	10	Sólido grueso blanco
4c	24,7	62,8	12,6	3187	272 (-4)	341 (-40)	28	Sólido amorfo blanco
5*	11,8	75,3	12,9	5641	283 (-2,6)	407 (-31,2)	-46	Líquido viscoso incoloro
6	11,9	77,1	11,0	6617	311 (-1,9)	374 (-29)	-38	Líquido viscoso incoloro
7	13,5	73	13,5	5411	263 (-0,9)	363 (-29)	19	Sólido incoloro
8*	16,3	48,5	35,3	2065	229 (-1,3)	353 (-57)	-75	Sólido amorfo blanco
9*	16,3	48,5	35,3	2065	276 (-2)	407 (65)	30	Sólido amorfo blanco

^a % de grupos F con extremos ocupados ^b Peso molecular teórico en Daltons. ^c Análisis termográfico de alta resolución bajo N ₂ ^d Temperatura de degradación T _{d1} en °C, desde la primera aparición, representa el segmento duro, ^e Degradación T _{d2} en °C del segmento blando, desde la segunda aparición. ^f Temperatura de transición vítrea (°C) en un calorímetro diferencial de barrido tras el segundo calentamiento. * no según la invención

- 5 Tal como se muestra en la tabla 1, puede conseguirse un gran aumento en la estabilidad térmica escogiendo la unidad de diol o el segmento blando apropiado. Por ejemplo, el uso de un segmento blando seleccionado de un grupo poliolefínico, tal como polibutadieno, polibutadienos hidrogenados o poli(etileno-co-butileno) (SMM 1, 2, 3, 25), o policarbonato-poliol (SMM 4a, 4b, 4c), poli(adipato de dietilenglicol) o poliéster-poliol de ortoftalato-dietilenglicol (SMM 6, 7) puede aumentar la estabilidad térmica de la SMM. Esto es bastante evidente al comparar las temperaturas de degradación térmica de SMM (1-7) con SMM 8 y 9 (ninguna según la invención) que se basan únicamente en poliéter-poliol. Por ejemplo, al comparar los datos de TGA de SMM (1) y (2) frente a SMM (8), las T_{d1} de SMM (1) y SMM (2) son de 326 y 319°C que son considerablemente superiores a SMM (8) con una T_{d1} = 229°C.
- 10 Además, se observa un aumento significativo en la estabilidad para materiales acoplados usando catalizador de carboxilato de bismuto en vez de dialurato de dibutilestaño (es decir, comparando SMM (8), T_{d1} = 229°C con SMM (9), T_{d1} = 276°C). Una ventaja adicional al trabajar con catalizador de bismuto es que no es tóxico y es respetuoso con el medio ambiente en comparación con los catalizadores de estaño. Se cree que los catalizadores de bismuto son más selectivos en su reactividad y que evitan posibles reacciones secundarias con isocianato que conduce a uniones de urea en presencia de cantidades trazas de agua. Estas reacciones secundarias pueden alterar la simetría en la cadena principal de la SMM, lo que afecta a las propiedades térmicas, tales como T_d y T_g.
- 15

Ejemplo 15. Mezclas de Carbothane™, polietileno (PE) y polipropileno (PP)-SMM

- 20 Se obtuvieron películas de colada en disolución a partir de tres polímeros de base diferentes que se usan ampliamente en la industria. Estos son Carbothane™ (dureza Shore 85 A), polietileno (PE) y polipropileno (PP). Se mezclaron los polímeros de base con SMM selectivas en el 4-5% (p/p) en el disolvente apropiado para dar una variedad de mezclas. Por ejemplo, se mezcló Carbothane con SMM 3, 4a u 8 en disolvente DMAC y se colaron las películas sobre sustratos de Teflon™ o aluminio. En otro ejemplo se mezcló PE con SMM 1, 2, 3, 4a, 5 u 8 en disolvente de clorobenceno y se colaron las películas sobre sustrato de vidrio (las SMM 3, 5 y 8 no son según la invención). Finalmente, se mezcló PP con SMM 1 y 2 en disolvente de clorobenceno y se formaron películas sobre sustratos de vidrio.
- 25

Ejemplo 16. Análisis elemental de superficie mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

- 30 Se usaron Carbothane™ (Thermedics Inc MA, EE.UU.), PE y PP como polímero de control y se analizaron las mezclas del polímero de base-SMM del ejemplo 15 mediante XPS para determinar la concentración de flúor de superficie (hidrófobo) así como los compuestos químicos de uretano (grupos polares). Se realizaron las mediciones con un solo ángulo de despegue de 90° correspondiente a una profundidad de 100 Å y se analizaron usando un área superficial de 4 x 7 mm² (suficientemente representativa de la película que estaba analizándose) que se bombardeó con los rayos X. Se estudiaron las películas para determinar los porcentajes atómicos relativos de flúor (F), oxígeno (O), nitrógeno, carbono (C) y silicio. Solo se proporcionan los resultados del % atómico de flúor (F), el elemento de interés, para 3 polímeros de base diferentes usados como control, así como modificado con SMM tal como ilustra la
- 35 tabla 2.

Ejemplo 17. Mediciones del ángulo de contacto

- 40 El ángulo de contacto es una medida útil de las propiedades de superficie de los materiales (por ejemplo para medir la humectabilidad relativa). Se usaron Carbothane™ (Thermedics Inc MA, EE.UU.), PE y PP como polímero de control y se analizaron las mezclas de polímero de base-SMM del ejemplo 15. Se midieron el ángulo de contacto de avance y retroceso del agua y el ángulo de contacto de avance de la disolución de isopropanol al 70% sobre las películas usando un sistema de análisis de forma de gota de Kruss (DSA100). Se inyectaron las disoluciones con una jeringa de 500 µl (pieza n.º SY20) y una aguja de 0,5 mm de diámetro, 25 mm de longitud (pieza n.º NE13). Se tomaron las imágenes usando la cámara digital incorporada conectada a un ordenador y se procesaron usando el software de análisis de forma de gota de Kruss DSA1.

45 Preparación de la muestra

Se cortaron las películas en tiras de 1 cm por 5 cm y se montaron en los bordes de portaobjetos de vidrio con cinta adhesiva de doble cara. Se secaron todas las muestras montadas a temperatura ambiente a vacío durante la noche

antes del análisis.

Parámetros de gota:

Tamaño de gota: 20 μ l

Velocidad de gota: 30 μ l/s

5 Tipo de gota: gota sésil

Se midieron los ángulos de contacto de avance y retroceso tomando las imágenes instantáneas de avance y retroceso de la gota de la disolución. Se tomó el ángulo de contacto de avance tras inyectar 20 μ l sobre la superficie de la película, manteniendo la aguja dentro de la burbuja. Después de que se inyectaran 20 μ l adicionales en la burbuja, se retiraron 20 μ l de la burbuja y se tomó el ángulo de retroceso inmediatamente. Se procesaron las imágenes con el software de análisis de forma de gota de Kruss DSA1 y se midieron los ángulos de contacto a ambos lados de la gota usando el "método de tangente 2", que determina la pendiente del punto de contacto trifásico en la línea de base seleccionada manualmente. Si las superficies son hidrófilas, el líquido resulta atraído hacia la superficie y por tanto, los ángulos de contacto serán bajos. De manera similar para las superficies hidrófobas, el líquido tratará de establecer un contacto mínimo con la superficie y por tanto, los ángulos de contacto serán altos.

10 Posteriormente, se miden también los ángulos de retroceso retirando parcialmente la gotita de agua. En muchos casos hay una clara diferencia entre los ángulos de avance y retroceso, lo que se denomina histéresis del ángulo de contacto. Esta es una medida de la topografía de superficie (superficie lisa o rugosa), heterogeneidad química y cambios en la química. Los resultados de los ángulos de avance tanto en disoluciones acuosas como en disoluciones de IPA al 70% con los mismos polímeros de base que se mencionaron en el ejemplo 16 también se

15 facilitan en la tabla 2. Se realizaron seis mediciones y en cada lado de la gota y se promediaron.

