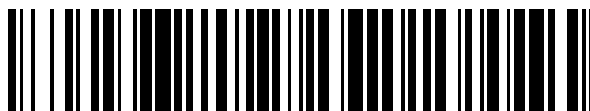


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 429**

51 Int. Cl.:

C08K 3/26

(2006.01)

C08J 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2010** **PCT/US2010/046071**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011** **WO11022582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2010** **E 10754610 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017** **EP 2467421**

54 Título: **Nanocompuestos de poliuretano hidrolíticamente estables**

30 Prioridad:

21.08.2009 US 235806 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.07.2017

73 Titular/es:

LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US

72 Inventor/es:

LUBNIN, ALEXANDER V.;
FLORES, ELIZABETH A.;
BROWN, GREGORY R. y
HUANG, NAI Z.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 627 429 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

Nanocompuestos de poliuretano hidrolíticamente estables**5 Antecedentes y compendio**

Los polímeros que contienen grupos éster tales como, por ejemplo, poliésteres, poliuretanos basados en poliéster, poliureas basadas en poliéster y poliamidas basadas en poliéster tienen propiedades de resistencia al agua menos que deseables debido a la hidrólisis del grupo éster.

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que las propiedades de resistencia al agua de los poliuretanos basados en poliéster se pueden mejorar notablemente, sin afectar negativamente a las propiedades de transparencia de estos materiales en ningún grado significativo, incluyendo en el polímero un captador de protones nanoparticulado sustancialmente disperso.

Por lo tanto, esta invención proporciona un nanocompuesto de poliuretano hidrolíticamente estable que comprende un polímero sólido de poliuretano basado en poliéster que contiene nanopartículas captadoras de protones en una forma sustancialmente dispersa.

Además, esta invención proporciona adicionalmente una dispersión acuosa coloidalmente estable que comprende agua, un polímero de poliuretano basado en poliéster y nanopartículas captadoras de protones sustancialmente dispersas.

Además, esta invención proporciona adicionalmente procedimientos para preparar tal dispersión acuosa en la que estas nanopartículas captadoras de protones ya en forma sustancialmente dispersa se combinan con al menos uno de (a) el prepolímero utilizado para formar este polímero de poliuretano basado en poliéster antes de que este prepolímero se combine con agua para formar una dispersión acuosa, (b) este prepolímero después o durante el período en que se combina con agua formando una dispersión acuosa de prepolímero, (c) uno o más ingredientes que forman este prepolímero, (d) una dispersión acuosa del polímero de poliuretano basado en poliéster formado por extensión de cadena de este prepolímero, y (e) combinaciones de los mismos.

Además, esta invención proporciona también otros procedimientos para preparar dicha dispersión en los que un material preliminar que comprende el captador de protones en forma de partículas y/o aglomerados que tienen un tamaño de partícula mayor que las nanopartículas sustancialmente dispersas se tritura en presencia de al menos uno de (a) el prepolímero utilizado para formar este polímero de poliuretano basado en poliéster antes de que este prepolímero se combine con agua para formar una dispersión acuosa, (b) este prepolímero después o durante el período en que se combina con agua formando una dispersión acuosa de prepolímero, c) uno o más ingredientes que forman este prepolímero, y (d) combinaciones de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

Esta invención se puede comprender más fácilmente haciendo referencia a los siguientes dibujos, en los que:

Las Fig. 1A, 1B y 1C son fotomicrografías de la película de poliuretano basado en poliéster producida en el siguiente Ejemplo 2.

Las Fig. 2A y 2B son fotomicrografías de Omya XC-6600-34 CaCO_3 .

La Fig. 3 es una foto MET del nanocompuesto al 5% en peso con Sancure 825 del Ejemplo 10.

Compendio de la invención

Se describe un nanocompuesto de poliuretano basado en poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una estabilidad hidrolítica mejorada con respecto a las composiciones de poliuretano de la técnica anterior. Se sabe que los poliuretanos a base de macroglicoles de tipo poliéster son susceptibles de hidrólisis. La estabilidad hidrolítica del producto mejorado se atribuye a la presencia de un captador de protones en forma altamente dispersa que tiene un área superficial significativa (aumentando la probabilidad de que el captador de protones sea capaz de capturar especies protónicas antes de causar la escisión de cadena hidrolítica en la porción poliéster del poliuretano). El poliuretano puede estar en forma de una película, revestimiento o artículo conformado. El captador de protones es preferiblemente una sal carbonato inorgánica tal como carbonato cálcico. Si los agregados del captador de protones son pequeños con respecto a la longitud de onda de la luz, la composición de poliuretano será sustancialmente transparente a la luz visible. Si el captador de protones, p.ej. carbonato de calcio, está compuesto de cristales primarios laxamente agregados, que están en el diámetro medio ponderado de 5 - 100 nanómetros, éste tendrá una alta área superficial (p.ej. $>40 \text{ m}^2/\text{g}$) y será eficaz en la captación de protones.

Descripción detallada**Definiciones**

5 En este documento, se entenderá que "captador de protones" y "captador de ácido" son sinónimos entre sí.

Además, se entenderá que "acuoso" y "agua" son sinónimos entre sí.

10 Además, "poliuretano" es un término genérico utilizado para describir polímeros que incluyen oligómeros (p.ej, prepolímeros) que contienen el grupo uretano, es decir, $-O-C(=O)-NH-$, independientemente de cómo se preparen. Como es bien sabido, estos poliuretanos pueden contener grupos adicionales tales como urea, alofanato, biuret, carbodiimida, oxazolidinilo, isocinaurato, uretdiona, alcohol, amina, hidrazida, siloxano, silano, cetona, olefina, etc., además de grupos uretano.

15 "% En peso" significa el número de partes en peso de monómero por 100 partes en peso de polímero o el número de partes en peso de ingrediente por 100 partes en peso de composición o material del que forma parte el ingrediente.

"Medio acuoso" significa una composición que contiene una cantidad sustancial de agua. También puede contener otros ingredientes.

20 El "producto final de poliuretano" se refiere a la forma del poliuretano en el producto de dispersión acuosa de esta invención. Cuando el prepolímero de poliuretano tiene la cadena opcionalmente extendida, el producto de poliuretano final es este polímero de cadena extendida. Cuando el prepolímero de poliuretano no tiene la cadena extendida, el producto de poliuretano final es el propio prepolímero.

25 La "ausencia sustancial de agua" se refiere a composiciones formadas sin la adición deliberada de cualquier cantidad significativa de agua, p.ej., aproximadamente 2% en peso o menos. Una composición preparada drenando el agua de una dispersión acuosa de sílice y a continuación añadiendo la sílice a ingredientes orgánicos se formaría en ausencia sustancial de agua, aunque podría estar presente una pequeña cantidad de agua como un contaminante de la sílice. Una composición preparada añadiendo una dispersión de sílice altamente concentrada a un ingrediente orgánico no se formaría en ausencia sustancial de agua. Además, "ausencia sustancial de agua" no se refiere al agua de cristalización.

30 La "ausencia sustancial de tensioactivo" así como "sustancialmente libre de tensioactivo residual" con referencia a una dispersión significa que la dispersión se prepara sin incluir deliberadamente un tensioactivo para suspender o dispersar la fase dispersa de la dispersión.

Poliuretano con base de poliéster termoplástico

40 Esta invención incluye el uso de nanopartículas sustancialmente dispersas (referidas a los cristalitas primarios o partículas del captador de protones y/o los agregados del captador de protones) de nanopartículas captadoras de protones para mejorar la estabilidad hidrolítica de los poliuretanos termoplásticos que contienen segmentos de poliéster dentro del polímero o prepolímero de poliuretano. Los poliuretanos termoplásticos se fabrican con los mismos componentes que los poliuretanos basados en poliéster acuosos (dispersiones de poliuretano en agua)

45 inmediatamente a continuación, pero típicamente los poliuretanos termoplásticos tienen sustancialmente menos o ningún compuesto o compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua. En una realización, el poliuretano hidrolíticamente estable es un poliuretano termoplástico. La tecnología para fabricar y utilizar poliuretanos termoplásticos es bien conocida y descrita por ejemplo en el documento US 6.777.466 B2 y J. K. Backus et al., "Polyurethanes", en: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 13, H F. Mark et al., Ed, pág. 243-303

50 (1988).

Poliuretanos basados en poliéster acuosos

55 Esta invención en una realización se refiere a poliuretanos basados en poliéster que derivan de dispersiones acuosas y que, cuando se secan y curan, producen un segmento de poliéster sólido que contiene productos de poliuretano que son resistentes y dependiendo de los otros ingredientes presentes (p.ej., ausencia de TiO_2 u otro pigmento), pueden ser transparentes.

60 Los poliuretanos se preparan normalmente haciendo reaccionar conjuntamente tres ingredientes principales, un macroglicol o análogo, un diisocianato y un extensor de cadena opcional, tal como di- y polioles de cadena corta, di- y poliaminas o similares. Los poliuretanos en los que el macroglicol es un poliéter, un hidrocarburo o un policarbonato presentan una resistencia superior frente a la degradación por hidrólisis que cuando el macroglicol es un poliéster. En contraste, los poliuretanos basados en poliéster son menos resistentes. Véase, la Patente de Estados Unidos Núm. 5.133.742 de Leonard Pinchuk. En muchas aplicaciones, la inestabilidad hidrolítica del

segmento de poliéster es un defecto fatal. Los ejemplos incluyen artículos textiles que deben soportar múltiples ciclos de lavado y/o ambiente húmedo, recubrimientos exteriores expuestos a la lluvia, revestimientos marinos y similares.

Algunos poliuretanos están disponibles en forma de dispersiones acuosas. Si es así, es habitual incluir en la cadena principal del polímero al menos un "compuesto potenciador de la dispersión en agua" (es decir., un comonomero) que ayuda a dispersar el polímero en el medio acuoso reduciendo la tensión interfacial y estabilizando la fase dispersa frente a la agregación. Normalmente se utiliza ácido dimetilolpropanoico para este propósito, aunque pueden utilizarse otros compuestos análogos.

Tales poliuretanos acuosos son bien conocidos y se describen, por ejemplo, en el documento U.S. 6.576.702, cuya descripción completa se incorpora a la presente memoria como referencia. Se pueden preparar haciendo reaccionar (1) al menos un poliisocianato; (2) al menos un macroglicol o análogo; y (3) al menos un compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua para formar un prepolímero terminado en isocianato, que puede ser opcionalmente neutralizado por reacción con (4) al menos un agente neutralizante, y a continuación dispersado en (5) agua para formar una dispersión de prepolímero acuoso. Tales dispersiones se pueden utilizar, tal cual, para formar revestimientos duros y transparentes y otros productos. Alternativamente, tales dispersiones pueden ser tratadas para extender la cadena del prepolímero para formar poliuretanos más complejos, por ejemplo, mediante reacción con (6) agua o (7) una amina que tiene dos o más grupos amina primaria y/o secundaria. El poli (uretano-urea) o los poli(uretanos-ureas) formados de este modo se pueden utilizar a continuación para formar revestimientos duros y transparentes y otros productos.

Esta invención es aplicable a cualquier poliuretano acuosos en el que una porción no insignificante del componente de macroglicol (o análogo) está compuesta de un compuesto que incluye al menos un enlace éster. Por conveniencia, tales compuestos se denominarán en lo sucesivo "compuestos reactivos con isocianato multifuncionales que contienen ésteres". Como se ha indicado anteriormente, los productos sólidos fabricados a partir de tales polímeros y prepolímeros de poliuretano que contienen ésteres son generalmente más propensos a la degradación por hidrólisis que sus homólogos de poliéter y policarbonato. De acuerdo con esta invención, este problema de degradación se supera incorporando en el polímero un captador de protones nanoparticulado sustancialmente disperso.

Esencialmente, se puede utilizar cualquier ingrediente que se haya utilizado anteriormente o que se pueda utilizar en el futuro para preparar poliuretanos basados en poliéster acuosos para preparar los polímeros y prepolímeros de poliuretano basado en poliéster acuosos de esta invención. Los ejemplos incluyen los siguientes:

(I) Poliisocianato

Los poliisocianatos adecuados tienen un promedio de aproximadamente dos o más grupos isocianato, preferiblemente un promedio de aproximadamente dos a aproximadamente cuatro grupos isocianato por molécula e incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, así como productos de su oligomerización, utilizados solos o en mezclas de dos o más. Son más preferidos los diisocianatos.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen alfa,omega-alquilendiisocianatos de que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, tales como hexametileno-1,6-diisocianato, diisocianato de 1,12-dodecano, hexametilendiisocianato de 2,2,4-trimetilo, diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2-metil-1,5-pentametileno y similares. Se pueden utilizar poliisocianatos que tienen menos de 5 átomos de carbono, pero son menos preferidos debido a su alta volatilidad y toxicidad. Los poliisocianatos alifáticos preferidos incluyen hexametileno-1,6-diisocianato, diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, y diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen diisocianato de dicitlohexilmetano, (comercialmente disponible como Desmodur™ W de Bayer Corporation), diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-ciclohexano, 1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano y similares. Los poliisocianatos cicloalifáticos preferidos incluyen diisocianato de dicitlohexilmetano y diisocianato de isoforona.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos aralifáticos adecuados incluyen diisocianato de m-tetrametilxilileno, diisocianato de p-tetrametilxilileno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,3-xilileno, y similares. Un poliisocianato aralifático preferido es el diisocianato de tetrametilxilileno.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianato de 4,4'-difenilmetileno, diisocianato de tolueno, sus isómeros, diisocianato de naftaleno, y similares. Los poliisocianatos aromáticos preferidos incluyen diisocianato de 4,4'-difenilmetileno y diisocianato de tolueno.

Los ejemplos de isocianatos heterocíclicos adecuados incluyen isocianato de 5,5'-metilenbisfurfurilo y isocianato de

5,5'-isopropilidenbisfurfurilo.

(ii) Compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster

- 5 Se puede utilizar cualquier compuesto que incluya (1) al menos dos grupos funcionales, cada uno de los cuales es capaz de reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace uretano, así como (2) un enlace éster entre al menos dos de estos grupos funcionales (el "compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster") para preparar los poliuretanos basados en poliéster acuosos de la presente invención. En este contexto, "entre" significa que el éster y los radicales multifuncionales reactivos con isocianato están dispuestos en el compuesto de tal manera que la escisión del enlace éster cause que el compuesto se separe en al menos dos segmentos diferentes que portan cada uno un isocianato (o un enlace uretano formado a partir de dicho radical).

15 El compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster más común utilizado en esta invención serán los poliéster polioles que incluyen alquidales y ésteres de ácido fosfónico. Son especialmente interesantes los productos de esterificación preparados mediante la reacción de ácidos policarboxílicos orgánicos o sus anhídridos con un exceso estequiométrico de un diol o dioles. Los ejemplos de polioles adecuados para uso en esta reacción incluyen poli(adipato de glicol), poli(tereftalato de etilen)polioles, policaprolactona polioles, polioles alquídicos, polioles ortoftálicos, polioles sulfonados y fosfonados y similares y mezclas de los mismos.

20 Además de los grupos fosfonato ($O=P(OR)_2R$), los polioles pueden contener los siguientes grupos: Grupos fosfinita ($P(OR)R_2$), fosfinita ($P(OR)_2R$), fosfito ($P(OR)_3$), fosfinato ($O=P(OR)R_2$), fosfato $-O=P(OR)_3$.

Los ejemplos de polioles que contienen fósforo adecuados incluyen Fyroltex HP, Fyrol 6 y Fyrol PNx de ICL Industrial Products y polioles similares.

25 Los dioles utilizados para preparar estos poliéster polioles incluyen alquilenglicoles, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicoles, 1,2-, 1,3-, 1,4- y 2,3-butilenglicoles, hexanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y otros glicoles tales como bisfenol-A, ciclohexano-diol, ciclohexano-dimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol, polibutilenglicol, dimeratodiol, bisfenoles hidroxilados, polieterglicoles, dioles halogenados, y similares, y mezclas de los mismos. Los dioles preferidos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, butilenglicol, hexanodiol y neopentilglicol.

35 Los ácidos carboxílicos adecuados utilizados para preparar estos poliéster polioles incluyen ácidos dicarboxílicos y ácidos y anhídridos tricarboxílicos, por ejemplo ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido pimérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido clorhídrico, ácido 1,2,4-butano-tricarboxílico, ácido ftálico, isómeros de ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos tales como ácido oleico y similares y mezclas de los mismos. Los ácidos policarboxílicos preferidos utilizados para preparar los poliéster polioles incluyen ácidos dibásicos alifáticos o aromáticos.

40 Los polioles particularmente interesantes son los poliéster dioles, es decir, cualquier compuesto que contenga el grupo $-C(=O)-O-$. Los ejemplos incluyen poli(adipato de butanodiol), caprolactonas, polioles que contienen ácido, poliésteres preparados a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico tales como poliéster de hexano adipato isoftalato, poliéster dioles de ácido hexanodiol neopentilglicol adípico, por ejemplo Piothane 67-3000 HNA Panolam Industries) y Piothane 67-1000 HNA; así como poliéster dioles de propilenglicol anhídrido maleico y ácido adípico, por ejemplo, Piothane 50-1000 PMA; y poliéster dioles de ácido hexano diol neopentil glicol fumárico, por ejemplo Piothane 67-500 HNF. Otros poliéster dioles preferidos incluyen RucoflexTM S1015-35, S1040-35 y S-1040-110 (Bayer Corporation).

50 Además de los poliéster polioles, también se pueden utilizar otros polioles que contienen al menos un enlace éster entre grupos hidroxilo reactivos con isocianato como compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster de esta invención. Los ejemplos incluyen los siguientes tipos de polioles que contienen ésteres: poliéter polioles, policarbonato polioles, polihidroxi poliéster amidas, policaprolactonas que contienen hidroxilo, polímeros acrílicos que contienen grupos hidroxilo, epóxidos que contienen hidroxilo, polihidroxi policarbonatos, polihidroxi poliacetales, polihidroxi politioéteres, polisiloxano polioles, polisiloxano polioles etoxilados, polibutadieno polioles y polibutadieno polioles hidrogenados, poliisobutileno polioles, poliacrilato polioles, poliésteres y poliéteres halogenados y similares y mezclas de los mismos. Se prefieren los poliéter polioles, los policarbonato polioles, los polisiloxano polioles e y los polisiloxano polioles etoxilados.

60 Los poliéter polioles que contienen éster también pueden utilizarse como el compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster de esta invención. Además de un enlace éster, dichos compuestos contienen también el grupo $-C-O-C-$. Se pueden obtener de una manera conocida mediante la reacción de (A) los compuestos de partida que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua o los dioles establecidos para preparar los poliéster polioles, y (B) óxidos de alquilenos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido

de estireno, tetrahidrofurano, epíclorhidrina y similares, y mezclas de los mismos. Los poliéteres preferidos incluyen poli (propilenglicol), politetrahidrofurano y copolímeros de poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol).

Los policarbonato polioles que contienen éster también pueden utilizarse como compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster de esta invención. Además de un enlace éster, tales compuestos también incluyen el grupo $-O-C(=O)-O-$. Se pueden obtener, por ejemplo, a partir de la reacción de (A) dioles tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, y similares, y mezclas de los mismos con (B) carbonatos de diarilo tales como carbonato de difenilo o fosgeno. También se pueden utilizar policarbonato polioles alifáticos y cicloalifáticos.

Los polihidroxi poliacetales que contienen éster útiles para su uso como el compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster de esta invención incluyen compuestos que pueden prepararse a partir de la reacción de (A) aldehídos, tales como formaldehído y similares, y (B) glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano etoxilado, 1,6-hexanodiol y similares. Los poliacetales también se pueden preparar mediante polimerización de acetales cíclicos.

Además de los polioles que contienen éster anteriores, pueden utilizarse compuestos que contienen éster terminados con otros grupos funcionales reactivos con isocianato para formular los poliuretanos basados en poliéster de base acuosa de esta invención. Los ejemplos incluyen poliésteres, poliaminas, poliésteramidas y poliamidas que contienen éster, tales como los productos condensados predominantemente lineales obtenidos a partir de la reacción de (A) ácidos carboxílicos saturados e insaturados polibásicos o sus anhídridos, y (B) aminoalcoholes, diaminas, poliaminas polivalentes saturados o insaturados, y similares, y mezclas de los mismos.

Las diaminas y poliaminas están entre los compuestos preferidos útiles en la preparación de las poliéster amidas y poliamidas anteriormente mencionadas. Las diaminas y poliaminas adecuadas incluyen 1,2-diaminoetano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 1,12-diaminododecano, 2-aminoetanol, 2-[(2-aminoetil)amino]-etanol, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diamina de isofozona o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina, hidrazina, urea, hidrazidas de aminoácidos, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, N,N,N-tris-(2-aminoetil)amina, N-(2-piperazinoetil)-etilendiamina, N,N'-bis-(2-aminoetil)-piperazina, N,N,N'-tris-(2-aminoetil)etilendiamina, N-[N-(2-aminoetil)-2-amino-etil]-N'-(2-aminoetil)-piperazina, N-(2-aminoetil)-N'-(2-piperazinoetil)-etilendiamina, N,N-bis-(2-aminoetil)-N-(2-piperazinoetil)amina, N,N-bis-(2-piperazinoetil)-amina, polietileniminas, iminobispropilamina, guanidina, melamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, 3,3'-diaminobenzidina, 2,4,6-triaminopirimidina, polioxipropilenaminas, tetrapropilenpentamina, tripropilpentetramina, N,N-bis-(6-aminoheptil)amina, N,N'-bis-(3-aminopropil)etilendiamina, y 2,4-bis-(4'-aminobencil)-anilina, y similares, y mezclas de las mismas. Las diaminas y poliaminas preferidas incluyen 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diamina de isofozona o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina, y similares, y mezclas de los mismos. Otras diaminas y poliaminas adecuadas incluyen Jeffamine™ D-2000 y D-4000, que son polipropilenglicoles terminados en aminas, que difieren sólo en el peso molecular, y que están disponibles en Huntsman Chemical Company.

El compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster (p.ej., macroglicol que contiene éster) utilizado para preparar el poliuretano acuoso que contiene éster de esta invención será normalmente polimérico y por lo tanto tendrá un peso molecular de al menos aproximadamente 500 Daltons, más típicamente aproximadamente 1.000-10.000 Daltons, o incluso 1.000-6.000 Daltons. Aunque se utiliza el término macroglicol, se entiende que estos macroglicoles pueden tener dos o más grupos hidroxilo (u otros grupos reactivos con isocianato) por molécula (es decir, el macroglicol no está limitado a sólo dos grupos reactivos con isocianato). También se pueden utilizar versiones de bajo peso molecular de estos compuestos, es decir, compuestos que tienen un peso molecular medio numérico inferior a aproximadamente 500 Dalton tales como polioles que contienen ésteres alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, especialmente dioles aunque la mayoría de los autores etiquetan las especies de glicol de peso molecular inferior (p.ej., peso molecular inferior a 500 Daltons) como extensores de cadena.

(iii) Compuesto reactivo con isocianato multifuncional sin funcionalidad éster

Los poliuretanos basados en poliéster acuosos de esta invención también pueden incluir compuestos reactivos con isocianato multifuncionales adicionales que no contienen ningún enlace éster como ingredientes opcionales. En general, se pueden utilizar los mismos compuestos reactivos con isocianato multifuncionales que contienen éster descritos anteriormente, excepto que tales compuestos estarán libres o esencialmente libres de enlaces éster.

Están incluidos en este grupo de co-monómeros los compuestos de bajo peso molecular típicamente referidos como "extensores de cadena". Los ejemplos incluyen polioles de bajo peso molecular con un peso molecular medio numérico inferior a aproximadamente 500 Daltons y dioles, diaminas y poliaminas descritos anteriormente. "Poliol"

en este contexto significa cualquier producto que tiene un promedio de aproximadamente dos o más grupos hidroxilo por molécula. Los ejemplos específicos incluyen polioles alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, especialmente dioles, que tienen 2-20 átomos de carbono, más típicamente 2-10 átomos de carbono, tales como 1,4-butanodiol. También pueden utilizarse otros compuestos conocidos que funcionan como extensores de cadena en poliéster polioles.

(iv) Compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua

Los poliuretanos son generalmente hidrófobos y no dispersables en agua. Por lo tanto, en los polímeros y prepolímeros de poliuretano de esta invención está incluido opcionalmente al menos un compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua (es decir, monómero), que tiene al menos un grupo hidrófilo, iónico o potencialmente iónico, para ayudar a la dispersión del polímero/prepolímero en agua. Típicamente, esto se hace incorporando un compuesto que lleva al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede hacerse hidrófilo (p.ej., mediante modificaciones químicas tales como neutralización) a la cadena de polímero/prepolímero. Estos compuestos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o zwitteriónica o su combinación. Por ejemplo, los grupos aniónicos tales como grupos ácido carboxílico pueden incorporarse al prepolímero en una forma inactiva y posteriormente activarse mediante un compuesto formador de sal, tal como una amina terciaria definida más completamente a continuación, con el fin de crear un prepolímero que tiene un índice de acidez de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 mg de KOH/gramo, típicamente de 1 a aproximadamente 40, o incluso de 10 a 35 o de 12 a 30 o de 14 a 25. También pueden hacerse reaccionar otros compuestos potenciadores de la dispersión en agua en el esqueleto del prepolímero a través de enlaces de uretano o enlaces de urea, incluyendo unidades de óxido de etileno o ureido hidrófilas laterales o terminales.

Los compuestos que mejoran la dispersabilidad del agua de interés particular son aquellos que pueden incorporar grupos carboxilo al prepolímero. Normalmente, derivan de ácidos hidroxicarboxílicos que tienen la fórmula general $(HO)_xQ(COOH)_y$, en donde Q es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son 1 a 3. Los ejemplos de tales ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido dimetilolpropanoico (DMPA), ácido dimetilolbutanoico (DMBA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido dihidroxilámico, ácido dihidroxitartárico y similares y mezclas de los mismos. Los ácidos dihidroxicarboxílicos son más preferidos siendo los más preferidos el ácido dimetilolpropanoico (DMPA) y el ácido dimetilolbutanoico (DMBA).

Otro grupo de compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua de particular interés son los monómeros hidrófilos de cadena lateral. Algunos ejemplos incluyen polímeros de óxido de alquileo y copolímeros en los que los grupos óxido de alquileo tienen de 2-10 átomos de carbono como se muestra, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.897.281.

Los compuestos que mejoran la dispersabilidad del agua pueden conferir naturaleza catiónica al poliuretano. Los poliuretanos catiónicos contienen centros catiónicos incorporados o unidos a la cadena principal. Tales centros catiónicos incluyen grupos amonio, fosfonio y sulfonio. Estos grupos se pueden polimerizar en la cadena principal en la forma iónica o, opcionalmente, pueden generarse mediante post-neutralización o post-cuaternización de radicales de nitrógeno, fósforo o azufre correspondientes. Se puede utilizar la combinación de todos los grupos anteriores, así como su combinación con la estabilización no iónica. Los ejemplos de aminas incluyen N-metildietanolamina y aminoalcoholes disponibles de Huntsman bajo el nombre comercial Jeffcat[®] como DPA, ZF-10, Z-110, ZR-50 y similares. Estos pueden formar sales con prácticamente cualquier ácido. Los ejemplos del ácido incluyen ácidos clorhídrico, sulfúrico, acético, fosfórico, nítrico, perclórico, cítrico, tartárico, cloroacético, acrílico, metacrílico, itacónico, ácido maleico, acrilato de 2-carboxietilo y otros. Los agentes cuaternizantes incluyen cloruro de metilo, cloruro de etilo, haluros de alquilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, bromuro de etilo, bromuro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, ácido cloroacético y similares. Los ejemplos de dioles cuaternizados incluyen cloruro de dimetildietanolamonio y metanosulfonato de N,N-dimetil-bis(hidroxietil)amonio cuaternario. La naturaleza catiónica puede ser conferida por otras reacciones de post-polimerización tales como, por ejemplo, reacción de compuestos epoxi-amonio cuaternario con el grupo carboxílico de DMPA.

Otros compuestos adecuados que mejoran la dispersabilidad en agua incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido sulfoisoftálico, polietilenglicol y similares, y mezclas de los mismos.

Aunque se prefiere el uso de compuestos que mejoran la dispersabilidad del agua, se pueden preparar dispersiones de la presente invención sin los mismos mediante el uso de métodos de dispersión de alto cizallamiento y estabilización mediante tensioactivos.

Extensores de cadena para prepolímeros

Como extensores de cadena para prepolímeros, es adecuado al menos uno de los polioles orgánicos que tienen un promedio de aproximadamente 2 o más grupos alcohólicos, los polialcoholes con un peso molecular medio numérico inferior a aproximadamente 500 g/mol o combinaciones de los mismos para su uso en esta invención. Los dioles

adecuados para uso como extensores de cadena son los mismos que los descritos como monómeros para preparar poliéster polioles y se han enumerado anteriormente. También se pueden utilizar poliéster polioles con un peso molecular medio numérico inferior a aproximadamente 500 g/mol como extensores de cadena de prepolímeros. En algunos casos, también se pueden utilizar las aminas descritas a continuación como extensores de cadena para dispersión.

Extensores de cadena para dispersión

Las dispersiones acuosas de partículas compuestas de nanopartículas/prepolímeros producidas como se ha descrito anteriormente se pueden utilizar tal cual, si se desea. Alternativamente, se puede extender su cadena para convertir los prepolímeros en las partículas compuestas en poliuretanos más complejos tales como poli(uretanos-ureas).

Como extensor de cadena, es adecuado para su uso en esta invención al menos uno de agua, poliamina inorgánica u orgánica que tiene un promedio de aproximadamente 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios, polialcoholes o combinaciones de los mismos. Las aminas orgánicas adecuadas para uso como extensores de cadena incluyen las aminas enumeradas anteriormente y también dietilentriamina (DETA), etilendiamina (EDA), metaxililendiamina (MXDA), aminoetiletanolamina (AEEA), 2-metilpentanodiamina y similares, y sus mezclas. También son adecuadas para la práctica en esta invención propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, ciclohexilendiamina, fenilendiamina, toliendiamina, 3,3-diclorobencideno, 4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina), 3,3-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, aminas primarias y/o secundarias sulfonadas, y similares, y sus mezclas. Las aminas inorgánicas adecuadas incluyen hidrazina, hidrazinas sustituidas y productos de reacción de hidrazina, y similares, y sus mezclas. Los polialcoholes adecuados incluyen aquellos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, butanodiol, hexanodiol y similares, y mezclas de los mismos. Las ureas adecuadas incluyen urea y sus derivados, y similares, y mezclas de los mismos. Se prefiere la hidrazina y se usa lo más preferiblemente en forma de una solución en agua. La cantidad de extensor de cadena varía típicamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,1 equivalentes basándose en el isocianato disponible.

(iv) Compuestos que tienen al menos un grupo funcional entrecruzable

También se pueden incorporar a los prepolímeros de poliuretano de la presente invención, si se desea, compuestos que tienen al menos un grupo funcional entrecruzable. Los ejemplos de estos compuestos opcionales incluyen aquellos que tienen grupos carboxílicos, carbonilo, amina, hidroxilo, epoxi, acetoacetoxi, olefínicos e hidrazida, isocianatos bloqueados, y similares, y mezclas de tales grupos y los mismos grupos en formas protegidas que se pueden revertir de nuevo a los grupos originales de los que derivaron.

Otros compuestos adecuados que proporcionan entrecruzamiento incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, y similares, y mezclas de los mismos.

(V) Catalizadores

El prepolímero se puede formar sin el uso de un catalizador si se desea pero se puede preferir el catalizador en algunos casos. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen octoato estannoso, dilaurato de dibutilestano y compuestos de amina terciaria tales como trietilamina y bis-(dimetilaminoetil)éter, compuestos de morfina tales como éter beta,beta-dimorfolinodietílico, carboxilatos de bismuto, carboxilatos de cinc y bismuto, cloruro de hierro III, octoato de potasio, acetato de potasio y catalizadores de zirconio K-KAT[®] XC-9213 y K-KAT[®] 6212 de King Industries.