20

Tabla 2. Análisis de XPS y ángulo de contacto de películas Carbothane™, PP y PE modificadas con SMM

Análisis	Polímero de base	SMM (1)		SMM (2)		SMM (3)*		SMM (4a)		SMM (5)*		SMM (8)*	
		0%	4-5%	0%	4-5%	0%	4-5%	0%	4-5%	0%	4-5%	0%	4-5%
XPS-F de superficie (atm %)	PU ^a	---	---	---	---	0	20	0	20	---	---	0	40
	PE ^b	0	18	0	20	0	44	0	24	0	8	0	38
	PP ^c	0	21	0	21	---	---	---	---	---	---	---	---
Ángulo de contacto de avance en agua	PU	---	---	---	---	101	121	101	115	---	---	101	121
	PE	108	125	108	123	108	119	108	122	108	116	108	115
	PP	108	117	108	115	---	---	---	---	---	---	---	---
Ángulo de contacto de avance en disolución de IPA al 70%	PU	---	---	---	---	45	70	45	73	---	---	45	66
	PE	43	75	43	64	43	82	43	75	43	75	43	75
	PP	33	71	33	76	---	---	---	---	---	---	---	---

^a PU = Un poliuretano comercial, por ejemplo Carbothane™ (Thermedics Inc MA, EE.UU.).

^b PE = Un polietileno comercial

^c PP = Un polipropileno comercial

* no según la invención

En cada ejemplo, las mezclas de SMM con polímero de base presentan una cantidad sustancial de flúor de superficie (véanse los datos de XPS que comparan formulaciones de SMM al 0% con SMM al 4-5%), lo que a su vez aumenta tanto la repelencia al agua y como al alcohol de las mezclas de SMM (véanse los datos de ángulo de contacto en agua y alcohol que comparan formulaciones de SMM al 0% con SMM al 4-5%).

- 5 Por el contrario, cuando se mezcló SMM (8) ($T_{d1} = 229^{\circ}\text{C}$, véase la tabla 1) con PE al 4% elaborándose en una extrusora a 220°C , se observó una degradación sustancial de la SMM (evidenciada por el desprendimiento de humos y el líquido condensado). La mezcla resultante mostró un contenido en flúor de superficie reducido y una reducida repelencia al agua y al alcohol en comparación con las mezclas que se formaron sin degradación.

Ejemplo 18. Datos para SMM adicionales

- 10 Se prepararon otras SMM usando los métodos descritos anteriormente. Las propiedades de degradación térmica de estas SMM se resumen a continuación en la tabla 3.

Tabla 3: Segmentos duro, blando, de grupos de extremo de flúor y temperaturas de degradación

Segmento blando- PM de polioliol (%)	Segmento duro Diisocianato	Grupos de extremo de flúor (%)	TGA en $^{\circ}\text{C}$ (N_2) ^a	
			T_{d1}	T_{d2}
HLBH-2000 (64,6)	HMDI (13,9)	C8-C10 FOH (22)	326	406
HLBH-2000 (66,0)	HMDI (14,3)	C8-FOH (19,8)	312	402
HLBH-2000 (77,7)	IPDI (10,7)	C8-FOH (11,6)	302	----
HLBH-3000 (83,0)	IPDI (8,1)	C8-FOH (8,9)	270	----
HLBH-2000 (76,2)	HMDI (12,4)	C8-FOH (11,4)	319	401
HLBH-2000 (76,9)	TMXDI (11,6)	C8-FOH (11,5)	337	----
HLBH-2000 (80,4)	HMDI (11,6)	C8-FOH (8,0)	321	397
PCN-1000 (56,9)	HMDI (22,4)	C8-FOH (20,7)	284	288
PCN-1000 (57,8)	TMXDI (21,2)	C8-FOH (21,0)	275	296
PCN-1000 (63,9)	IPDI (21,3)	C5-FOH (14,8)	270	337
PCN-1000 (62,8)	HMDI (24,7)	C4-FOH (12,6)	272	341
PHCN-2000 (72,5)	HMDI (14,3)	C8-FOH (13,2)	247	300
PHCN-2000 (73,2)	TMXDI (13,4)	C8-FOH (13,3)	204	308
PEB-2500 (66,6)	HMDI (14,0)	C8-FOH (19,4)	220	424
PEB-2500 (67,3)	TMXDI (13,1)	C8-FOH (19,6)	201	408
LBHP-2000 (75,3)	IPDI (11,8)	C8-FOH (12,9)	283	407
LBHP-2000 (74,4)	TMXDI (12,8)	C8-FOH (12,8)	231	407
LBHP-2000 (64,4)	IPDI (13,5)	C8-FOH (22,1)	210	404
LBHP-2000 (79,7)	IPDI (11,1)	C8-FOH (9,1)	233	404
LBH-2000 (74,3)	IPDI (12,3)	C8-FOH (13,4)	248	435
PEGA-2000 (78,5)	IPDI (10,3)	C8-FOH (11,2)	241	364
PEGA-2000 (77,1)	HMDI (11,9)	C8-FOH (11,0)	311	374
PEGA-2000 (77,7)	TMXDI (11,2)	C8-FOH (11,1)	246	350
PDP-2000 (73,9)	IPDI (12,5)	C8-FOH (13,6)	270	340
PDP-2000 (72,3)	HMDI (14,4)	C8-FOH (13,3)	230	340
PDP-2000 (73,0)	TMXDI (13,5)	C8-FOH (13,5)	263	363
SPN -1000 (57,7)	HMDI (22,0)	C8-FOH (20,3)	206	309
SPH-2000 (72,7)	HMDI (14,2)	C8-FOH (13,1)	257	334
BPAE-1000 (39,4)	HMDI (31,5)	C8-FOH (29,1)	229	318

REIVINDICACIONES

1. Modificador de superficie de fórmula (I):



en la que

5 (i) A es un segmento blando que comprende polibutadieno hidrogenado, poli(carbonato de 2,2-dimetil-1-3-propilo) poli(adipato de dietilenglicol), poliéster de dietilenglicol-anhídrido ortoftálico o poliéster de 1,6-hexanodiol-anhídrido ortoftálico;

10 (ii) B es un segmento duro que comprende un uretano formado a partir de un diisocianato seleccionado de: 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); 3-isocianatometilo, ciclohexil-isocianato de 3,5,5-trimetilo; diisocianato de m-tetrametilxileno; diisocianato de hexametileno, 4,4'-metilen-bis(fenil)isocianato y 2,4-diisocianato de tolueno; y

(iii) G es un grupo tensioactivo seleccionado de poldimetilsiloxanos, hidrocarburos, polifluoroalquilos, poliéteres fluorados, y combinaciones de los mismos, en la que n es un número entero desde 1 hasta 10 y en el que dicho modificador de superficie tiene un peso molecular teórico de menos de 10.000 Daltons y

15 dicho modificador de superficie tiene una temperatura de degradación térmica de entre 250°C y 345°C cuando dicha temperatura de degradación térmica se mide mediante análisis termogravimétrico de alta resolución (Hi-Res TGA), en el que dicha temperatura de degradación térmica corresponde a la primera aparición de pérdida de peso (T_{d1}).

2. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que

(i) dicho segmento blando comprende polibutadieno hidrogenado;

(ii) dicho segmento duro se forma a partir de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); y

20 (iii) dicho grupo tensioactivo comprende un polifluoroalquilo y se forma a partir de un alcohol perfluorado.

3. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que

(i) dicho segmento blando comprende poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato);

(ii) dicho segmento duro se forma a partir de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); y

(iii) dicho grupo tensioactivo comprende un polifluoroalquilo y se forma a partir de un alcohol perfluorado.

25 4. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que

(i) dicho segmento blando comprende poli(adipato de dietilenglicol);

(ii) dicho segmento duro se forma a partir de 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato); y

(iii) dicho grupo tensioactivo comprende un polifluoroalquilo y se forma a partir de un alcohol perfluorado.

5. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que

30 (i) dicho segmento blando comprende poliéster-poliol de ortoftalato-dietilenglicol;

(ii) dicho segmento duro se forma a partir de diisocianato de m-tetrametilxileno; y

(iii) dicho grupo tensioactivo comprende un polifluoroalquilo y se forma a partir de un alcohol perfluorado.

6. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que dicho segmento blando comprende polibutadieno hidrogenado.