Algunos catalizadores de amina pueden ser incorporados permanentemente a la cadena principal del poliuretano. Estos incluyen N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, meticol, N,N-Bis(2-hidroxiethyl)isonicotinamida (BIN), JEFFCAT[®] DPA, JEFFCAT[®] ZF-10, JEFFCAT[®] ZR-50, JEFFCAT[®] Z-110 de Hunstman y similares.

Los catalizadores preferidos son DABCO[®] (Diazabicyclo[2,2,2]octano), de Air Products, una mezcla de ácido 2-etilhexanoico y octoato estannoso, p.ej., FASCAT[®] 2003 De Elf Atochem North America., JEFFCAT[®] DPA de Hunstman y K-KAT XC-9213 de King Industries.

(vi) Agentes bloqueantes de isocianato

Pueden emplearse varios tipos de compuestos como agentes bloqueantes (protección o enmascaramiento a.k.a.). Su función es proteger temporalmente los grupos isocianato de reacciones no deseadas. El requisito principal para el compuesto bloqueante es que su reacción con el isocianato sea reversible. Cuando la reacción se invierte, el grupo isocianato se regenera y está disponible para reacciones adicionales. La reacción inversa puede ser activada por medios físicos o químicos, por ejemplo, por temperaturas elevadas, radiación, vacío, catalizadores, compuestos con hidrógeno activo, o combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de agentes bloqueantes incluyen oximas, fenoles, alcoholes, lactamas, imidazoles, pirazoles, ácidos, mercaptanos, imidas, aminas secundarias, sulfitos, acetoacetatos y derivados de ácido malónico.

Las oximas son generalmente preferidas pero se pueden remplazar parcial o totalmente por otros agentes bloqueantes. Las oximas se pueden representar por una fórmula general $\text{CRR}'=\text{NOH}$, donde R y R' pueden ser independientemente H o $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. R y R' también pueden contener grupos cicloalifáticos, aromáticos y grupos con heteroátomos que incluyen grupos heterocíclicos. La oxima puede ser una aldoxima cuando uno o ambos R y R' son hidrógeno, o cetoxima cuando tanto R como R' son grupos hidrocarbilo. Los ejemplos de aldoximas incluyen formaldoxima, acetaldoxima, propionaldoxima, butiraldoxima, benzaldoxima y similares. Los ejemplos de cetoximas incluyen acetoxima, oxima de butanona, oxima de ciclohexanona, oxima de acetofenona y similares.

Otros agentes bloqueantes preferidos incluyen lactamas, alcoholes secundarios y terciarios, pirazoles y sus mezclas. Algunos ejemplos específicos de otros agentes bloqueantes adecuados incluyen malonato de dimetilo, triazol, caprolactama, fenol, dimetilpirazol, dibutilamina, diisopropilamina, terc-butanol, ciclohexanol e isopropanol. Se pueden utilizar combinaciones de dos o más agentes bloqueantes si se desea una reacción escalonada, particularmente mezclas de agentes bloqueantes que se desbloquean a diferentes temperaturas.

El desbloqueo se puede producir durante la extensión de la cadena o durante el secado y/o curado del polímero. A menudo, se prefiere utilizar un agente bloqueante, que se evapore del polímero durante el secado o curado. En estos casos, se prefieren oximas de bajo peso molecular tales como acetoxima, oxima de butanona, butiraldoxima y similares.

(vii) Proporciones de ingredientes

Normalmente, el prepolímero producido por la presente invención estará terminado en isocianato. Para este propósito, la proporción de poliisocianato respecto al compuesto multifuncional reactivo con isocianato (que contiene éster y que no contiene éster) en el prepolímero varía típicamente de aproximadamente 1,3/1 a aproximadamente 2,5/1, preferiblemente de aproximadamente 1,5/1 a aproximadamente 2,1/1, y más preferiblemente de aproximadamente 1,7/1 a aproximadamente 2/1, en una base equivalente. En este contexto, "base equivalente" significa el número total de radicales reactivos con isocianato del poliisocianato frente al número total de radicales reactivos con isocianato del compuesto o compuestos multifuncionales reactivos con isocianato. En otros casos, se puede producir el prepolímero en el que han experimentado reacción todos los grupos isocianato. En este caso, se utiliza un exceso estequiométrico de compuestos reactivos con isocianato sobre los isocianatos.

En muchas realizaciones de esta invención, el componente de compuesto multifuncional reactivo isocianato estará compuesto enteramente de uno o más compuestos multifuncionales reactivos con isocianato que contienen éster, como se ha descrito anteriormente. En otras realizaciones, $\leq 50\%$, más típicamente $\leq 40\%$, $<30\%$, $\leq 20\%$ o incluso $\leq 10\%$ del componente de compuesto multifuncional reactivo con isocianato sobre una base equivalente puede estar compuesto de uno o más compuestos multifuncionales reactivos con isocianato libres de éster. Se contemplan realizaciones en las que $\geq 10\%$, $\geq 20\%$, $\geq 30\%$, e incluso $\geq 40\%$, de la base de componente de compuesto multifuncional reactivo con isocianato están libres de éster. En otras realizaciones, $\geq 10\%$, $\geq 20\%$, $\geq 30\%$, $\geq 40\%$, $\geq 50\%$, $\geq 60\%$ e incluso $\geq 75\%$, de la base del componente de compuesto multifuncional reactivo con isocianato (macroglícol) son componentes que contienen éster.

La cantidad típica de compuesto potenciador de dispersabilidad en agua opcional en el prepolímero depende de su naturaleza y puede ser tan alta como aproximadamente 70% en peso para compuestos no iónicos, típicamente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, y especialmente desde aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 10% en peso basado en el peso total del prepolímero para compuestos iónicos o potencialmente iónicos. Véase la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.897.281 de los autores de la presente invención, cuya descripción completa se incorpora a la presente memoria como referencia.

La cantidad de compuestos opcionales que tienen grupos funcionales entrecruzables en el prepolímero será típicamente de hasta aproximadamente 1 miliequivalente, preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 miliequivalentes y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 miliequivalentes por gramo de poliuretano final en una base en peso seco.

La cantidad de catalizador utilizada para formar el prepolímero, si se utiliza en absoluto, será típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 partes por millón del peso total de reaccionantes de prepolímero. Formación de la dispersión acuosa

El prepolímero de poliuretano basado en poliéster de esta invención se forma de una manera convencional, tal como combinando entre sí los ingredientes anteriores y permitiéndoles reaccionar durante un período de tiempo adecuado, normalmente mezclando adecuadamente. A continuación, el prepolímero así formado, que usualmente se encuentra en forma de un líquido siruposo, puede convertirse a continuación en una dispersión acuosa de manera

convencional, por ejemplo combinando el prepolímero con agua mezclando adecuadamente, por ejemplo. Se pueden incluir emulsionantes opcionales (tensioactivos), si se desea. Cuando se emplea la polimerización en disolvente, el disolvente y otros componentes volátiles se pueden separar opcionalmente de la dispersión final mediante destilación, si se desea.

5 Antes de proseguir con la discusión del procedimiento preferido, se observa que también pueden utilizarse otros procedimientos para fabricar las dispersiones de poliuretano de la presente invención, incluyendo pero sin limitarse a los siguientes:

- 10 1. Dispersión del prepolímero por fuerzas de cizallamiento con emulsionantes (emulsionantes externos, tales como tensioactivos, o emulsionantes internos que tienen grupos aniónicos y/o catiónicos como parte de, o pendientes, de la cadena principal de poliuretano y/o como grupos terminales en la cadena principal de poliuretano).
- 15 2. Procedimiento con acetona. Se forma un prepolímero con o sin la presencia de acetona, MEK, y/u otros disolventes polares que son no reactivos y fácilmente destilados. El prepolímero se diluye adicionalmente en dichos disolventes según sea necesario, y la cadena se extiende con un compuesto que contiene hidrógeno activo. Se añade agua al poliuretano de cadena extendida, y los disolventes se separan por destilación. Una variación en este procedimiento sería extender la cadena del prepolímero después de su dispersión en agua.
- 20 3. Procedimiento de dispersión en estado fundido. Se forma un prepolímero terminado en isocianato y después se hace reaccionar con un exceso de amoníaco u urea para formar un oligómero de bajo peso molecular que tiene grupos de urea o biuret terminales. Este oligómero se dispersa en agua y la cadena se extiende por metilolación de los grupos biuret con formaldehído.
- 25 4. Procedimientos con quetazina y cetimina. Las hidrazinas o diaminas se hacen reaccionar con cetonas para formar quetazinas o cetiminas. Éstas se añaden a un prepolímero y permanecen inertes frente al isocianato. Cuando el prepolímero se dispersa en agua, la hidrazina o la diamina se liberan, y tiene lugar la extensión de la cadena cuando está teniendo lugar la dispersión.
- 30 5. Procedimiento de polimerización continua. Se forma un prepolímero terminado en isocianato. Este prepolímero se bombea a través de cabezales mezcladores de alto cizallamiento y se dispersa en agua y después se extiende la cadena en dicho cabezal o dichos cabezales de mezcla, o se dispersa y se extiende la cadena simultáneamente en dicho cabezal o dichos cabezales de mezcla. Esto se logra mediante corrientes múltiples que consisten en prepolímero (o prepolímero neutralizado), agente neutralizante opcional, agua, y extensor de cadena y/o tensioactivo opcionales.
- 35 6. Procedimiento de alimentación inversa. El agua y el agente o agentes neutralizantes opcionales y/o la o las aminas extensoras de cadena se cargan en el prepolímero bajo agitación. El prepolímero se puede neutralizar antes de añadir agua y/o extensor de cadena de diamina.

En una realización de la invención, cuando el prepolímero incluye suficiente compuesto potenciador de la dispersión en agua para formar una dispersión estable sin añadidos emulsionantes (tensioactivos), la dispersión se puede preparar sin tales compuestos, es decir, sustancialmente libre de tensioactivos, si se desea. La ventaja de este enfoque es que los revestimientos u otros productos fabricados a partir del poliuretano presentan menos sensibilidad al agua, mejor formación de película, menos formación de espuma y menor crecimiento de moho, bacterias y etcétera.

45 En aquellos casos en los que el prepolímero incluye compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua con grupos carboxilo pendientes, estos grupos carboxilo pueden neutralizarse convirtiéndolos en aniones carboxilato para aumentar la dispersabilidad en agua del prepolímero.

Los agentes neutralizantes adecuados para este propósito incluyen aminas terciarias, hidróxidos metálicos, hidróxido de amonio, fosfinas y otros agentes bien conocidos por los expertos en la técnica. Se prefieren aminas terciarias e hidróxido de amonio, tales como trietilamina (TEA), dimetiletanolamina (DMEA), N-metil morfina y similares, y mezclas de los mismos. Se reconoce que se pueden utilizar aminas primarias o secundarias en lugar de aminas terciarias, si experimentan suficiente impedimento estérico para evitar interferir en el procedimiento de extensión de cadena.

55 Las dispersiones acuosas de prepolímero de poliuretano basado en poliéster obtenidas de la manera descrita anteriormente, neutralizadas o no, pueden utilizarse como para proporcionar revestimientos, películas y otros productos sólidos de poliuretano. Adicionalmente o alternativamente, estas dispersiones se pueden tratar de una manera convencional para extender la cadena de los prepolímeros en las mismas para formar el poli(uretano-urea) o los poli(uretanos-ureas). Para este fin, se pueden utilizar agua, poliaminas inorgánicas y/u orgánicas que tienen dos o más grupos amina primarios y/o secundarios, polialcoholes o combinaciones de los mismos. Las aminas orgánicas adecuadas para uso como extensores de cadena incluyen dietilentriamina (DETA), etilendiamina (EDA), metaxilendiamina (MXDA), aminoetilanolamina (AEEA), 2-metilpentanodiamina y similares, y sus mezclas. También son adecuadas para la práctica en esta invención propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, ciclohexilendiamina, fenilendiamina, tolilendiamina, 3,3-diclorobencideno, 4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina), 3,3-

dicloro-4,4-diaminodifenilmetano, aminas primarias y/o secundarias sulfonadas, y similares, y sus mezclas. Las aminas inorgánicas adecuadas incluyen hidrazina, hidrazinas sustituidas y productos de reacción de hidrazina, y similares, y sus mezclas. Polialcoholes adecuados incluyen aquellos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, butanodiol, hexanodiol y similares, y sus mezclas. Se prefieren la hidrazina y la etilendiamina y se utilizan lo más preferiblemente como una solución en agua. La cantidad de extensor de cadena varía típicamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,1 equivalentes basándose en el isocianato disponible.

Las dispersiones acuosas de poliuretano basado en poliéster obtenidas de esta manera también se pueden utilizar "tal cual" para proporcionar recubrimientos, películas y otros productos sólidos de poliuretano.

Captadores de protones no particulados

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que la susceptibilidad de los poliuretanos basados en poliéster a degradarse a través de la hidrólisis puede ser eliminada esencialmente completamente incorporando al polímero una nanopartícula sustancialmente dispersa (referente al agregado y/o a las partículas/cristalito finales).

Se sabe que ciertos materiales reaccionan con, se unen a, o de otra manera captan protones, es decir, iones hidrógeno, cuando se exponen a los mismos en medios sólidos, líquidos y/o gaseosos. El carbonato cálcico, es un buen ejemplo, al igual que los otros carbonatos alcalinos y alcalinotérreos, es decir, $MgCO_3$, y $SrCO_3$.

El carbonato de calcio tiene la fórmula $CaCO_3$. Es una sustancia común que se encuentra en la roca en todas partes del mundo, y es el componente principal de conchas de organismos marinos, caracoles, perlas y cáscaras de huevo. El carbonato de calcio se encuentra de forma natural como los siguientes minerales y rocas: aragonita, calcita, vaterita o (μ - $CaCO_3$), creta, piedra caliza, mármol, travertino. La gran mayoría del carbonato de calcio utilizado en la industria se extrae mediante minería o extracción de canteras. El carbonato de calcio puro (p.ej., para uso alimenticio o farmacéutico), puede ser producido a partir de una fuente de cantera pura (usualmente mármol). El carbonato cálcico molido (CCM) se produce a través de la pulverización mecánica de rocas de carbonato cálcico naturales: mármol, piedra caliza y creta. El CCM en formulaciones de pigmento proporciona buena reología y alto brillo a bajo coste. Alternativamente, el carbonato de calcio bruto se calcina a óxido de calcio (cal viva). Se añade agua para proporcionar hidróxido de calcio, y se hace pasar dióxido de carbono a través de esta solución para precipitar el carbonato de calcio deseado, conocido como carbonato de calcio precipitado (CCP). Este procedimiento produce cristales de carbonato de calcio muy puros. Los cristales se pueden adaptar a una variedad de diferentes formas y tamaños, dependiendo del procedimiento de reacción específico utilizado. Las tres formas principales de los cristales de CCP son aragonita, romboédrica y escalenoédrica. Dentro de cada tipo de cristal, el procedimiento de CCP puede controlar el tamaño medio de partícula, la distribución del tamaño y el área superficial. El carbonato de calcio precipitado se utiliza como pigmento mineral en todo el mundo para la producción de papel. Se valora por su alto brillo y características de dispersión de la luz en las aplicaciones de relleno y recubrimiento de papel.

Se puede utilizar cualquier combinación de los anteriores captadores.

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que estos materiales captadores de protones reducirán sustancialmente o incluso eliminarán completamente la susceptibilidad de poliuretanos basados en poliéster a degradarse a través de hidrólisis sin introducir ninguna turbidez significativa al polímero, pero sólo si se incorporan en el polímero en una forma de nanopartícula sustancialmente dispersa y/o de superficie elevada.