35 7. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que dicho segmento blando comprende poli(2,2-dimetil-1-3-propilcarbonato).

8. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que dicho segmento blando comprende poli(adipato de dietilenglicol).

9. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que dicho segmento blando comprende poliéster de dietilenglicol-anhídrido ortoftálico o poliéster de 1,6-hexanodiol-anhídrido ortoftálico.

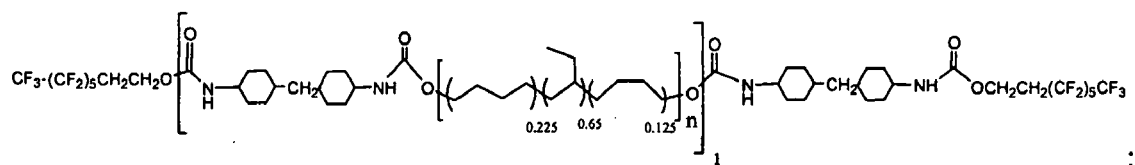
5 10. Modificador de superficie según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que dicho grupo tensioactivo comprende un grupo polifluoroalquilo que es 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanol; 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol; 1H,1H,5H-perfluoro-1-pentanol; y 1H,1H, perfluoro-1-butanol, o mezclas de los mismos.

11. Modificador de superficie según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que dicho grupo tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en radicales de fórmula general $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_r\text{CH}_2\text{CH}_2-$ en la que r es 2-20, y $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_s(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\chi$ en la que χ es 1-10 y s es 1-20.

10

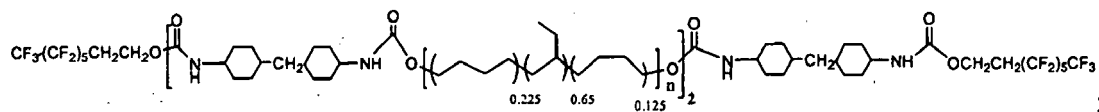
12. Modificador de superficie según la reivindicación 1, en el que dicho modificador de superficie se selecciona de

(a) SMM1, que tiene una estructura según la siguiente fórmula,



;

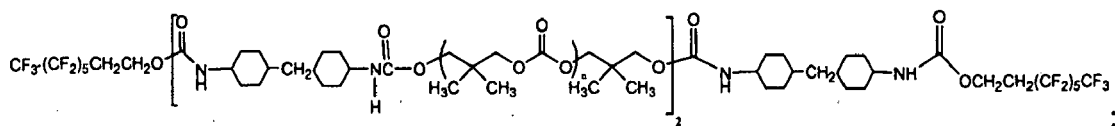
(b) SMM2, que tiene una estructura según la siguiente fórmula,



;

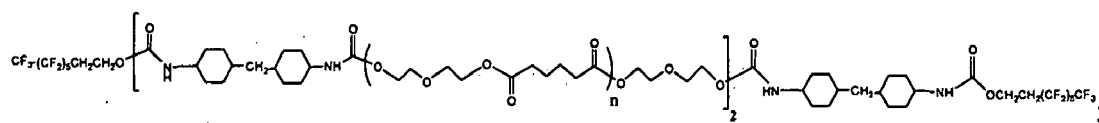
15

(c) SMM4a, que tiene una estructura según la siguiente fórmula,



;

(d) SMM6, que tiene una estructura según la siguiente fórmula,

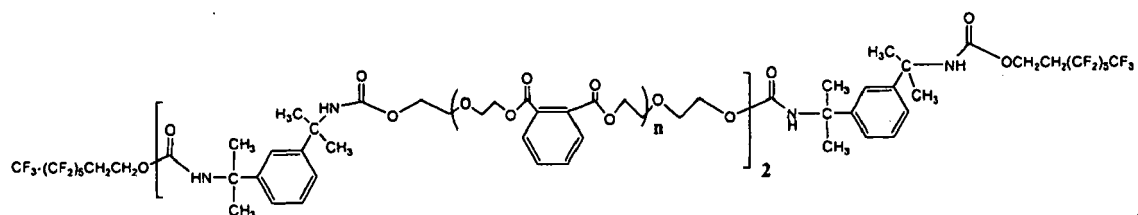


;

20

y

(e) SMM7, que tiene una estructura según la siguiente fórmula,



13. Mezcla que comprende un modificador de superficie según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, mezclado con un polímero de base.

14. Mezcla según la reivindicación 13, en la que dicho polímero de base se selecciona de polipropilenos, polietilenos, poliésteres, poliuretanos, nailons, polisiliconas, poliestireno, poli(metacrilatos de metilo), poli(acetatos de vinilo), policarbonatos, poli(acrilonitrilo-butadieno), estireno, poli(cloruro de vinilo), y combinaciones de los mismos.

5 15. Mezcla según la reivindicación 13, en la que dicho modificador de superficie es SMM6, que tiene una estructura según la siguiente fórmula,

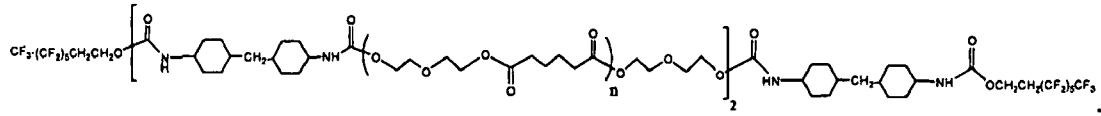


Figura 1

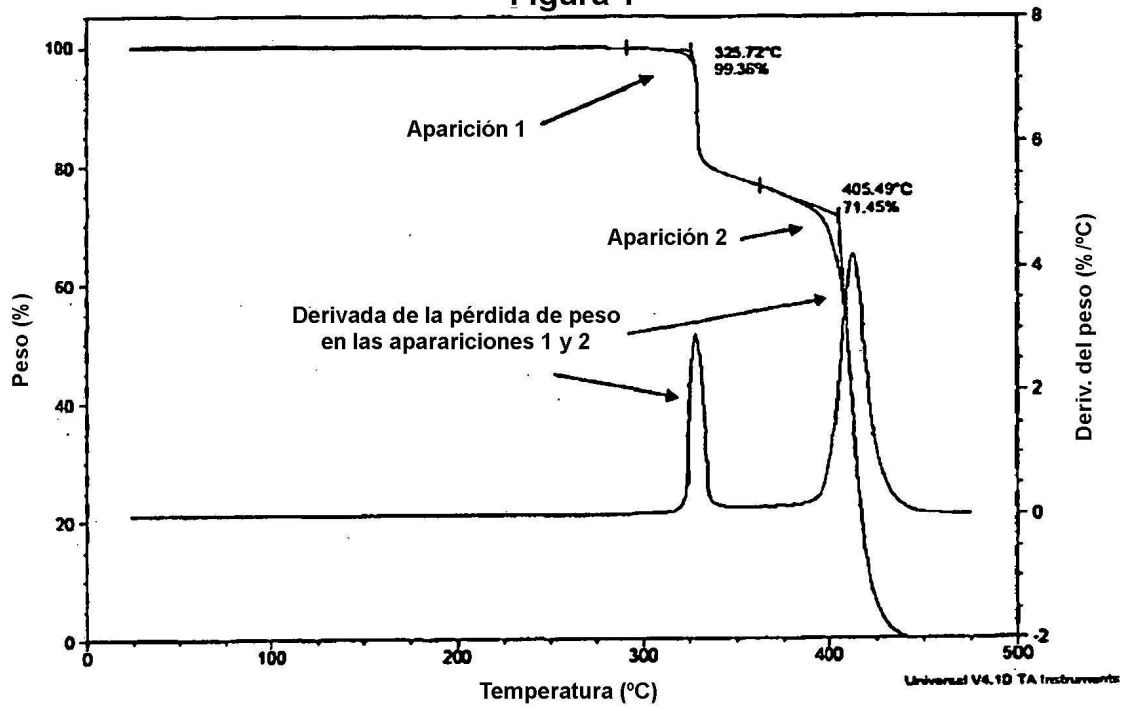


Figura 2

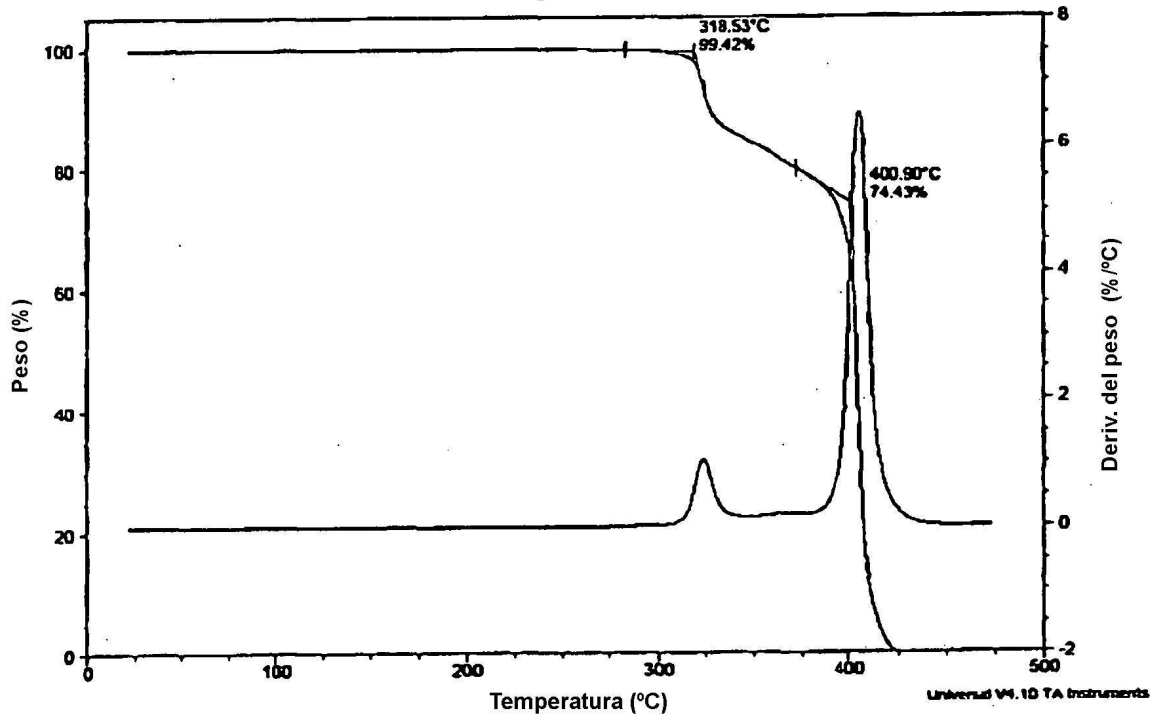


Figura 3 (no según la invención)

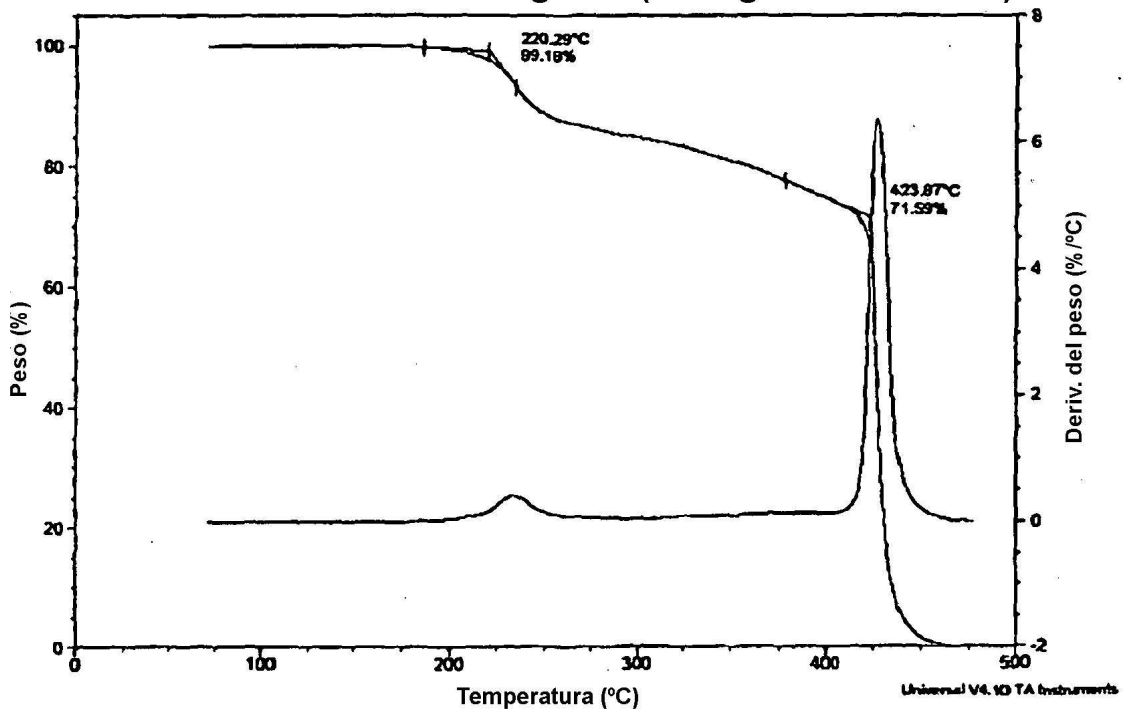


Figura 4

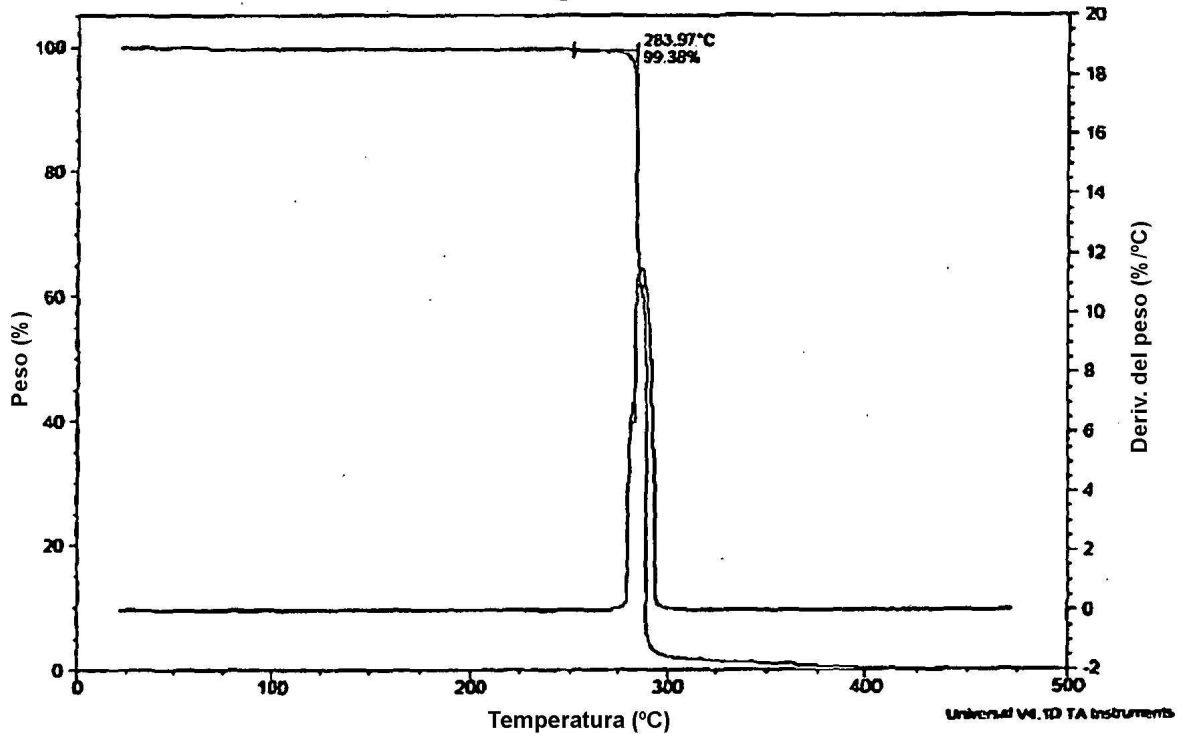


Figura 5 (no según la invención)