A este respecto, las nanopartículas se obtienen típicamente comercialmente en forma de polvo o dispersión, tanto acuosa como orgánica. Aunque las partículas individuales/primarias (cristalitos para $CaCO_3$) en estos productos pueden estar en el intervalo de tamaño nano, estas partículas se combinan usualmente en aglomerados más grandes en los que las nanopartículas están cargadas de forma relativamente próxima en las tres dimensiones. Por lo tanto, cuando estos polvos y dispersiones de nanopartículas se utilizan para fabricar polímeros que contienen nanopartículas, las nanopartículas permanecen en forma de estos aglomerados más grandes. En otras palabras, las nanopartículas no se dispersan sustancialmente en la masa de polímero. De acuerdo con esta invención, se ha descubierto que las nanopartículas captadoras de protones reducirán sustancialmente o incluso eliminarán completamente la susceptibilidad de los poliuretanos basados en poliéster a degradarse por hidrólisis, pero sólo si se incorporan a la masa de polímero formado en última instancia en una forma sustancialmente dispersa y/o con alta área superficial.

En este contexto, "sustancialmente dispersa" significa que, aunque las nanopartículas individuales pueden no estar completamente separadas entre sí, no están estrechamente empaquetadas entre sí. Un ejemplo de tal disposición se ilustra en las Figs. 1A, 1B y 1C, que son fotomicrografías tomadas del producto de poliuretano basado en poliéster que contiene nanopartículas de los Ejemplos 1-5 siguientes. Como se muestra en estas figuras, las nanopartículas individuales en este producto están dispuestas de forma laxa en pequeños agregados "serpéntiferos" esencialmente lineales uniformemente distribuidos a lo largo de la masa polimérica, estos agregados "serpéntiferos"

que típicamente contienen ≤ 100 , más típicamente ≤ 50 , <40 , ≤ 30 , o incluso ≤ 20 , nanopartículas. Como se muestra adicionalmente en estas figuras, aunque las nanopartículas individuales en una "serpiente" pueden tocar nanopartículas adyacentes en la misma serpiente, estas "serpientes" están separadas entre sí. Por lo tanto, el área superficial de cada nanopartícula, excepto donde cada una toca las nanopartículas adyacentes en la misma serpiente, están en contacto directo con la masa del polímero. Se anticiparía que dicha estructura tuviera un área superficial BET de nitrógeno elevada.

Otro ejemplo de dispersión sustancialmente dispersa (pero laxamente agregada que tiene un área superficial elevada (p.ej., $41 \text{ m}^2/\text{g}$) se muestra en las Figs. 2A y 2B. Los nanocristalitos primarios de Omya XC-6600-34 de Omya forman flóculos de varias formas y dimensiones con una porción sustancial de la superficie expuesta a la matriz en la que se encuentran. Desde esta perspectiva, la forma más eficaz de floculación es un tren o una cadena de partículas. Tal disposición en partículas de flóculos relativamente grandes puede introducir algo de turbidez en los nanocompuestos, pero seguirá siendo eficaz para retardar la hidrólisis del éster porque gran parte de las superficies de las nanopartículas están expuestas a la matriz.

Esta disposición está en contraste directo con la estructura de los aglomerados más grandes de nanopartículas preparadas convencionalmente en las que las nanopartículas están relativamente cargadas en las tres dimensiones. Por lo tanto, estos aglomerados más grandes contienen típicamente muchas nanopartículas, p.ej., 1.000 o más, dispuestas en múltiples capas por lo que la longitud, anchura y profundidad del aglomerado son típicamente muchos múltiplos de un solo diámetro de nanopartícula. En esta disposición, la gran mayoría del área superficial de cada nanopartícula experimenta bloqueo o impedimento estérico para entrar en contacto con la masa de polímero por parte de las otras nanopartículas del aglomerado. En contraste, la anchura y la profundidad de los agregados "serpentíferos" de las Figs. 1A, 1B y 1C están generalmente en el mismo orden que un único diámetro de nanopartícula, o tal vez dos diámetros de nanopartículas, debido a la estructura "serpentífera" de estos agregados. Como resultado, la gran mayoría de la superficie de cada nanopartícula en estos agregados está abierta y disponible para el contacto directo con la masa de polímero. Esto permite que esta gran mayoría del área superficial abierta sea eficaz en la captura de protones (iones hidrógeno) fugitivos en la masa del polímero, lo que a su vez estabiliza el polímero de poliuretano basado en poliéster contra la degradación por hidrólisis esencialmente de manera completa.

Sin limitar el alcance de la presente invención, los autores de la presente invención plantean la hipótesis de que los aglomerados de nanopartículas serpentíferos de esta invención dispersan la luz sustancialmente menos que los aglomerados de nanopartículas convencionales que son de naturaleza mucho más tridimensional, es decir, su tamaño es bastante uniforme en las tres dimensiones. Esto se debe a que la intensidad de la luz dispersada es proporcional al área superficial de la proyección de una partícula sobre el plano perpendicular a la dirección de la luz. Para las partículas equiaxiales, todas las proyecciones son aproximadamente iguales, mientras que para los aglomerados de nanopartículas serpentíferos de esta invención, la proyección en dos de las tres dimensiones es despreciable. Los autores de la presente invención suponen que este fenómeno podría ser la razón de una turbidez muy baja y una alta claridad de los productos compuestos de nanopartícula/poliuretano basado en poliéster innovadores de esta invención.

Como se explica más adelante en la solicitud, el área superficial aumenta inversamente al diámetro final de partícula/cristalito (p.ej., el área superficial aumenta teóricamente en un factor de 10 cada vez que el tamaño de partícula final disminuye en un factor de 10). Por lo tanto, es deseable obtener tamaños muy pequeños de partículas/cristalitos, ya que se cree que el área superficial es muy importante para obtener la capacidad máxima de captación de protones por gramo de captador de protones. Los tamaños de partícula pueden ser difíciles de entender y se necesita utilizar una terminología coherente para definir el tamaño de partícula. En esta discusión de los captadores de protones, los autores de la presente invención utilizarán diámetros de partícula medios ponderales para los tamaños finales de partículas/cristalitos. Los promedios en peso y volumen son convertibles si se conoce la densidad. Usualmente hay una distribución de diámetros de partícula. Cuando los autores de la presente invención se refieren a diámetros de partícula, la preferencia de los autores de la presente invención es que al menos 50 por ciento en peso (D_{50}) de las partículas son menores que el diámetro especificado (promediando las direcciones x, y, y z para cada partícula). En otro intervalo, los autores de la presente invención podrían especificar el al menos 90 por ciento en peso (D_{90}) de las partículas son menores que el diámetro especificado. Todos los diámetros para partículas primarias o cristalitos serán por microscopio electrónico de transmisión (MET) y cálculos basados en las imágenes MET.

En una realización en la que el diámetro final de partícula/cristalito es pequeño, es deseable que el diámetro D_{50} sea inferior a 1 micrómetro, más deseablemente inferior a 500 nm, más deseablemente inferior a 100 nm, y preferiblemente inferior a 50 nm. En una realización similar, deseablemente el D_{90} es inferior a 1 micrómetro, más deseablemente inferior a 500 nm, más deseablemente inferior a 100 nm, y preferiblemente inferior a 50 nm. El área superficial de nitrógeno BET es superior a $20 \text{ m}^2/\text{gramo}$; más deseablemente mayor de $30 \text{ m}^2/\text{gramo}$; aún más deseablemente superior a $35 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferiblemente aproximadamente $40 \text{ m}^2/\text{g}$ o más.

También debe apreciarse que se pueden producir una o más reacciones químicas entre las superficies de

nanopartículas captadoras de protones en el nanocompuesto de la invención y el polímero de poliuretano basado en poliéster de este material compuesto, o al menos algunos de los componentes del prepolímero que forma este polímero tales como, por ejemplo, la reacción de isocianatos con grupos hidroxilo en superficies de nanopartículas. Con este fin, las superficies de estas nanopartículas captadoras de protones pueden modificarse deliberadamente mediante tecnología conocida, si se desea, por ejemplo mediante injerto de grupos reactivos tales como silanos, alcoholes, carbonilos, tioles, etc., así como grupos inertes que modifican la superficie y proporcionan compatibilidad con la matriz polimérica, por ejemplo, hidrocarburos hidrófobos, siloxanos y grupos fluorados.

Uso de nanopartículas captadoras de protones ya en forma sustancialmente dispersa

Se puede utilizar una diversidad de enfoques para incorporar nanopartículas captadoras de protones a los nanocompuestos de poliuretano basado en poliéster de la invención en la forma sustancialmente dispersa deseada. Un enfoque consiste en seleccionar nanopartículas de captador de protones que ya están en una forma sustancialmente dispersa y a continuación combinar estas nanopartículas captadoras de protones sustancialmente dispersas con uno o más ingredientes utilizados para formar este material compuesto polimérico.

Las nanopartículas captadoras de protones que ya están en una forma sustancialmente dispersa pueden obtenerse de diversas maneras. Por ejemplo, algunas nanopartículas de captador de protones se crean en forma de nanopartículas sustancialmente dispersas como parte de su procedimiento de fabricación. Un ejemplo de tal procedimiento de fabricación es la tecnología de sobrealcalinización en la que se preparan aditivos lubricantes altamente alcalinos solubles y/o dispersables en diversos medios orgánicos combinando gases ácidos con bases metálicas. Véase, por ejemplo, el documento WO 2004/048484, que describe cómo el carbonato de calcio y otros materiales similares pueden prepararse de esta manera. Véanse también, las numerosas patentes adicionales citadas en el documento WO 2004/048484, especialmente en la página 5, que describen cuántos otros materiales particulados altamente alcalinos, tanto orgánicos como inorgánicos, pueden prepararse con la tecnología de sobrealcalinización.

Otras técnicas de fabricación que crearán nanopartículas captadoras de protones en una forma sustancialmente dispersa como parte de su procedimiento de fabricación incluyen técnicas de precipitación, técnicas de cristalización y recristalización, técnicas de depósito químico en fase vapor y procedimientos de plasma de gas en los que las partículas se crean fuera de fase gaseosa, sobre un sustrato o directamente en la fase gaseosa como se describe, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.514.349 y 6.669.823. También se pueden utilizar procedimientos de sol-gel en los que se forman partículas insolubles a partir de un precursor soluble como resultado de una reacción química. Véanse, L. L. Hench., "Sol-Gel Technology", en: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Ed., Vol. 22, J. I. Kroschwitz y M. Howe-Grant Eds., pág. 497-528 (1997).

Otra aproximación para obtener nanopartículas captadoras de protones ya en la forma sustancialmente dispersa deseada es generar estas nanopartículas captadoras de protones sustancialmente dispersas a partir de un material precursor preparado a partir de partículas y/o aglomerados mayores de estas nanopartículas.

Por ejemplo, tales materiales precursores pueden ser triturados (fracturados mecánicamente) por molienda en un molino de bolas, especialmente molinos de esferas de pequeñas-medias utilizando medios de molienda tan pequeños como 30 micras de tamaño. Tales molinos se componen generalmente de una cámara de molienda horizontal que tiene un eje de molturación en el interior y una camisa de control de temperatura en el exterior. La cámara se carga con diferentes cantidades de esferas redondas u otros medios de molienda y se bombea mediante una bomba una suspensión del material precursor en un líquido a través del medio fluidizado agitado. El material precursor entra en la cámara de molienda y se descompone por colisión con los medios de molienda y con sí mismo. Las nanopartículas totalmente dispersas que se generan como resultado de estas colisiones se separan de los medios de molienda por medio de un filtro de malla fina en el extremo del molino que mantiene las esferas y las partículas más grandes no fundidas sin salir de la cámara de molienda.

Otras técnicas de trituración que también se pueden utilizar incluyen técnicas de cavitación tales como las tecnologías de cavitación de flujo controlado (CFC) descritas en los documentos U.S. 5.931.771 y U.S. 7.314.516, y técnicas de sonicación en las que el ultrasonido de alta intensidad produce las cavitaciones descritas, por ejemplo, en K. S. Suslick. "Sonochemistry" en: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Ed., Suplemento Vol., J. I. Kroschwitz y M. Howe-Grant Eds., pág. 516-541 (1998).

Además de las técnicas mecánicas, también se pueden utilizar técnicas químicas para separar materiales precursores más grandes en nanopartículas más pequeñas que tienen la forma deseada sustancialmente dispersa. Tales técnicas son bien conocidas y se describen en una variedad de publicaciones diferentes que incluyen los documentos U.S. 2005/0175649, U.S. 2007/0085231 y U.S. 7.501.4668 Véanse también, los documentos U.S. 7.285.583, U.S. 2007/0106005, U.S. 2006/0293430, U.S. 2008/0103459, U.S. 2008/0161496, U.S. 2008/0156438, y U.S. 2009/0133826.

En términos generales, estas técnicas químicas implican tratar el material preliminar en una dispersión acuosa u orgánica con una sustancia que es capaz de filtrarse y a continuación ensanchar los espacios entre las partículas adyacentes o las capas adyacentes de material en el caso de minerales laminares ("Intercalación"), permitiendo a continuación que la dispersión tratada madure de modo que estas partículas/capas adyacentes se separen completamente entre sí ("exfoliación"). Véase, especialmente, el párrafo del documento U.S. 2007/0085231 indicado anteriormente. En algunos casos, la mezcla de la dispersión se puede utilizar para promover la exfoliación, variando dicha mezcla de agitación simple a agitación con cizalla vigorosa. Una ventaja concreta de este enfoque es que se puede realizar utilizando dispersiones acuosas que están libres o esencialmente libres de los disolventes orgánicos u otros medios orgánicos que se usan normalmente en la tecnología de la sobrealcalinización descrita anteriormente, lo que puede ser deseable en algunas situaciones por razones ambientales.

En una realización, el tamaño de partícula de las nanopartículas captadoras de protones cuando están en la forma sustancialmente dispersa deseada por esta invención puede variar ampliamente, y se puede utilizar esencialmente cualquier tamaño de partícula en el intervalo de tamaños de nanopartículas. Para los propósitos de la presente invención, las nanopartículas y nanopartículas sustancialmente dispersas se definen como partículas que tienen al menos una de las tres dimensiones de menos de aproximadamente 250 nm (D_{90}) pero normalmente será menor de aproximadamente 150 nm. En otras realizaciones, el tamaño medio de partícula será de aproximadamente 100 nm o menos (D_{90}), 75 nm o menos, o incluso 50 nm o menos. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula puede incluso ser tan bajo como 25 nm o menos, 10 nm o menos, o incluso 5 nm o menos. En general, el tamaño medio de partícula, D_{50} , de estas nanopartículas sustancialmente dispersas puede ser tan grande como 250 nm (nanómetros) pero normalmente será menor de 100 nm. Son interesantes las nanopartículas sustancialmente dispersas que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 75 nm o menos, más típicamente 50 nm o menos, o incluso 40 nm o menos. En otras realizaciones, el tamaño medio de partícula será 30 nm o menos, 25 nm o menos, o incluso 10 nm o menos. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula puede incluso ser tan bajo como 5 nm o menos, 2 nm o menos, o incluso 1 nm o menos.

La distribución del tamaño de partícula se puede medir mediante una de las siguientes técnicas: Análisis de tamices, fotoanálisis, recuento óptico, recuento de electroresistencia, sedimentación, métodos de difracción láser, espectroscopia acústica o espectroscopia de atenuación de ultrasonidos. En el contexto de esta descripción, los tamaños de partículas y las distribuciones de tamaños de partículas de las nanopartículas sustancialmente dispersas se refieren a mediciones determinadas por microscopía electrónica de transmisión (MET). La MET es una de las herramientas más fiables para medir las dimensiones de las partículas y sus razones de aspecto.

La elucidación de la distribución del tamaño de partícula se puede realizar a partir de las fotografías MET manualmente midiendo cada una y todas las partículas en la imagen o mediante ordenadores con el uso de sistemas de reconocimiento de imagen especializados. Los ejemplos incluyen Scion Image de Scion Corp. (http://www.scioncorp.com/pages/scion_image_windows.htm) e ImageJ del Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos, de los Institutos Nacionales de Salud (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>). La tabla complementaria contiene la lista de otros programas y bibliotecas de análisis de imágenes disponibles.