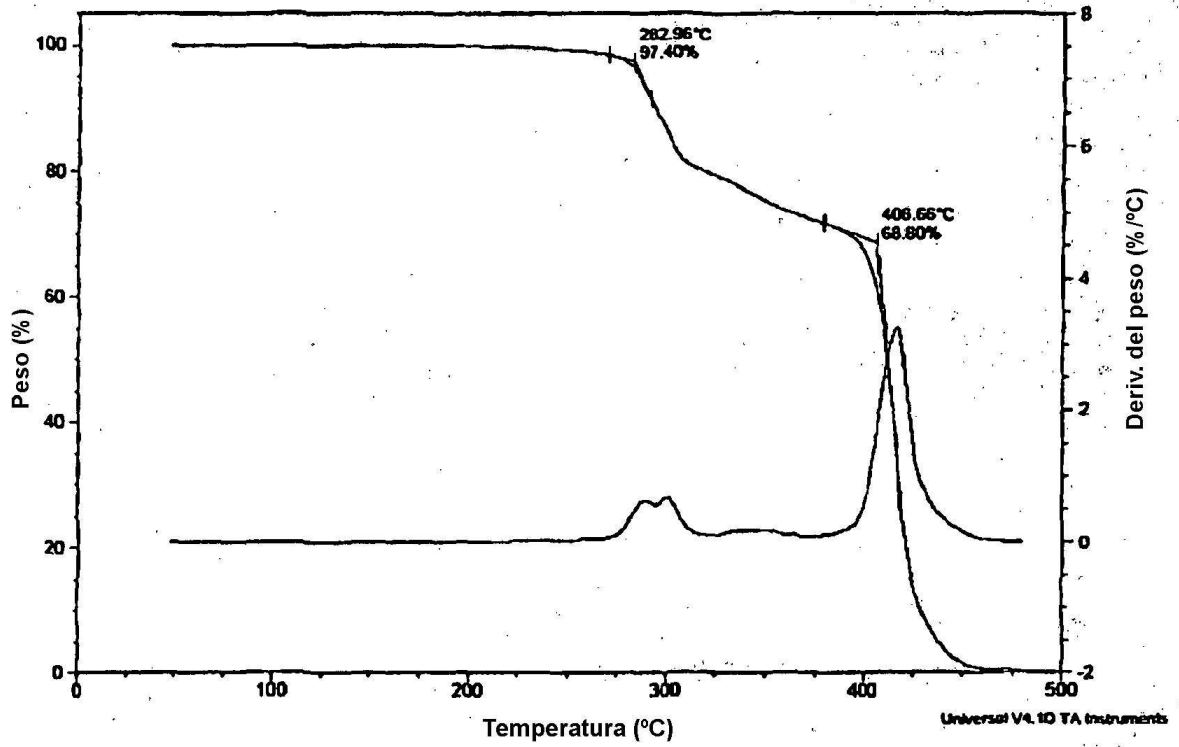


Figura 6

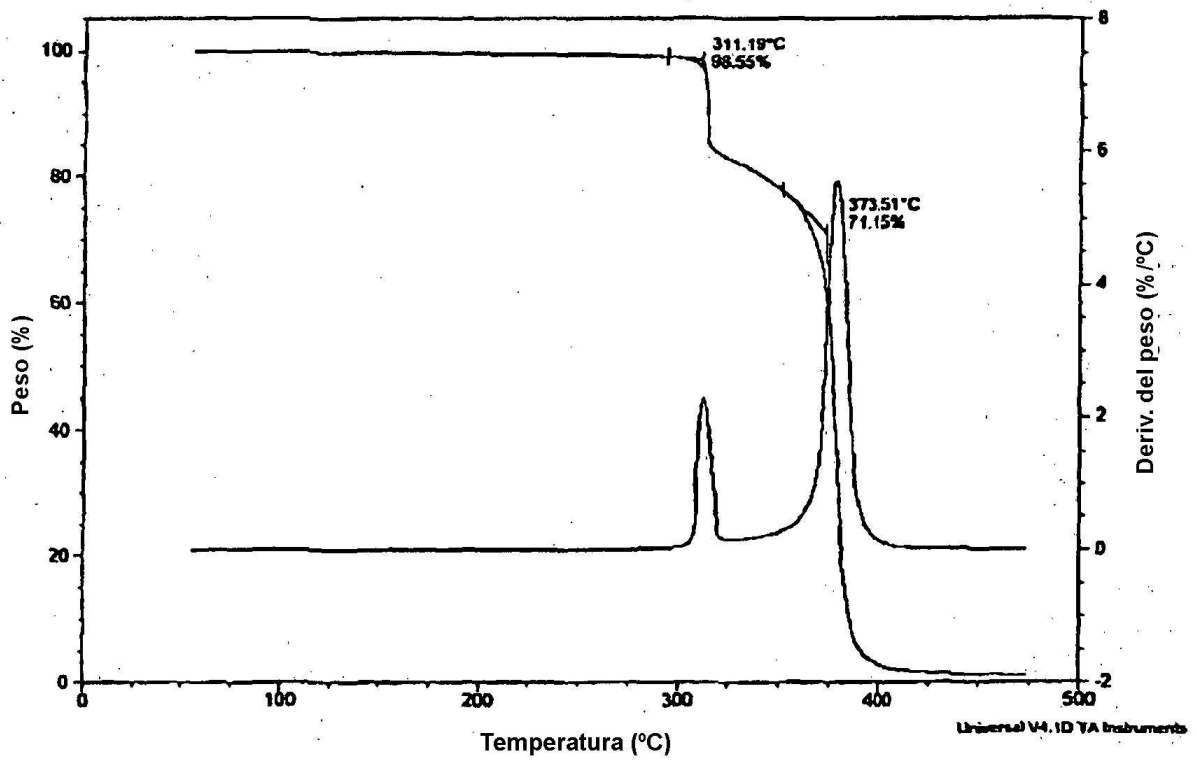


Figura 7

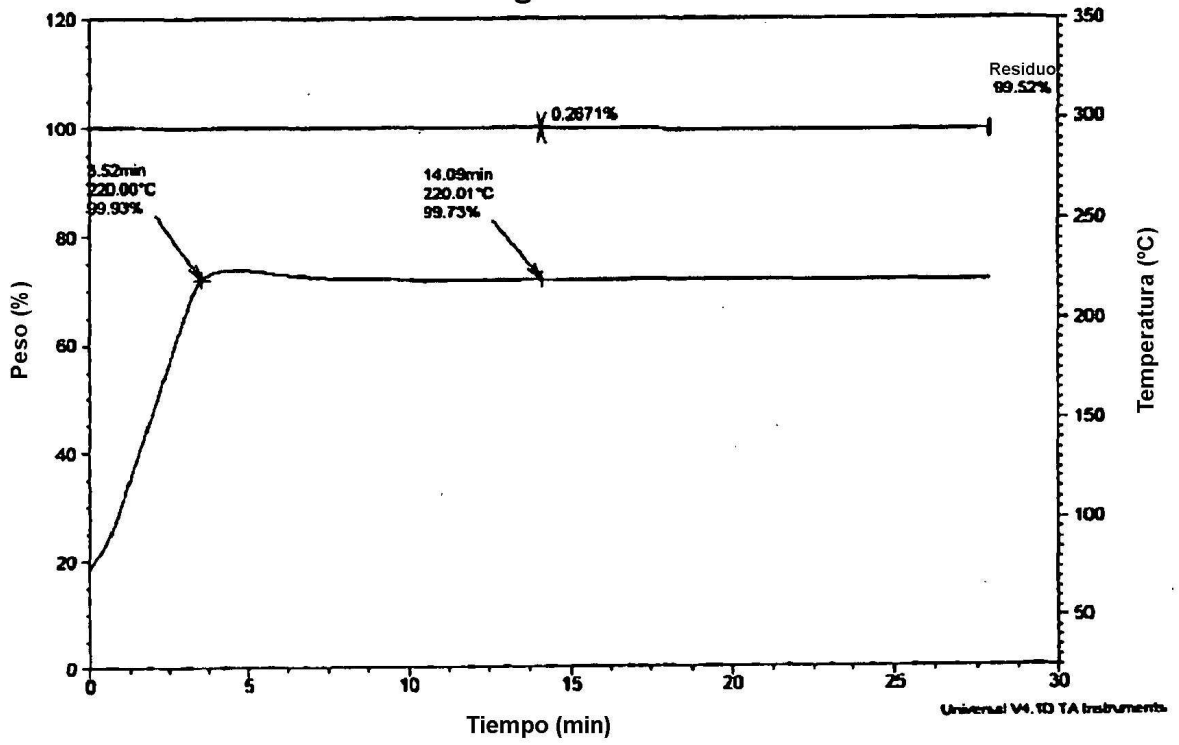