Los métodos de promedio para la distribución del tamaño de partícula incluyen el número, el peso, el volumen, el volumen hidrodinámico, la intensidad de la luz dispersada y el promedio de la superficie. La distribución del tamaño de partícula también se puede presentar de varias maneras: Tamaño de la mediana, tamaño de la media geométrica, tamaño medio, D_{50} , D_{90} , etc. La amplitud de la distribución del tamaño de partícula se describe usualmente por medio de un índice de polidispersidad (PDI).

Además, tal como se aprecia por los químicos de polímeros expertos, aunque el tamaño de partícula representa una esfera imaginaria con un espesor uniforme, puede ser probable que la mayoría de las partículas sólidas en el intervalo de tamaño de las nanopartículas sean de forma irregular y no esférica. En casos extremos, estas partículas pueden tener una razón de aspecto grande en una o dos dimensiones tales como nanotubos de carbono (CNT y MWCNT), whiskers celulósicos, grafeno, arcilla, talco, etc. En el contexto de la presente invención, la referencia a la distribución del tamaño de partícula en términos de nanómetros se refiere al diámetro de una partícula esférica imaginaria con equivalente al volumen real de partícula.

El tamaño de partícula se caracteriza usualmente por la distribución del tamaño de partícula, puesto que todas las partículas en un lote de partículas no tienen un tamaño de partícula idéntico. Por lo tanto, en algunas realizaciones de la invención, es deseable que el lote de nanopartículas tenga un D_{90} de menos de 250 nm (es decir, 90% del volumen de las partículas en el lote tienen diámetros equivalentes inferiores a 250 nm). Son de especial interés lotes de nanopartículas con D_{90} de 150 nm o menos, 100 nm o menos, más típicamente 75 nm o menos, o incluso 50 nm o menos, 25 nm o menos, 10 nm o menos, o incluso 5 nm o menos.

Son de particular interés los lotes de nanopartículas que tienen D_{90} de aproximadamente 100 nm o menos, y especialmente 75 nm o menos, o incluso 50 nm o menos, ya que las nanopartículas de este tamaño cuando se dispersan sustancialmente en una matriz polimérica se vuelven esencialmente transparentes a simple vista.

En el contexto de la sección experimental de esta descripción, los tamaños de partículas y las distribuciones de tamaños de partícula de las dispersiones de nanopartículas de poliuretano se refieren a mediciones determinadas por dispersión de luz láser usando un Medidor de Partículas Submicrónico PAT Model 370 (NICOMP Particle Sizing Systems) utilizando un promedio de intensidad con distribución Gaussiana. Esto se debe a que las mediciones de dispersión de luz láser son más rápidas y menos costosas que las mediciones de MET. El promedio de intensidad se elige porque se sesga hacia tamaños de partícula más grandes de acuerdo con la ley de Rayleigh, y son las partículas más grandes las que son principalmente responsables de la inestabilidad gravitacional de las dispersiones.

Área de superficie vs. tamaño de partícula

La superficie y el tamaño de partícula están estrechamente relacionados. Consideremos un caso ideal de partículas esféricas de tamaño uniforme que no tienen contacto entre sí. Dado que $d=W/V$, $V=4\pi R^3/3$, $S=4\pi R^2$, y $D=2R$, donde d - densidad específica, W - peso de la muestra, V - volumen de la esfera, S - superficie de la esfera, R - radio, D - diámetro, se puede obtener la siguiente ecuación que relaciona el área superficial total de una muestra con el tamaño de las partículas:

$$S = 6W/(D \cdot d)$$

Para W expresado en gramos, D en nm, y d en g/cm^3 , se vuelve

$$S = 6,000W/(D \cdot d) \text{ (m}^2/\text{g)}$$

La siguiente tabla resume algunos resultados de cálculos representativos para $d = 1 \text{ g}/\text{cm}^3$.

P.S., nm	Área Superficial m^2/g
10	600
20	300
30	200
40	150
50	120
100	60
200	30
500	12
1000	6

La hipérbola que representa esta relación se muestra en la Figura Complementaria. Se observa un aumento drástico del área superficial específica para valores por debajo de $\sim 200\text{-}250 \text{ nm}$.

Esta relación directa entre el área superficial específica y el diámetro de partícula se hace más compleja y a menudo imposible de dilucidar teóricamente para partículas polidispersas con formas irregulares, especialmente cuando las partículas están parcialmente fusionadas o floculadas. La discusión de algunas disposiciones complejas para conjuntos de partículas y la nomenclatura asociada se puede encontrar en DIN 53206 "Testing of pigments; particle size analysis, basic terms" by Deutsches Institut für Normung del Instituto Alemán de Normalización (Deutsches Institut für Normung).

En otra aproximación más para obtener nanopartículas captadoras de protones ya en la forma deseada sustancialmente dispersa, se cambia el disolvente de las nanopartículas que están presentes en un tipo de medio (p.ej., un líquido orgánico) en esta forma deseada sustancialmente dispersada con el fin de generar una dispersión de estas nanopartículas sustancialmente dispersas en un medio diferente (p.ej., agua).

Como se comenta más adelante, en algunas realizaciones de esta invención es deseable que las nanopartículas captadoras de protones se dispersen en agua cuando se combinan con el poliuretano basado en poliéster (o uno de sus ingredientes). En otras realizaciones, puede ser deseable que las nanopartículas captadoras de protones se dispersen en un medio orgánico, o al menos libre de agua, cuando se combinan de este modo. El intercambio de disolventes es un procedimiento bien conocido por el cual se intercambia un medio de dispersión por otro. Cuando se obtienen nanopartículas captadoras de protones ya en la forma deseada sustancialmente dispersa de la manera

descrita anteriormente, y cuando el medio líquido que dispersa estas nanopartículas es diferente del medio líquido deseado al combinar estas nanopartículas con el poliuretano basado en poliéster (o uno de sus ingredientes), se puede cambiar el disolvente del medio líquido en la dispersión de nanopartículas captadoras de protones por el medio líquido deseado.

5 Nanodispersiones estabilizadoras

Durante la formación de nanopartículas, se crea un área muy significativa de nueva superficie. Si esta superficie no se estabiliza, las partículas tienden a reaglomerarse. Existen dos mecanismos de estabilización de partículas: electrostático o iónico, entrópico o estérico, y combinación de los dos. La carga electrostática puede conferirse sobre las partículas inorgánicas tratándolas con componentes orgánicos (p.ej., fórmico, oxálico) o inorgánico (p.ej., HNO₃, HCl, HClO₄) o bases (p.ej., amoníaco, aminas, sosa cáustica). Se añaden agentes estabilizantes o dispersantes especiales a las dispersiones para conferir estabilidad. Se pueden caracterizar por el tipo de polímero (acrilato, éter, éster, uretano, urea, etc.); arquitectura (cabeza-cola, copolímeros al azar, en bloque, de tipo peine, de gradiente y en estrella); peso molecular y distribución del peso molecular; número, naturaleza y longitud de los brazos; naturaleza aniónica, catiónica, no iónica y zwitteriónica; tipo y densidad de grupos funcionales y reactivos.

Se pueden utilizar varios dispersantes disponibles comercialmente tales como Solsperse[®] 46000, Solsperse[®] 4190, Solplus[®] D540 (todos de Lubrizol), o Dispersbyk[™] 190 (de Byk Chemie en Wesel, DE).

Combinación de nanopartículas captadoras de protones ya en forma sustancialmente dispersa con el polímero de poliuretano basado en poliéster

Una vez que se han obtenido nanopartículas captadoras de protones que ya están en una forma sustancialmente dispersa como se ha indicado anteriormente, pueden incorporarse al nanocompuesto de poliuretano basado en poliéster de la invención de diversas maneras.

Por ejemplo, estas nanopartículas captadoras de protones sustancialmente dispersas pueden añadirse a

- (a) el prepolímero que forma el polímero de poliuretano basado en poliéster del nanocompuesto de la invención antes de que el prepolímero se combine con agua para formar la dispersión acuosa,
- (b) este prepolímero después de que este prepolímero se combine con agua para formar esta dispersión acuosa,
- (c) uno o más ingredientes de este prepolímero antes de que se forme,
- (d) la dispersión acuosa del polímero de poliuretano basado en poliéster complejo obtenido por extensión de cadena de este prepolímero, y
- (e) el medio acuoso en el que se dispersa este prepolímero, y
- (f) combinaciones de los mismos.

Se pueden utilizarse tanto dispersiones acuosas como orgánicas de estas nanopartículas captadoras de protones sustancialmente dispersas para este propósito.

En una realización particularmente interesante de esta invención, se utiliza el enfoque descrito en la Patente de Estados Unidos Núm. 7.598.315. Como se describe en la misma, se preparan dispersiones acuosas de prepolímeros de poliuretano/materiales compuestos de nanopartículas combinando estos ingredientes en ausencia sustancial de agua y a continuación dispersando esta combinación en un medio acuoso. Como resultado, las partículas individuales dispersadas de nanopartículas/prepolímeros que se forman están compuestas de una mezcla íntima de nanopartículas y el prepolímero, evitándose normalmente las nanopartículas dispersadas separadamente. Una ventaja de este procedimiento, al menos cuando el prepolímero incluye un compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua, es que la dispersión puede prepararse sin añadir tensioactivos y dispersantes hidrófilos, lo que puede contribuir adicionalmente a la resistencia al agua de los poliuretanos basados en poliéster producidos en última instancia. Normalmente, para este fin se utilizarán dispersiones de las nanopartículas captadoras de protones en un medio orgánico adecuado, estando las nanopartículas en la forma deseada sustancialmente dispersa.

Esencialmente, se puede incorporar cualquier cantidad de nanopartículas captadoras de protones sustancialmente dispersas al compuesto de nanopartículas de poliuretano basado en poliéster de la invención. Típicamente, la cantidad de nanopartículas añadidas debe ser suficiente para conseguir un efecto notable en la estabilidad hidrolítica del polímero de poliuretano basado en poliéster en el que están contenidos. Dependiendo del polímero concreto implicado, la concentración de estas nanopartículas en el compuesto de nanopartículas obtenido puede ser tan baja como aproximadamente 0,01% en peso, basado en el peso del material compuesto de nanopartículas producto en su conjunto (p.ej., poliuretano, nanopartículas captadoras de protones y otros aditivos opcionales en el poliuretano (excluyendo agua u otros medios basados en disolventes en las dispersiones de poliuretano)). Son más comunes concentraciones mínimas del orden de aproximadamente 0,05% en peso, aproximadamente 0,1% en peso, aproximadamente 0,25% en peso, aproximadamente 0,5% en peso, aproximadamente 0,7% en peso, e incluso

aproximadamente 0,9% en peso. De forma similar, la concentración máxima de estas nanopartículas en el compuesto de nanopartículas obtenido puede ser tan alta como aproximadamente 70% en peso, sobre la misma base, aunque son más comunes concentraciones máximas del orden de aproximadamente 25% en peso, aproximadamente 15% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 3% en peso e incluso aproximadamente 2,5% en peso. Son más típicas las concentraciones del orden de aproximadamente 0,1-15% en peso, aproximadamente 0,5-5% en peso, o incluso aproximadamente 1,0-2,5% en peso, siendo posibles menores porcentajes en peso, ya que el captador de protones está disponible en forma de partícula más pequeña con mayor superficie.

Generación de nanopartículas sustancialmente dispersas en presencia de otro ingrediente

Otro enfoque que puede utilizarse para incorporar nanopartículas de captador de protones sustancialmente dispersas a los materiales compuestos poliméricos de poliuretano basado en poliéster de esta invención es generar estas nanopartículas captadoras de protones sustancialmente dispersas (o, más exactamente, generar la forma sustancialmente dispersa de estas nanopartículas) en presencia del prepolímero utilizado para formar el poliuretano basado en poliéster del compuesto de la invención, o un componente de este prepolímero. Esto se puede realizar más convenientemente triturando mecánicamente un material precursor elaborado de partículas y/o aglomerados mayores de estas nanopartículas, de la manera descrita anteriormente, pero haciéndolo en presencia de (es decir, con este material precursor mezclado con) este prepolímero y/o un componente de este prepolímero.

Así, por ejemplo, un material preliminar que comprende el captador de protones en una forma de tamaño de partícula más grande, es decir, en forma de partículas y/o aglomerados que tienen un tamaño de partícula mayor que el intervalo de tamaño de nanopartículas deseado en este caso, se puede moler en presencia de

- (i) el prepolímero que forma el polímero de poliuretano basado en poliéster del nanocompuesto de la invención antes de que este prepolímero se combine con agua para formar una dispersión acuosa,
- (ii) este prepolímero después de que este prepolímero se combine con agua para formar una dispersión acuosa,
- (iii) uno o más ingredientes de este prepolímero antes de que se forme, y
- (iv) medios acuosos, y
- (v) combinaciones de los mismos.

En aquellas situaciones en las que las nanopartículas se Trituran en presencia del prepolímero, el prepolímero está deseablemente en forma líquida (jarabe), ya que esto impide que las partículas de prepolímero interfieran en la operación de trituración.

En una realización particularmente interesante de esta invención, este enfoque de generar la forma totalmente dispersa de estas nanopartículas en presencia del prepolímero o un ingrediente de este prepolímero se realiza utilizando el procedimiento en "ausencia de agua" el de la Patente de Estados Unidos Núm. 7.598.315 de los autores de la presente invención, mencionado anteriormente. Es decir, las nanopartículas y el prepolímero (y/o un componente del prepolímero) se combinan y se Trituran en ausencia sustancial de agua, después de lo cual la combinación triturada formada de este modo se dispersa en un medio acuoso. Como se ha indicado anteriormente, este procedimiento en "ausencia de agua" logra una mezcla especialmente íntima de nanopartículas y prepolímero, evitándose normalmente las nanopartículas dispersadas separadamente. Además, permite que los prepolímeros que incluyen un comonomero potenciador de la dispersabilidad en agua se dispersen sin añadir tensioactivos ni dispersantes hidrófilos.

Características adicionales

Los prepolímeros de poliuretano, los poliuretanos producto producidos a partir de los mismos y las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto de nanopartículas/prepolímeros de la presente invención, como se ha descrito anteriormente, se pueden preparar con diversos ingredientes y características adicionales de acuerdo con la tecnología de poliuretano conocida. Los ejemplos incluyen:

(I) Ramificación del polímero

La ramificación del producto polimérico final, así como del prepolímero, se puede lograr para ayudar a la resistencia a la tracción y mejorar la resistencia a la fluencia - es decir, recuperación de su longitud original o próxima a la misma después del estiramiento. A este respecto, véase la Patente de Estados Unidos Núm. 6.897.281, cuya descripción se ha incorporado a la presente memoria como referencia anteriormente.

(ii) Compuestos monofuncionales que contienen hidrógeno activo

Los prepolímeros de esta invención también se pueden preparar con compuestos que contienen hidrógeno activo

monofuncional para aumentar la dispersabilidad del prepolímero en un medio acuoso y conferir otras propiedades útiles, por ejemplo capacidad de entrecruzamiento, así como para ajustar la morfología y reología del polímero cuando se aplica como recubrimiento sobre un sustrato, como también se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.897.281 anteriormente mencionada.

(iii) Plastificantes

Los prepolímeros de poliuretano y los productos finales de poliuretano de esta invención se pueden preparar en presencia de un plastificante. El plastificante puede añadirse en cualquier momento durante la preparación o dispersión del prepolímero o al poliuretano durante o después de su fabricación. Los plastificantes bien conocidos en la técnica pueden seleccionarse para su uso en esta invención de acuerdo con parámetros tales como la compatibilidad con el poliuretano concreto y las propiedades deseadas de la composición final. Véase, por ejemplo, el documento WO 02/08327 A1, así como la Patente de Estados Unidos Núm. 6.897.281 anteriormente mencionada.