Figura 8

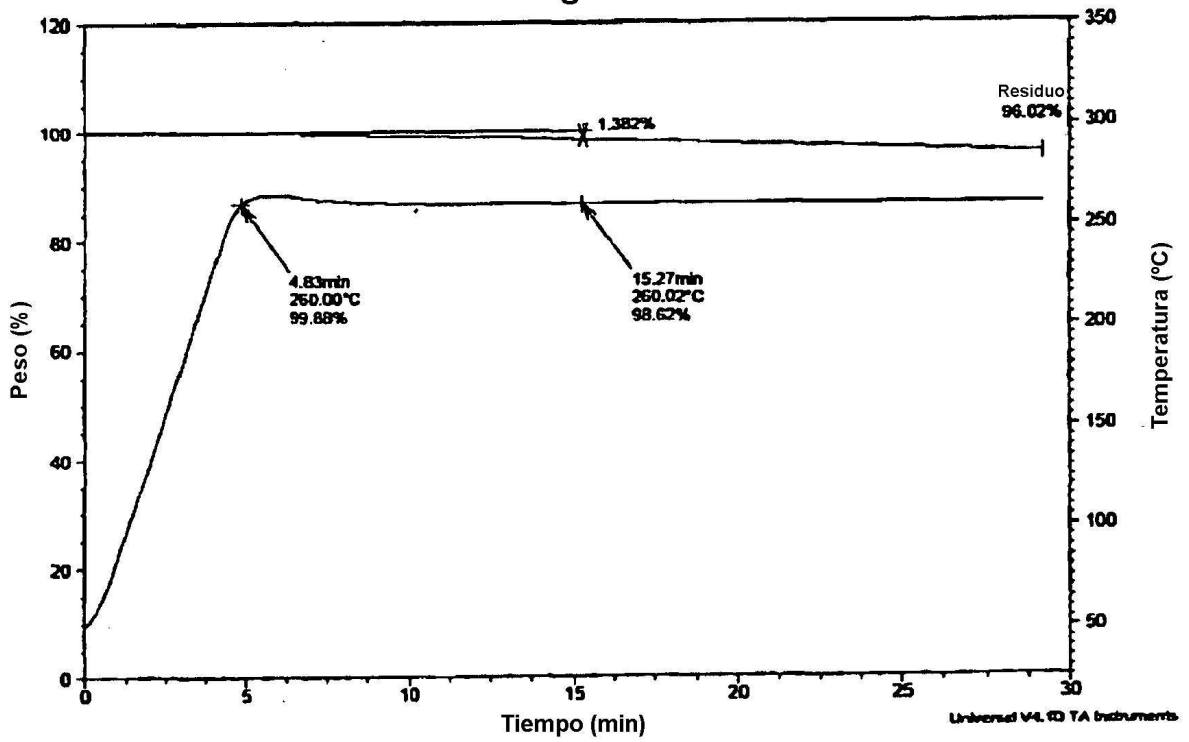


Figura 9

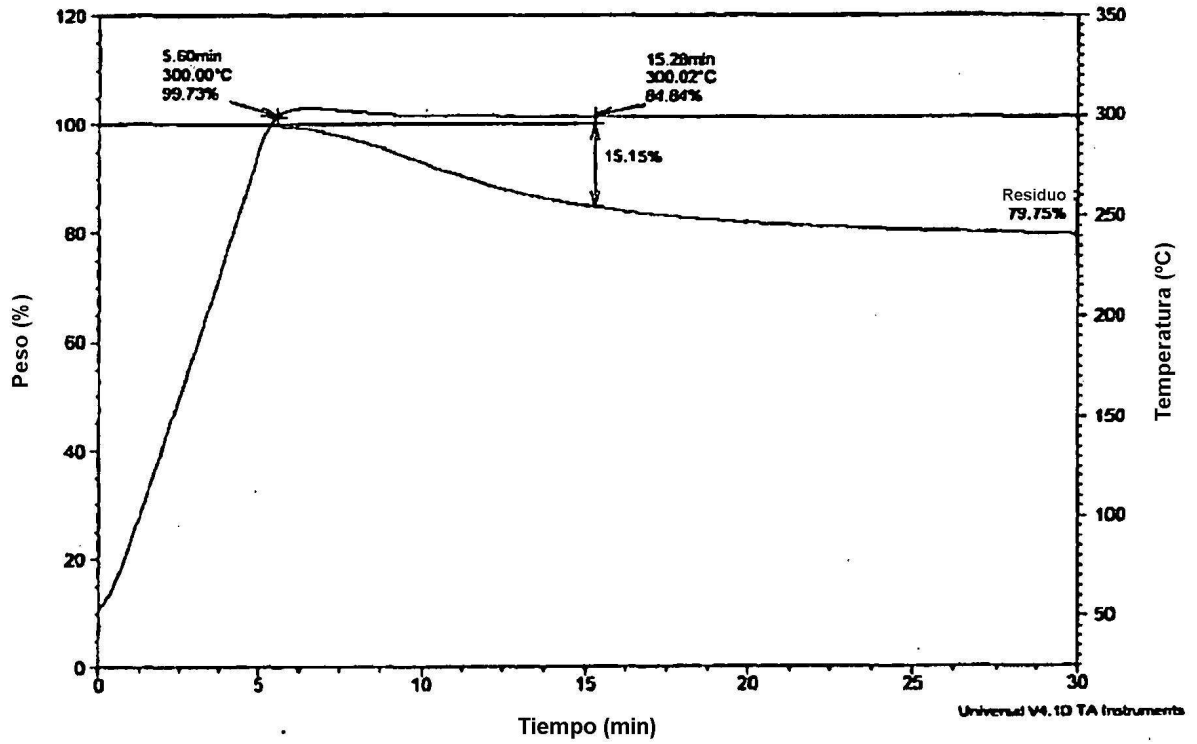


Figura 10

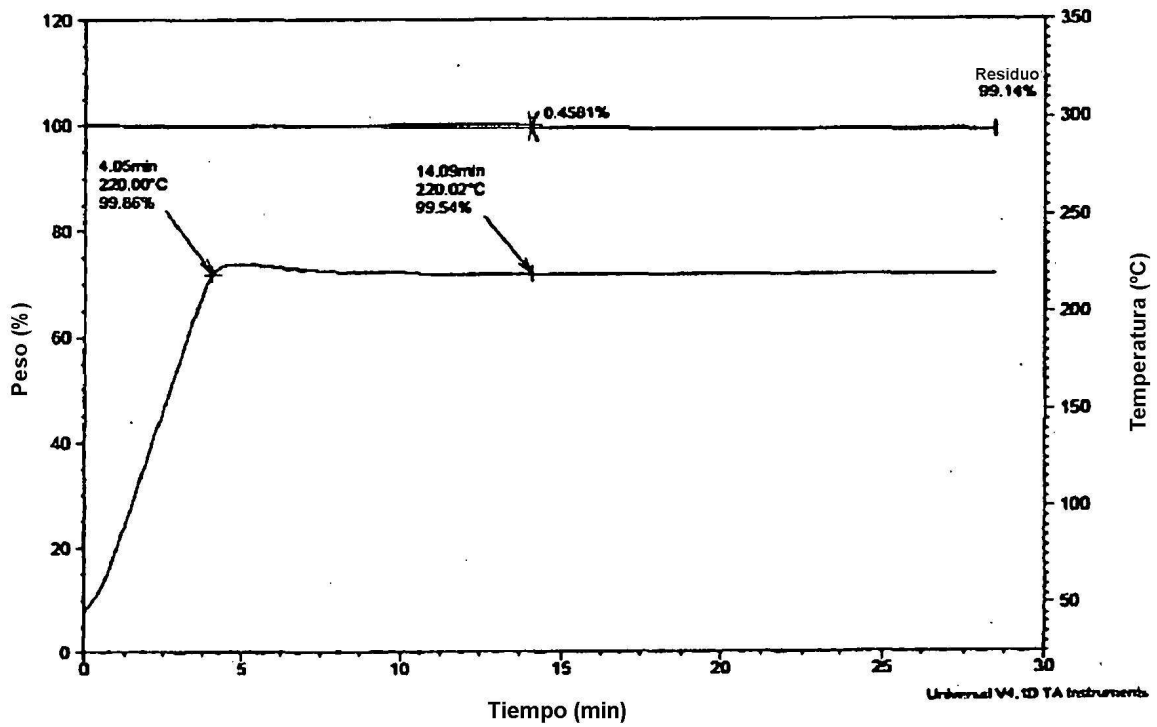