(iv) Otros aditivos para la preparación de dispersiones

Se pueden utilizar otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para ayudar en la preparación de las dispersiones de esta invención. Tales aditivos incluyen antiespumantes, antioxidantes tales como fenoles y aminas con impedimento estérico (p.ej., Irganox 1010), absorbentes de UV (p.ej., negro de humo, dióxido de titanio, Tinuvin® P de Ciba-Giegy), estabilizantes tales como carbodiimida, (p.ej., Staboxal P de Bayer), Satrastab de SATRA (Shoe and Allied Trades Assoc., Kettering, Inglaterra), entrecruzadores tales como aziridinas (Xama®-7), isocianatos, melaminas, carbodiimidas, epóxidos, iones metálicos polivalentes (Zn, Zr, Ca, Al), epoxisilanos, promotores de la adherencia, agentes de nivelación, cargas, diluyentes, otros polímeros, activadores, agentes de curado, colorantes, pigmentos, agentes neutralizadores, espesantes, plastificantes no reactivos y reactivos, agentes coalescentes tales como metiléter de di(propilenglicol) (DPM), ceras, agentes de deslizamiento y liberación, agentes antimicrobianos, tensioactivos tales como Pluronic™ F68-LF e IGEPAL™ CO630 y tensioactivos de silicona, metales, sales, aditivos ignífugos, antiozonantes y similares. Opcionalmente se pueden añadir según sea apropiado antes y/o durante el procesamiento de las dispersiones de esta invención a los productos acabados, como es bien conocido por los expertos en la técnica. También se pueden utilizar aditivos según sea apropiado para fabricar artículos o para tratar otros productos (tal como mediante impregnación, saturación, pulverización, recubrimiento, o similares). Las dispersiones de esta invención típicamente tienen sólidos totales de al menos aproximadamente 20% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 25% en peso y más preferiblemente al menos aproximadamente 30% en peso.

(v) Mezclas con otros polímeros y dispersiones de polímeros

Las dispersiones de esta invención se pueden combinar con polímeros comerciales y dispersiones poliméricas por medio de métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. Tales polímeros y dispersiones incluyen los descritos en la Publicación de la OMPI WO 02/02657 A2, la Patente de Estados Unidos Núm. 4.920.176, la Patente de Estados Unidos Núm. 4.292.420, la Patente de Estados Unidos Núm. 6.020.438, la Patente de Estados Unidos Núm. 6.017.997 y un artículo de revisión de D. P. Tate y T. W. Bethea, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2, pág. 537.

De forma similar, las dispersiones de esta invención pueden formarse dispersando la mezcla de nanopartículas/prepolímeros en una dispersión acuosa previamente formada de otro polímero o polímeros y/o nanopartículas. En otras palabras, el medio acuoso en el que se dispersa la mezcla de nanopartículas/prepolímeros de acuerdo con la presente invención puede ser por sí mismo una dispersión acuosa previamente formada de otro polímero o polímeros incluyendo los fabricados por técnicas de polimerización en emulsión y en suspensión y/o nanopartículas.

(vi) Híbridos con otros polímeros

Las dispersiones acuosas de esta invención también pueden utilizarse como polímeros de siembra para formar híbridos de poliuretanos con otros polímeros. Esto puede llevarse a cabo formando las dispersiones acuosas de material compuesto de nanopartículas/poliuretano de la manera descrita anteriormente y polimerizando a continuación monómeros adicionales mediante polimerización en emulsión o en suspensión en presencia de estas dispersiones, es decir, mezclando las dispersiones de la invención con los monómeros adicionales antes de se complete la polimerización. Para este enfoque se pueden aprovechar los híbridos de poliuretanos y acrílicos.

Otra forma más de fabricar polímeros híbridos de acuerdo con la presente invención es incluir monómeros etilénicamente insaturados en el sistema de reacción de prepolímero de poliuretano y hacer que estos monómeros se polimericen cuando o después de que el prepolímero se disperse en el medio acuoso. En este enfoque, los monómeros etilénicamente insaturados actúan como un diluyente durante la formación del prepolímero. En el medio acuoso, estos monómeros etilénicamente insaturados pueden polimerizarse hasta completarse con o sin añadir

monómeros adicionales. Los híbridos de poliuretanos y acrílicos también se pueden preparar para aprovechar este enfoque.

(vii) Composiciones de nanopartículas/poliuretanos acuosa curables por energía

Ya se sabe que las composiciones de poliuretano e híbridas acuosas que se pueden curar mediante la aplicación de energía (rayos UV e IR y/o haces de electrones) se pueden preparar protegiendo terminalmente el poliuretano con ésteres (met)acrílicos y otros monómeros etilénicamente insaturados. Esta tecnología se puede aplicar a esta invención para proporcionar recubrimientos de nanopartículas/poliuretanos acuosos curables por energía.

Aplicaciones

Las dispersiones acuosas de nanopartículas/poliuretano basado en poliéster de esta invención, tanto en forma de prepolímero como de cadena extendida, se pueden utilizar para elaborar recubrimientos y películas para sustratos porosos y no porosos tales como papeles, materiales no tejidos, artículos textiles, cuero, hormigón, albañilería, metales, cubiertas para casas y otros materiales de construcción, fibra de vidrio, artículos poliméricos, equipo de protección personal (tales como vestimenta protectora de materiales peligrosos, incluyendo máscaras faciales, cortinas y cobertores médicos y equipos de protección para bomberos). Las aplicaciones incluyen papeles y géneros no tejidos, materiales fibrosos, películas, láminas, materiales compuestos y otros artículos, tintas y aglutinantes de impresión, artículos flocados y otros adhesivos y productos de cuidado personal tales como cuidado de la piel, cuidado del cabello y productos para el cuidado de las uñas, aplicaciones para ganadería y de tratamiento de semillas y similares.

Se puede recubrir, impregnar o tratar de otro modo cualquier material fibroso con las composiciones de esta invención por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo alfombras así como artículos textiles utilizados en ropa, tapicería, tiendas de campaña, toldos, bolsas de aire y similares. Los artículos textiles adecuados incluyen telas, hilos y combinaciones, ya sean tejidos, no tejidos o tricotados, ya sean naturales, sintéticos o regenerados. Los ejemplos de artículos textiles adecuados incluyen acetato de celulosa, géneros acrílicos, lana, algodón, yute, lino, poliésteres, poliamidas, celulosa regenerada (Rayón) y similares.

Las composiciones de esta invención también se pueden utilizar para producir artículos elaborados de películas y objetos independientes tales como equipo de protección personal. Los ejemplos de artículos de protección incluyen guantes y condones.

Además, las composiciones de esta invención se pueden utilizar como adhesivos o para aumentar o complementar tipos de adhesivos bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se pueden conseguir propiedades adhesivas concretas variando el tipo y cantidad de isocianatos, el tipo, la cantidad y el peso molecular de polioles, y la cantidad de unidades de cadena lateral de poli(óxido de alquileo).

Los materiales compuestos de nanopartículas de poliuretano basado en poliéster producidos cuando se aplican y secan las dispersiones acuosas de esta invención, independientemente de que la cadena de poliuretano basado en poliéster se extienda o no, exhiben una resistencia excepcional a la degradación por hidrólisis, en particular una resistencia a la hidrólisis comparable a la de las resinas de poliuretano basado en policarbonato mucho más costosas. Por otra parte, siempre y cuando el tamaño de partícula D_{90} de las nanopartículas sustancialmente dispersas utilizadas sea ≤ 75 nm, preferiblemente ≤ 50 nm o incluso ≤ 40 nm, los poliuretanos obtenidos serán esencialmente transparentes, siempre que estén libres o esencialmente libres de otros materiales que pudieran comprometer sus propiedades de transparencia.

Finalmente, los principios de la presente invención se pueden aplicar a otras tecnologías para la fabricación de dispersiones acuosas de poliuretano. Por ejemplo, esta invención se puede aplicar a la técnica para fabricar dispersiones de poliuretano transpirables (es decir, dispersiones que forman capas de poliuretanos transpirables) descritas en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.897.281, así como a la técnica para la fabricación de dispersiones de poliuretano núcleo-envoltura descritas en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicada Núm. 20050004306.

Ejemplos de trabajo

Con el fin de describir más completamente esta invención, se proporcionan los siguientes ejemplos de trabajo. En estos ejemplos, se utilizaron los siguientes reactivos:

- Indicador azul de bromofenol de Aldrich
- Carbosperse™ K-7058N - solución neutralizada con amoníaco de poli(ácido acrílico) de The Lubrizol Corporation. Contenido de sólidos ~46%; pH ~ 7.
- DBA - dibutilamina de Aqua Solutions

- DeCAL 2042 - sal de sodio al 40% en peso de un copolímero acrílico en agua de Devine Chemicals, Ltd.
- Dehydran 1293 - antiespumante de Cognis
- DMAMP 80 - 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, 80% en agua de TCI America
- DMPA - ácido dimetilolpropanoico de GEO Specialty Chemicals
- 5 • Dowanol DPM de Dow
- H12MDI - 1,1'- metilénbis-(4-isocianato ciclohexano); Desmodur® W de Bayer Corporation
- EDA - etilendiamina de Alfa Aesar
- FASCAT® 2003 - mezcla de ácido 2-etilhexanoico y octoato estannoso; Catalizador de Elf Atochem North America
- 10 • HCl - ácido clorhídrico 1M de WVR
- Humectante GRB 2 - de Lubrizol; contiene glicerina, tensioactivo no iónico y polietilenglicol (PEG).
- Solución de hidrazina - solución al 35% en peso en agua de Acros
- IMERYS RLO 7428 - Carbonato de calcio de Imerys
- Multiflex-MM® - carbonato de calcio precipitado de Specialty Minerals con área superficial notificada de 19 m²/g.
- 15 • NEP - 1-etil-2-pirrolidona de BASF
- NMP - 1-metil-2-pirrolidona de BASF
- Placel® CD210 - policarbonato poliol (peso molecular medio numérico $M_n \sim 1.000$ g/mol) de Daicel
- Sancure® 777 - dispersión de poliuretano de The Lubrizol Corporation.
- 20 • Sancure® 825 - dispersión de poliuretano de The Lubrizol Corporation.
- Snowflake White® - Piedra caliza (Carbonato de calcio) de ECC International con área superficial específica BET de 2,0 m²/g.
- Solsperse® 46000 - dispersante de Lubrizol, 50% en agua
- Stabaxol P200 - aditivo antihidrólisis de policarbodiimida para cauchos de uretano de LANXESS AG
- 25 • TEA - trietilamina de J.T. Baker
- TMP - trimetilolpropano de Celanese
- Tolueno de WVR
- Suspensión Ultrapaque® - suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado (40% en peso) de Specialty Minerals con área superficial notificada de 7,5 m²/g.
- 30 • XC-6600-34 - Suspensión acuosa de piedra caliza (carbonato cálcico) (52% en peso) de Omya Inc. con un área superficial específica BET medida de 40,8 m²/g y tamaño de partículas de 100 nm (D50) y 300 nm (D98).

Además, se utilizaron los siguientes procedimientos analíticos y de ensayo para llevar a cabo estos ejemplos:

- 35 • Viscosidad Brookfield. Los ensayos de viscosidad Brookfield se realizaron utilizando un viscosímetro Brookfield RV y husillos del Núm. 3 a Núm. 6 (dependiendo de la viscosidad) a 20 rpm y aproximadamente 25°C.
- Mediciones del tamaño de partícula. El tamaño de partícula y la distribución de tamaño de las dispersiones se obtuvieron mediante los siguientes aparatos: Submicron Particle Sizer Autodilute PAT Model 370 (NICOMP Particle Sizing Systems) utilizando una intensidad promediada con distribución Gaussiana; Malvern Zetasizer Nano-S90 con análisis de datos por Zetasizer Software 6.12 y analizador de tamaño de partículas NanoTrak®. Contenido de sólidos. Los sólidos totales se midieron mediante el analizador de Moisture/Solids LabWare 9000™ (CEM Corporation).
- 40 • Contenido de sólidos. Los sólidos totales se midieron mediante el Moisture/Solids Analyzer LabWare 9000™ (CEM Corporation).
- 45 • Mediciones de pH. las lecturas de pH se tomaron utilizando un medidor de pH Acumet Basic (Fisher Scientific).
- Microscopia óptica. Las muestras se examinaron utilizando la luz incidente (reflejada) en el estereomicroscopio Leica MZ16. Se utilizó el objetivo de 1,25x.
- 50 • Titulación de isocianato (NCO). Se pesa una muestra de prepolímero (aproximadamente 3 gramos) en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Se añaden tolueno (50 ml) y solución de dibutilamina 2 M en tolueno (20 ml) y la mezcla se calienta sobre una placa caliente hasta que el prepolímero se disuelve completamente. El matraz se llena hasta 200 ml con isopropanol. Se añade indicador azul de bromofenol (6-7 gotas) y la solución se titula con HCl 1N hasta que el color cambia de azul a amarillo claro.
- 55 • Ensayo de Estabilidad Hidrolítica. Las muestras se retiran en una película PET de nivelado de 0,152 mm (Mylar®) para producir una película seca a aproximadamente 0,0508-0,076 mm en seco. Las películas se secan durante la noche a temperatura ambiente y a continuación se curan al día siguiente a 148,89°C/3 min. Las películas se cortan en tiras de 2,54 cm y se colocan en la cámara de humedad a 75°C/95% de humedad relativa (HR). Las muestras se retiran de la cámara después de un período de tiempo definido y se colocan en un cuarto de humedad y temperatura constante durante la noche antes del ensayo.
- 60

- Propiedades físicas. Para este ensayo se adoptó ASTM D882 "Método de Ensayo Estándar para Propiedades de Tracción de Láminas de Plástico Fino". Las muestras se sometieron a ensayos de resistencia a la tracción y elongación en Instron® Modelo 4301 reacondicionado y equipado con MTS ReNew Elite Controller ejecutado mediante el soporte lógico TestWorks 4. La separación para las mordazas se estableció en 2,54 cm, y el ensayo se realizó a una velocidad de 5,08 cm por minuto. Se registraron la carga máxima y la deformación a la rotura para cada muestra. Se realizaron de tres a seis mediciones para cada muestra y se informó del resultado medio.
- Las imágenes de microscopía electrónica de transición (MET) se obtuvieron con el Microscopio de Electrones de Transmisión Philips CM12. Una muestra se seca al aire durante dos días y se corta con microtomo con una cuchilla de diamante bajo condiciones criogénicas a -160 ° C. Los pequeños fragmentos resultantes son transferidos a una rejilla de cobre con un pincel de un solo pelo y se graban las imágenes.
- Opacidad. La evaluación preferida de la opacidad es visual debido a que la opacidad y la claridad percibidas son una de las propiedades más importantes de los recubrimientos y otros artículos. La opacidad también puede medirse por medios instrumentales objetivos. Los ejemplos incluyen el método descrito en la norma ASTM D 1003-07 "Método de Ensayo Estándar para la Determinar la Opacidad y la Transmitancia Luminosa de Plásticos Transparentes", la medición del brillo en diferentes ángulos, la medición de los valores L, a, b y también otros métodos descritos en la ASTM Guide E179-96(2003) "Guía Estándar para la Selección de Condiciones Geométricas para la Medición de las Propiedades de Reflexión y Transmisión de los Materiales", D1455 "Método de Ensayo para Determinar el Brillo Especular a 60 grados del Pulimento de Suelo en Emulsión", D1746 "Método de Ensayo para Determinar la Transparencia de la Lámina de Plástico", D4039 "Método de Ensayo para Determinar el Brillo de Reflexión de Superficies de Alto Brillo", D4061 "Método de Ensayo para Determinar la Retrorreflectancia de Recubrimientos Horizontales" y D523 "Método de Ensayo para Determinar el Brillo Especular". La claridad de las películas de material compuesto se evaluó midiendo la opacidad de acuerdo con ASTM D 1003-07 "Método de Ensayo Estándar para Determinar la Opacidad y la Transmitancia Luminosa de Plásticos Transparentes", Procedimiento B (Sección 8). Se utilizó el Espectrofotómetro Color i7 Benchtop de X-Rite, Inc (antiguo Gretagmacbeth). Preparación de la muestra: La nanodispersión se mezcló en Sancure® 777 o Sancure® 825 a 5 partes por 100 partes de polímero sobre una base seca, y se aplicó un recubrimiento líquido de 0,076 mm de espesor (~ 76 micrómetros) con un contenido de sólidos de ~35% a una lámina de Mylar sobre una superficie nivelada; después de secar al aire durante ~30 minutos, las películas se curaron en un horno durante 3 minutos a 148,89°C. Se informó sobre un promedio de 3 a 9 lecturas tomadas en diferentes puntos como porcentaje de la luz transmitida que se dispersó.
- El área superficial específica BET (Brunauer, Emmett y Teller) fue medida mediante Micromeritics Analytical Services de acuerdo con ISO 9277: 1995 "Determinación del área superficial específica de sólidos mediante adsorción de gas utilizando el método BET".