Figura 11

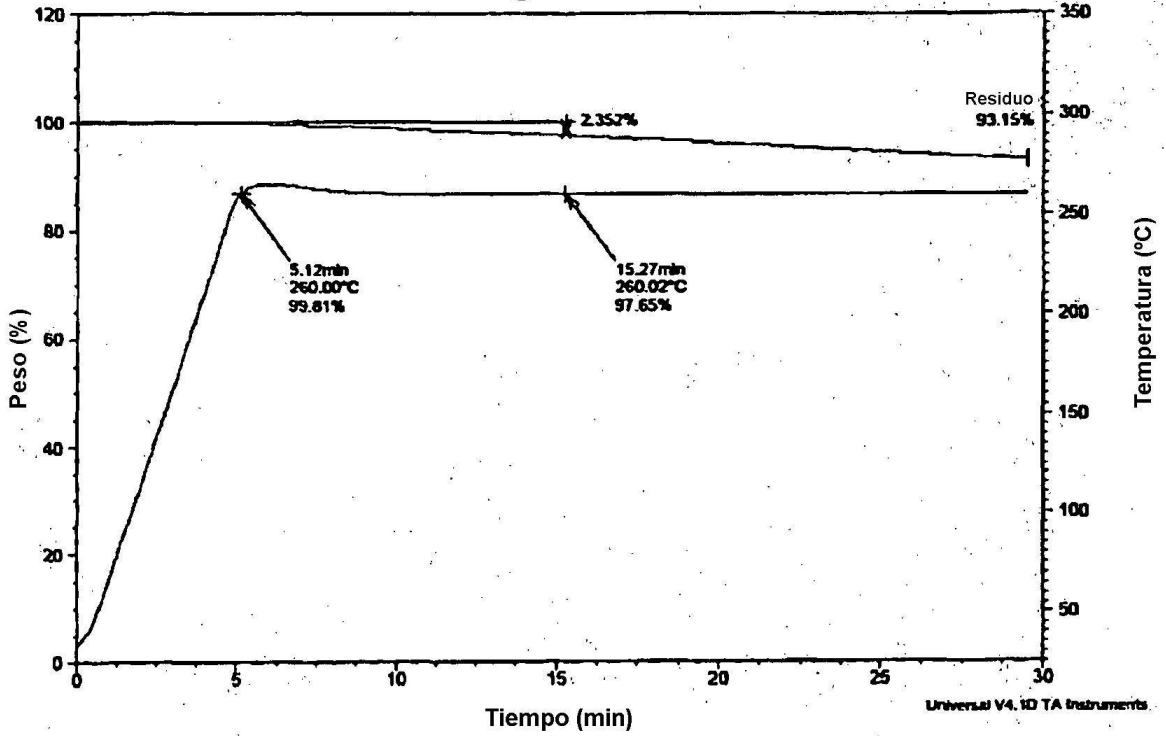


Figura 12

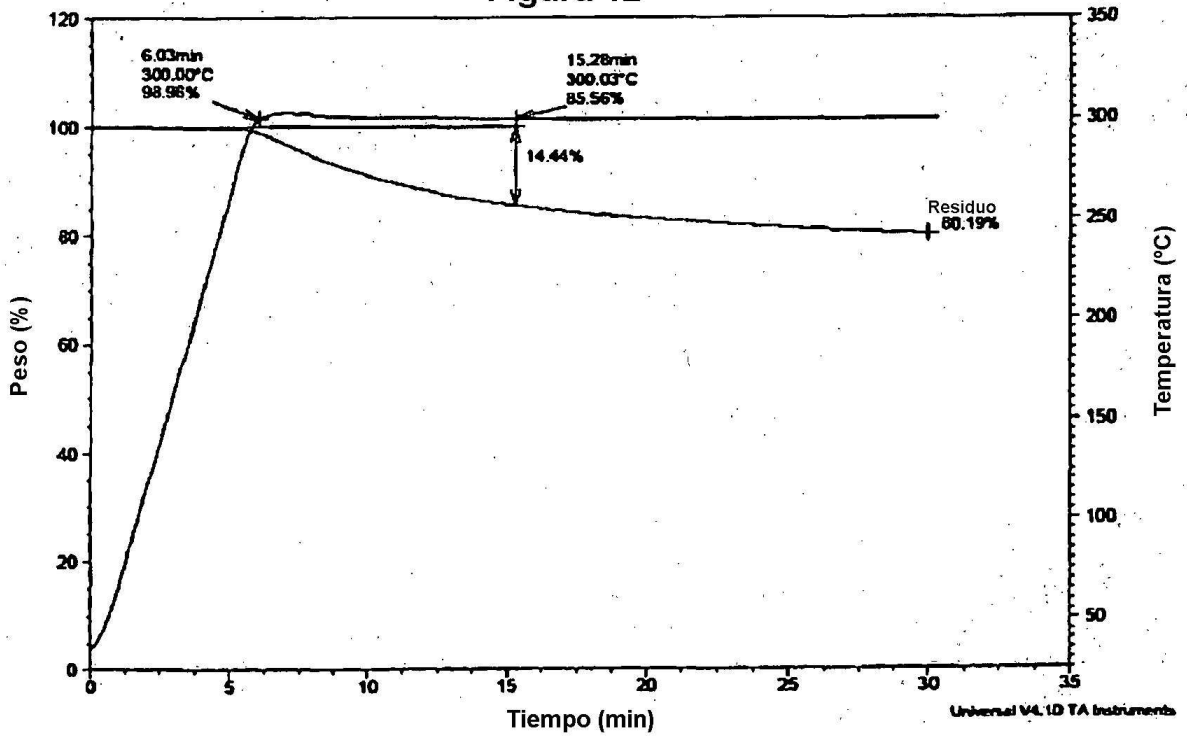


Figura 13