Ejemplo 1 Preparación de dispersión de nanopartículas de carbonato de calcio captadores de protones

Se produjo una dispersión acuosa de nanopartículas de carbonato cálcico sustancialmente dispersas mediante exfoliación a partir de los siguientes ingredientes:

Tabla 1

Ingredientes utilizados en el Ejemplo 1	
Ingrediente	Peso, g
IMERYS RLO 7428 (Carbonato de Calcio)	205
Solsperse 46000 (activo en 50%)	188
Humectante GRB 2	7,6
DMAMP 80 (activo en 80%)	0,63
Agua DM	512
TOTAL	913.7

Estos ingredientes se pre-mezclaron primero en un recipiente separado y a continuación se molieron durante aproximadamente 12 horas en un molino Netzsch Lab Star equipado con MicroCer®, una bomba peristáltica rotativa y una tamiz de 0,025 mm utilizando un modo de recirculación. La cámara estaba fabricada de nitruro de silicio y el rotor estaba fabricado de óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio. Se utilizó un medio de molienda con un diámetro de 0,05 mm. Se utilizaron las siguientes condiciones: grado de llenado de la cámara de molienda entre 50 y 60%, velocidad de la bomba de 14 a 30 lts/min, velocidad periférica de 14 a 18 m/s. Se produjo una dispersión acuosa que contenía ~23% en peso de nanopartículas de carbonato cálcico sustancialmente dispersas. Se determinó que el tamaño de partícula de estas nanopartículas era $D_{50} = 88$ nm y $D_{90} = 180$ nm medido mediante un

analizador de tamaño de partícula NanoTrak®.

Ejemplo 2 Poliuretano con base de poliéster duro con Nano CaCO_3

5 Etapa del prepolímero

Se formó un poliéster polioliol terminado en hidroxilo que tenía un peso molecular de 500 a 1000 por reacción de alcanodiolos con un ácido dicarboxílico alifático. Éste poliéster polioliol, una pequeña cantidad de TMP y un exceso de 1,7-2,0 equivalentes de H12MDI se hicieron reaccionar a 99-116°C bajo una capa de nitrógeno seco durante aproximadamente una hora. La mezcla de reacción se enfrió a 96°C y se añadieron 31 gramos de DMPA, 150 a 200 gramos de NEP y una pequeña cantidad de un catalizador a aproximadamente 600 gramos de este sistema. La mezcla de reacción se agitó a 96-99°C durante una hora para producir un prepolímero terminado en NCO. La mezcla se enfrió a 66°C y se añadieron 26 gramos de TEA con agitación vigorosa. La viscosidad del prepolímero se midió a 1.900 cP a aproximadamente 66°C.

15 Etapa de Dispersión

Una porción (300 gramos) del prepolímero se cargó mezclando en 310 g de agua a 20°C que contenía la dispersión de nano- CaCO_3 del Ejemplo 1 (52 gramos), una pequeña cantidad de agente antiespumante y agente coalescente Dowanol DPM (34 gramos), en el transcurso de aproximadamente 10-15 minutos para formar una dispersión acuosa de partículas de material compuesto compuestas de nanopartículas y un prepolímero de poliuretano terminado en NCO.

25 Extensión de la cadena

Después de aproximadamente 30 minutos de agitación rigurosa, se añadió gota a gota una mezcla de hidrazina (7,7 gramos), EDA (3,5 gramos) y agua DM (3,5 gramos) para extender la cadena del prepolímero de poliuretano, produciendo de este modo una dispersión acuosa de nanopartículas de material compuesto de CaCO_3 /poliuretano que tienen un contenido total de sólidos de 42,4%, un pH de 8,0 y una Viscosidad Brookfield de 600 cP. El diámetro medio de la distribución del tamaño de partícula fue de 62 nm (medido mediante NICOMP y se informó como distribución Gaussiana de intensidad media).

35 Análisis MET

Una porción de la dispersión de poliuretano formada anteriormente se aplicó a un tereftalato de polietileno de 0,1524 mil (Mylar®) y se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente, produciendo de este modo una película seca de aproximadamente 0,0508-0,076 mm de espesor en seco. Las fotomicrografías MET de la película de nano-compuesto de poliuretano basado en poliéster así obtenida se reproducen en las Figs. 1A, 1B y 1C. Como puede observarse a partir de estas figuras, las nanopartículas individuales en este producto están dispuestas de forma laxa en pequeños agregados "serpentíferos" esencialmente lineales uniformemente distribuidos a lo largo de la masa polimérica, estos agregados "serpentíferos" contienen típicamente ≤ 100 , más típicamente ≤ 50 , ≤ 40 , ≤ 30 , o incluso ≤ 20 , nanopartículas. Obsérvese también en la Fig. 1C que las nanopartículas individuales parecen tener un tamaño de partícula promedio o medio de aproximadamente la mitad de la línea de dimensión de 0,1 μ (micra) en esta fotomicrografía, indicando con ello un tamaño medio de partícula del orden de 50 nm.

45 Ejemplo Comparativo A Poliuretano con base de poliéster duro sin CaCO_3

Se repitió el Ejemplo 2 excepto que no se añadieron nanopartículas. La dispersión tenía un contenido total de sólidos de 35,7%, un pH de 8,5, una Viscosidad Brookfield de 50 cP y un diámetro medio de partícula de 50 nm (medido mediante NICOMP y referido como distribución Gaussiana de intensidad media).

50 Ejemplo Comparativo B Poliuretano con base de policarbonato duro sin CaCO_3

Los poliuretanos basados en policarbonato son conocidos por su excelente estabilidad hidrolítica pero son muy costosos de fabricar. Por lo tanto, el Ejemplo Comparativo B se llevó a cabo para comparar los nanocompuestos de poliuretano basado en poliéster de la invención con estos polímeros de poliuretano basados en policarbonato más costosos.

60 Etapa del prepolímero

Se hizo reaccionar un policarbonato polioliol Placel CD210 (OH Núm. 112.3, 203 gramos), 35 gramos de DMPA, 120 gramos de NMP y una pequeña cantidad de un catalizador con H12MDI (243 gramos) a 93-99°C agitando bajo un manto de nitrógeno seco durante aproximadamente 2 horas. El contenido de NCO se midió a 6,48%. La mezcla se enfrió a (60°C). La viscosidad del prepolímero se midió a 23.000 cP a esta temperatura.

Etapa de dispersión

El prepolímero (470 gramos) se cargó mezclando en 560 g de agua que contenía 22 gramos de TEA a 10°C, en el transcurso de aproximadamente 10 minutos para formar una dispersión acuosa.

Etapa de extensión

Después de aproximadamente 20 minutos de agitación rigurosa, se añadió hidrazina (25 gramos) gota a gota para extender la cadena del prepolímero de poliuretano, produciendo de este modo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido total de sólidos del 38,9%, un pH de 7,9, una Brookfield Viscosity of 320 cP, y un diámetro medio de partícula de 50 nm (medido mediante NICOMP y referido como distribución Gaussiana de intensidad media).

Ensayos de hidrólisis

Otra porción de la película de nanocompuesto de poliuretano basado en poliéster secada producida en el Ejemplo 2 anterior (después de secar durante la noche) se curó al día siguiente calentando a 149°C durante 3 minutos. La película se cortó en tiras de 2,54 cm que a continuación se sometieron a un ensayo de resistencia a la hidrólisis estándar como se ha descrito anteriormente. Con fines comparativos, se llevó a cabo el mismo ensayo de resistencia a la hidrólisis en tiras de ensayo curadas fabricadas a partir del poliuretano basado en poliéster del Ejemplo Comparativo A en el que se omitieron las nanopartículas captadoras de protones de carbonato cálcico. Además, se llevó a cabo el mismo ensayo de resistencia a la hidrólisis en tiras de ensayo fabricadas de poliuretano basado en policarbonato del Ejemplo Comparativo B, estas tiras de ensayo también se habían curado de la misma manera que las del Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo A. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 2

Estabilidad hidrolítica de los DPU duros						
Días de exposición	Tracción, bar			Elongación, %		
	Ej. de Comp.	Ej. 2	Ej. de Comp. B	Ej. de Comp.	Ej. 2	Ej. de Comp. B
	DPU Poliéster	DPU Poliéster-nano CaCO ₃	DPU Policarbonato	DPU Poliéster	DPU Poliéster-nano CaCO ₃	DPU Policarbonato
0	570,20		344,74	330		308
2	455,05	567,44	606,74	261	338	360
4	515,73	592,95	535,72	232	315	302
7	190,98	575,71	489,53	2	319	284
14	0	495,04		0	245	
28	0	441,26	434,37	0	160	195

Se asignó un valor de 0 en la Tabla 2 a las películas que no se podían separar del sustrato de Mylar sin disgregación.

Como puede observarse en la Tabla 2, el poliuretano basado en poliéster estabilizado con nano-CaCO₃ de esta invención (Ejemplo 2) exhibió una resistencia a la hidrólisis que no sólo era mucho mejor que la del poliuretano basado en poliéster idéntico no estabilizado sino también esencialmente tan buena como la exhibida por su contraparte de poliuretano basado en policarbonato. Esto demuestra que la adición de nanopartículas captadoras de protones a un poliuretano basado en poliéster eliminará sustancialmente la susceptibilidad del polímero a degradarse por hidrólisis, con la condición de que las nanopartículas captadoras de protones estén en forma sustancialmente dispersa. Esto a su vez indica que ahora es posible proporcionar el rendimiento previamente alcanzable sólo por los poliuretanos basados en policarbonato mucho más costosos con los poliuretanos basados en poliéster mucho menos costosos de esta invención.

Ejemplo 3 Poliuretano basado en poliéster blando con 5% en peso de nano-CaCO₃

Etapa del prepolímero

Se formó un poliéster polioliol terminado en hidroxilo que tenía un peso molecular medio en número de 2000 a 3000, haciendo reaccionar un alcanodiol, un ácido dicarboxílico alifático y un ácido dicarboxílico aromático. Este poliéster-polioliol, una pequeña cantidad de un polioliol de bajo peso molecular trifuncional, una pequeña cantidad de un

catalizador y un exceso de H12MDI se hicieron reaccionar a 93-104°C bajo un manto de nitrógeno seco durante aproximadamente 30°C minutos. La mezcla de reacción se enfrió a 91°C, y se añadieron 21 gramos de DMPA, -200 gramos de NMP y una pequeña cantidad de un catalizador a aproximadamente 560 gramos de este sistema. La mezcla de reacción se agitó a 96-99°C durante una hora para producir un prepolímero terminado en NCO. La mezcla se enfrió a 54°C y se añadieron 17 gramos de TEA con agitación vigorosa. La viscosidad del prepolímero se midió a 6.900 cP a aproximadamente 52°C.

Combinación de las nanopartículas de carbonato de calcio captadoras de protones

Aproximadamente 20 minutos después de la adición de TEA, se cargó una porción (300 gramos) del prepolímero mezclando en 200 g de agua que contenía 49 gramos de la dispersión de nano-CaCO₃ del Ejemplo 1 a 16°C, en el transcurso de aproximadamente 5 minutos para formar una dispersión acuosa de partículas de material compuesto formada de nanopartículas y un prepolímero de poliuretano terminado en NCO.

Etapas de extensión

Después de aproximadamente 30 minutos de agitación rigurosa, se añadió hidrazina (5,7 gramos) gota a gota para extender la cadena del prepolímero de poliuretano, produciendo de este modo una dispersión acuosa de partículas de material compuesto de nano-CaCO₃/poliuretano que tenían un contenido total de sólidos del 43,3%, un pH de 7,9 y una Viscosidad Brookfield de 20 cP. El diámetro medio de la distribución del tamaño de partícula fue de 132 nm (medido mediante NICOMP y referido como distribución Gaussiana de intensidad media).

Ejemplo comparativo C Poliuretano basado en poliéster blando sin nano CaCO₃

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que se omitieron las nanopartículas. La dispersión tenía un contenido total de sólidos de 38,5%, un pH de 7,6 y una Viscosidad Brookfield de 10 cP. El diámetro medio de la distribución del tamaño de partícula fue de 112 nm (medido mediante NICOMP y referido como distribución Gaussiana de intensidad media).

Ejemplo Comparativo D Poliuretano basado en poliéster blando con estabilizador de hidrólisis convencional

Se añadió Stabaxol P200 (2 gramos), un estabilizador de hidrólisis de carbodiimida disponible en el mercado, bien conocido, a 100 g de la dispersión acuosa de polímero producida en el Ejemplo Comparativo C mezclando.

Estabilidad de la hidrólisis

Una tira de ensayo de 2,54 cm de los productos poliméricos producidos en el Ejemplo 3 anterior y en los Ejemplos Comparativos C y D, después del curado de la manera descrita anteriormente, se sometieron al mismo protocolo de ensayo de estabilidad hidrolítica descrito anteriormente. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3

Estabilidad hidrolítica de los DPU blandos						
Días de exposición	Tracción, bar			Elongación, %		
	Ej. de Comp. C	Ej. 3	Ej. de Comp. D	Ej. de Comp. C	Ej. 3	Ej. de Comp. D
	DPU Poliéster	DPU Poliéster + nano CaCO ₃	DPU Poliéster + Carbodiimida	DPU Poliéster	DPU Poliéster + nano CaCO ₃	DPU Poliéster + Carbodiimida
0	162,72	158,58	170,30	810	820	900
2	16,68	138,58	42,75	770	640	790
4	0	210,29	0	0	790	0
7		162,72			760	
14		89,01			700	
28		38,13			290	

La Tabla 3 muestra que el material compuesto de nanopartículas de poliuretano basado en poliéster de la invención del Ejemplo 3 exhibía una resistencia a la tracción y una elongación después de los ensayos de hidrólisis que superan con mucho las del poliuretano basado en poliéster no modificado del Ejemplo Comparativo C y el poliuretano basado en poliéster estabilizado convencionalmente del Ejemplo Comparativo D.

Ejemplo 4 Combinaciones del nanocompuesto de poliuretano basado en poliéster de la invención

La dispersión acuosa de nanocompuesto poliuretano basado en poliéster del Ejemplo 4 se combinó con diferentes cantidades de la dispersión acuosa de poliuretano basado en poliéster sin modificar del Ejemplo Comparativo A para producir productos poliméricos que contenían 0,5% en peso, 1,0% en peso y 2,5% en peso de nanopartículas de CaCO_3 sobre una base de peso seco, es decir, en el producto seco final. Las combinaciones de polímeros así obtenidas, después de formarlas en tiras de ensayo de película de polímero secadas y curadas de la misma manera que se ha descrito anteriormente, se sometieron al mismo ensayo de hidrólisis descrito anteriormente. Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Estabilidad Hidrolítica de Nano Compuestos de DPU duros						
Días de exposición	Tracción, bar			Elongación, %		
	Ej. 4A	Ej. 4B	Ej. 4C	Ej. 4A	Ej. 4B	Ej. 4C
	DPU Poliéster + 0,5% nano CaCO_3	DPU Poliéster + 1,0% nano CaCO_3	DPU Poliéster + 2,5% nano CaCO_3	DPU Poliéster + 0,5% nano CaCO_3	DPU Poliéster + 1,0% nano CaCO_3	DPU Poliéster + 2,5% nano CaCO_3
0	555,03	576,40	492,28	275	320	240
2	492,97	542,62	559,16	265	285	330
4	605,36	564,68	603,98	225	270	305
7	175,13	284,06	542,62	3	4	220

La Tabla 4 muestra que la adición de incluso cantidades muy pequeñas de nano CaCO_3 producirá una mejora significativa en la estabilidad hidrolítica de los poliuretanos basados en poliéster. Más específicamente, la Tabla 4 muestra que otra manera más de incorporar una concentración deseada de nanopartículas de captador de protones a un poliuretano basado en poliéster es formar un material compuesto de nanopartícula de poliuretano basado en poliéster de la manera descrita anteriormente que tiene una concentración relativamente más alta de nanopartículas captadoras de protones y a continuación combinar este compuesto con otro polímero para conseguir un material compuesto polimérico producto que tenga una concentración deseada, relativamente menor, de estas nanopartículas. En este ejemplo, el mismo poliuretano basado en poliéster que en el material compuesto de nanopartículas de poliuretano basado en poliéster se combinó con el compuesto y la combinación se realizó mezclando dispersiones acuosas de estos polímeros. También se pueden utilizar otros métodos para preparar estas combinaciones. Por ejemplo, diferentes polímeros, es decir, polímeros que son diferentes del poliuretano basado en poliéster del material compuesto, se pueden combinar con el material compuesto. Alternativamente, se pueden transformar diferentes polímeros en nanocompuestos como se muestra por ejemplo en el documento US 2008/0153975 A1, cuya descripción completa se incorpora a la presente memoria como referencia, y a continuación combinar con poliuretano basado en poliéster. Además, también se pueden utilizar diferentes procedimientos de combinación, por ejemplo, combinación en estado fundido, combinación en disolvente, combinación en seco y similares.