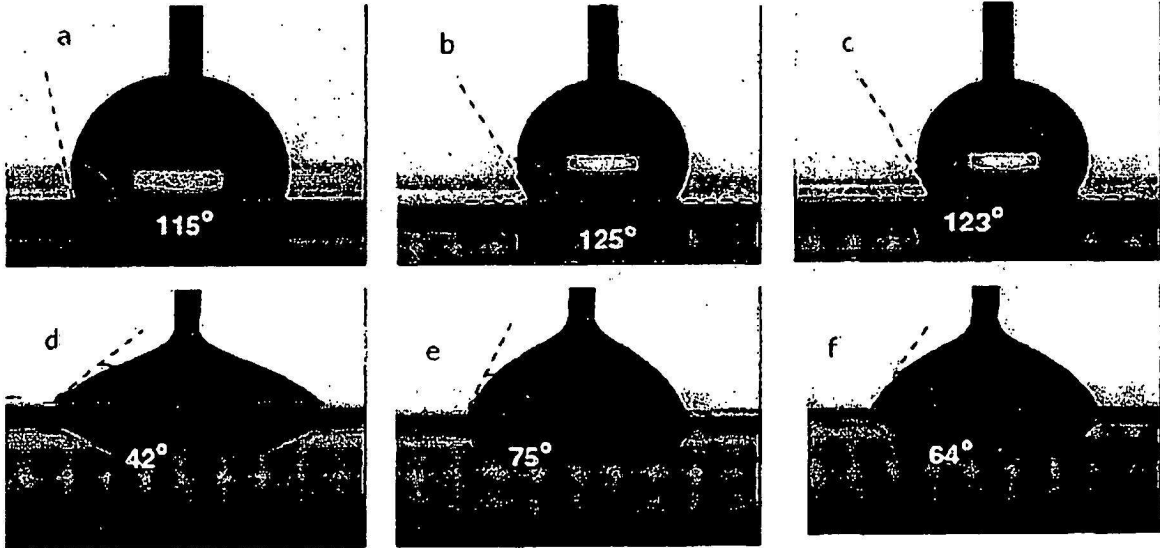


Figura 14

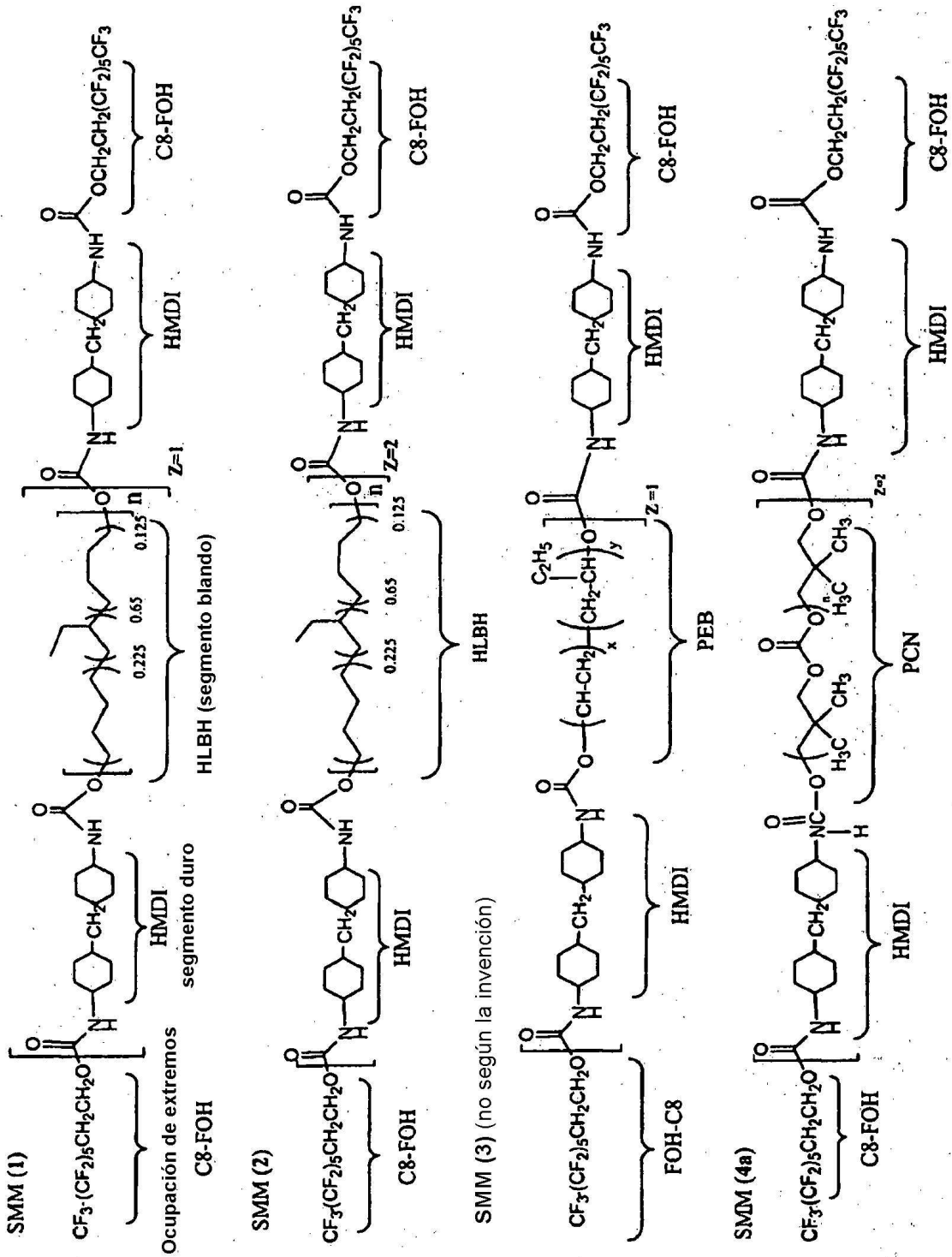


Figura 15

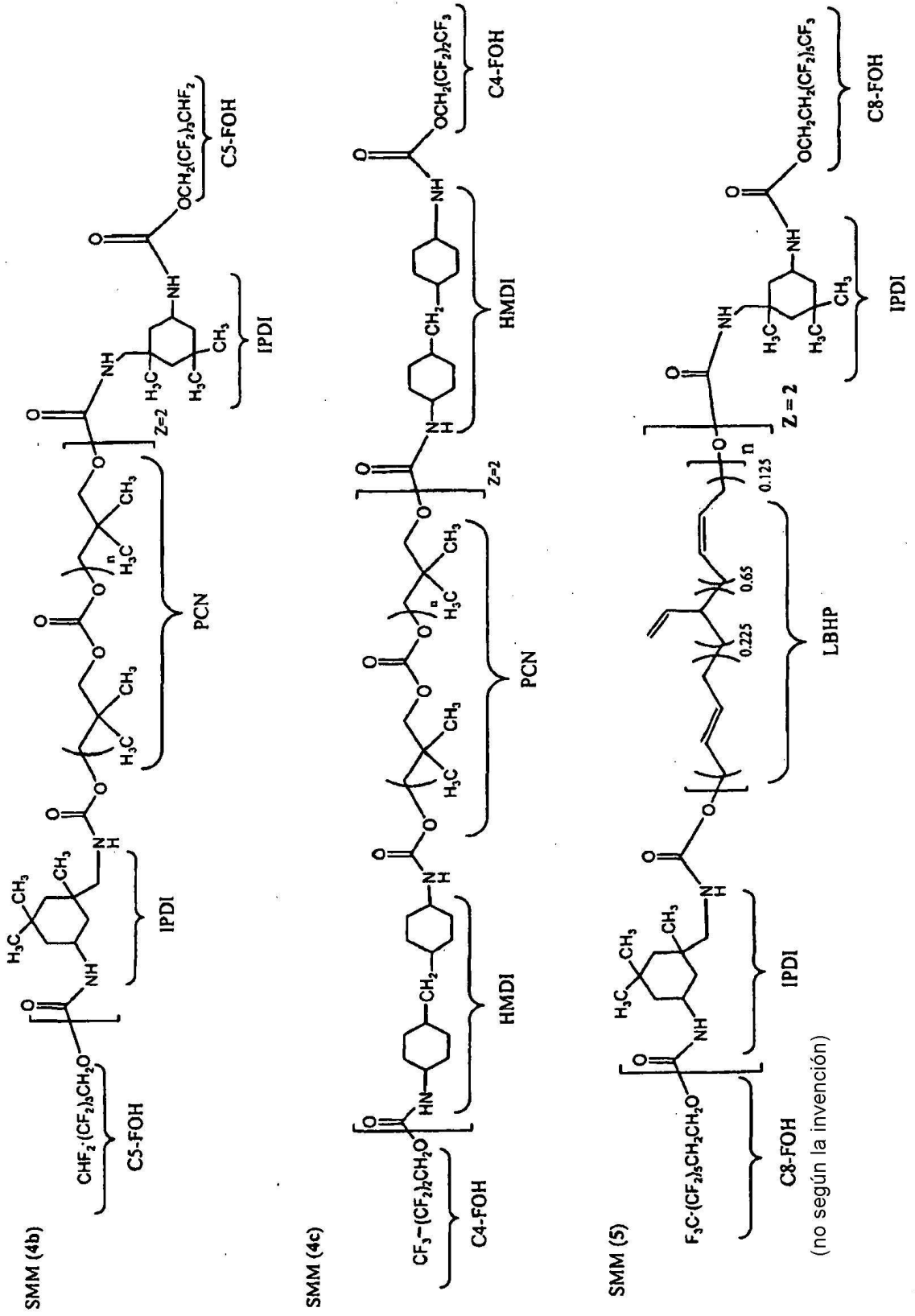


Figura 16