Ejemplo 5 Poliéster-poliuretano duro con CaCO_3 al 5% de Omya

La dispersión acuosa de poliuretano basado en poliéster no modificado del Ejemplo Comparativo A se mezcló con la dispersión de carbonato cálcico XC-6600-34 de Omya para producir material compuesto polimérico que contenía 5% en peso de CaCO_3 en una base en peso seco, es decir, en el producto seco final. El nanocompuesto polimérico así obtenido se sometió al mismo ensayo de hidrólisis descrito anteriormente. Las películas de ensayo eran opacas cuando se prepararon y permanecieron opacas a lo largo de toda la duración del ensayo. Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5

Estabilidad Hidrolítica del DPU Duro con 5% de Omya		
Días de exposición	Tracción, bar	Elongación, %
0	565,37	230
2	544,68	200
4	572,26	170
7	544,68	270

Estabilidad Hidrolítica del DPU Duro con 5% de Omya		
Días de exposición	Tracción, bar	Elongación, %
14	634,32	210
28	544,68	20

Ejemplo 6 Efecto del área superficial específica del carbonato de calcio sobre la estabilidad hidrolítica del poliuretano basado en poliéster blando

- 5 La dispersión acuosa de poliuretano basado en poliéster no modificado del Ejemplo Comparativo C se mezcló con carbonatos de calcio con diferentes áreas superficiales específicas para producir compuestos poliméricos que contenían 5% en peso de CaCO_3 en una base en peso seco. Los materiales compuestos de CaCO_3 -polímero así obtenido se sometieron al ensayo de hidrólisis como se ha descrito anteriormente. Las películas de ensayo eran opacas cuando se prepararon y permanecieron opacas a lo largo de toda la duración del ensayo. Los resultados
- 10 obtenidos se exponen en la siguiente Tabla 6. Se observa un aumento sorprendente en el rendimiento del rendimiento del carbonato de calcio XC-6600-34 con una alta área superficial específica (Ejemplo 6D).

Tabla 6. Efecto del área superficial específica del carbonato de calcio sobre la estabilidad hidrolítica del poliuretano basado en poliéster blando.

Ejemplo	Fuente de CaCO_3	Superficie m^2/g	Tracción final, bar	Elongación a la rotura, %
Ej. 6A	Snowflake White	2,0	18,55	210
Ej. 6B	Ultrapaque	7,5	24,27	299
Ej. 6C	Multiflex-MM	19	24,13	285
Ej. 6D	XC-6600-34	40,8	65,22	524

- 15 Ejemplo 7 Preparación de una dispersión de nanopartículas de carbonato de calcio
- El carbonato de calcio Omya XC-6600-34 se refinó adicionalmente mediante nanomolienda. Se utilizaron los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Peso
Omya XC-6600-34	256
Solsperse 46000	124
Carbosperse K-7058N	14.7
Humectante GRB 2	5
DMAMP 80	0.35
Agua	400
TOTAL	800

- 20 Los ingredientes se mezclaron en un recipiente utilizando la cuchilla Cowles a -800 rpm durante aproximadamente 15 minutos para producir una dispersión uniforme. A continuación, la mezcla se transfirió a través de un filtro de 75 micras en el depósito de refrigeración con camisa conectado al molino Netzsch LabStar equipado con cabezal MicroCer[®], una bomba peristáltica rotativa y un tamiz de 0,025 mm. La cámara estaba fabricada de nitruro de silicio y el rotor de $\varnothing 6,9$ cm estaba fabricado de poliuretano. Se utilizó óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) (Esferas Y TZ) con un diámetro de 0,1 mm. La cámara de molienda se cargó hasta 80% en vol. con esferas Y TZ.

- 30 Con el fin de desairear los conductos y la cámara de molienda y evitar la formación de espuma, el molino se hizo funcionar a 1.000 rpm y una velocidad de la bomba de 75 ml/min durante los primeros 5 minutos. Cuando el sistema estuvo libre de aire, la velocidad del rotor se incrementó a 3.600 rpm (velocidad periférica ~ 13 m/s) y la bomba se ajustó a 125 ml/min. La molienda se llevó a cabo en el modo de recirculación durante 20 minutos a 25 hasta 35°C.

- 35 Se produjo una dispersión acuosa que contenía ~17% en peso de nanopartículas de carbonato cálcico sustancialmente dispersas. El tamaño medio de partícula Z fue de 190 nm con $D_{50} = 212$ nm y $D_{90} = 370$ nm, medido mediante el analizador de tamaño de partícula Malvern. La opacidad de la película de material compuesto de CaCO_3 al 5% en peso con SC 777 se midió a 2,8% y la opacidad apenas fue perceptible a simple vista. En

comparación, el carbonato de calcio Omya XC-6600-34 virgen produjo una película compuesta de CaCO_3 al 5% en peso con SC 777 con opacidad muy visible a simple vista y un valor de 7,5%. La opacidad de la película de poliuretano sin carbonato de calcio se midió a 0,86%.

5 Ejemplo 8. Material compuesto con carbonato cálcico del Ejemplo 7.

La dispersión de carbonato de calcio del Ejemplo 7 se añadió a la DPU del Ejemplo Comparativo C a un nivel de 5% en peso de CaCO_3 seco por polímero seco.

10 El material compuesto se sometió al mismo protocolo de ensayo de estabilidad hidrolítica descrito anteriormente. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 7

Estabilidad hidrolítica de las DPU blandas		
Días de exposición	Tracción, bar	Elongación, %
4	98,59	560
7	103,42	610
14	115,14	670

15 La Tabla 7 muestra que el material compuesto de nanopartículas de poliuretano basado en poliéster de la invención del Ejemplo 8 exhibía una resistencia a la tracción y una elongación después de las pruebas de hidrólisis que superan con mucho las del poliuretano basado en poliéster no modificado del Ejemplo Comparativo C y el poliuretano basado en poliéster estabilizado convencionalmente del Ejemplo Comparativo D (véase la Tabla 3).

20 Ejemplo 9. Preparación de la dispersión de nanopartículas de carbonato de calcio

El refinado de Omya XC-6600-34 se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo 7 con las siguientes diferencias. Se utilizaron los siguientes ingredientes en la carga inicial:

25

Ingrediente	Peso
Omya XC-6600-34	182
Solsperse 46000	94
Carbosperse K-7058N	6
Humectante GRB 2	4
DMAMP 80	0.25
Agua	335
TOTAL	621

La molienda se llevó a cabo durante ~3 horas. A las 2 horas de molienda, la velocidad de la bomba se redujo a 100 ml/min. Se añadieron mezclas de 6 gramos de Carbosperse K-7058N con 6 gramos de agua a los 10, 30, 80 y 150 minutos. Se añadieron 6 gramos adicionales de Solsperse 46000 a los 100 minutos.

30 Se produjo una dispersión acuosa que contenía ~14% en peso. nanopartículas de carbonato cálcico sustancialmente dispersas. El tamaño medio de partícula Z fue de 100 nm con $D_{50} = 117$ nm y $D_{90} = 241$ nm medido con el analizador de tamaño de partícula Malvern. La película compuesta de CaCO_3 al 5% en peso con SC 777 era prácticamente transparente y la opacidad se midió a 0,88%. Como comparación, la opacidad de la película de poliuretano sin carbonato de calcio se midió a 0,86%.

35

Ejemplo 10. Preparación de la Dispersión de Nanopartículas de Carbonato de Calcio

El refinado de Omya XC-6600-34 se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo 7 con las siguientes diferencias. Se utilizaron los siguientes ingredientes en la carga inicial:

40

Ingrediente	Peso
Omya XC-6600-34	193
Solsperse 46000	93
Humectante GRB 2	4
DMAMP 80	0.25
Agua	292
TOTAL	583

El molido se llevó a cabo durante ~1 hora 40 minutos a una velocidad de la bomba de 90 ml/min. En los primeros 40 minutos, la velocidad del rotor se aumentó gradualmente de 2.000 a 3.600 rpm. Después de 1 hora, se añadieron 7 gramos de DeCAL 2042 y 10 gramos de agua de DM. Al final de la molienda, se añadieron 20 gramos adicionales de DeCAL 2042 y 10 gramos de agua.

Se produjo una dispersión acuosa que contenía ~16% en peso de nanopartículas de carbonato cálcico sustancialmente dispersas. El tamaño medio de partícula Z fue de 126 nm con $D_{50} = 139$ nm y $D_{90} = 227$ nm medido con el analizador de tamaño de partícula Malvern. La foto MET del nanocompuesto al 5% en peso con Sancure 825 se muestra en la Figura 3.

REIVINDICACIONES

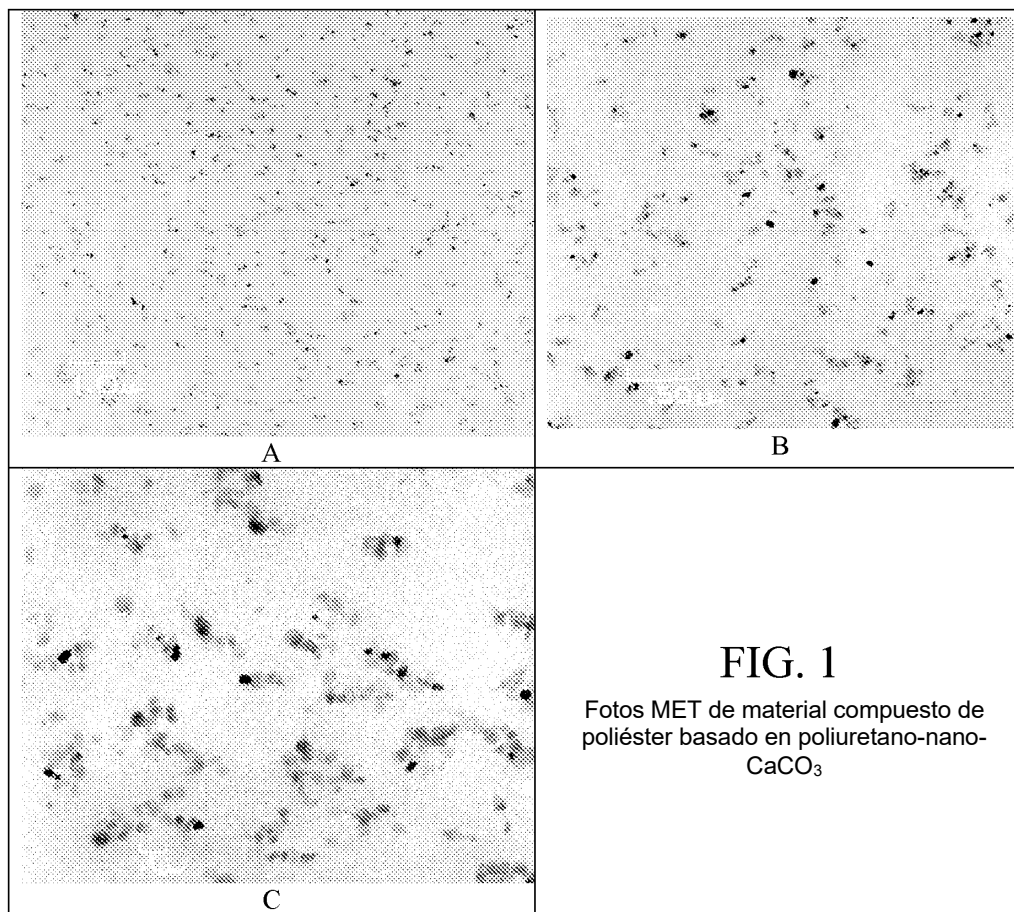
1. Un nanocompuesto poliuretano basado en poliéster hidrolíticamente estable que comprende un polímero sólido de poliuretano basado en poliéster que contiene nanopartículas captadoras de protones, **caracterizado porque** las nanopartículas captadoras de protones se seleccionan entre CaCO_3 , MgCO_3 y SrCO_3 y tienen un área superficial BET de nitrógeno de más de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ en una forma sustancialmente dispersa.
2. El nanocompuesto poliuretano basado en poliéster de la reivindicación 1, en donde las nanopartículas captadoras de protones son carbonato de calcio.
3. El nanocompuesto de poliuretano basado en poliéster de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tamaño de partícula de las nanopartículas captadoras de protones es lo suficientemente pequeño para que el poliuretano basado en poliéster sólido sea esencialmente transparente.
4. Una dispersión acuosa de un nanocompuesto de poliuretano hidrolíticamente estable, comprendiendo la dispersión acuosa agua y el nanocompuesto poliuretano basado en poliéster de la reivindicación 1.
5. La dispersión acuosa de la reivindicación 4, en la que las nanopartículas captadoras de protones son carbonato de calcio.
6. La dispersión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, en donde que las nanopartículas captadoras de protones se forman mediante exfoliación y/o molienda.
7. La dispersión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde el tamaño de partícula de las nanopartículas captadoras de protones es suficientemente pequeño para que cuando la dispersión acuosa se seque en un poliuretano basado en poliéster sólido éste es esencialmente transparente a la luz visible.
8. La dispersión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en donde el poliuretano basado en poliéster es el producto de reacción de un poliisocianato, un compuesto multifuncional reactivo con isocianato que contiene éster y un compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua.
9. Un procedimiento para preparar la dispersión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en donde las nanopartículas transportadoras de protones ya en forma sustancialmente dispersa se combinan con al menos uno de (a) el prepolímero utilizado para formar el polímero de poliuretano basado en poliéster antes de que éste prepolímero se combine con agua para formar una dispersión acuosa, (b) este prepolímero después de que se combine con agua formando una dispersión acuosa de prepolímero, (c) uno o más ingredientes que forman este prepolímero, (d) una dispersión acuosa del polímero de poliuretano basado en poliéster formado por extensión de cadena de este prepolímero, (e) el poliuretano basado en poliéster a medida que se dispersa en agua y (f) combinaciones de los mismos.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde las nanopartículas captadoras de protones ya en forma sustancialmente dispersa se combinan con los ingredientes que forman el prepolímero.
11. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde las nanopartículas captadoras de protones ya en forma sustancialmente dispersa se combinan con el propio prepolímero después de formarse, pero antes de combinarse con el agua que forma la dispersión acuosa.
12. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde las nanopartículas captadoras de protones ya en forma sustancialmente dispersa se combinan con el prepolímero (a) después de combinarse con el agua que forma la dispersión acuosa de prepolímero pero antes de la extensión de la cadena o (b) durante el tiempo en que el prepolímero se está dispersando en agua.
13. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde las nanopartículas captadoras de protones ya en forma sustancialmente dispersa se combinan con el prepolímero después de combinarse con el agua que forma la dispersión acuosa de prepolímero y la cadena extendida.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde las nanopartículas captadoras de protones, ya en forma sustancialmente dispersa, se preparan mediante tecnología de sobrealcalinización en la que un gas ácido se combina con una base metálica para formar un aditivo lubricante muy alcalino soluble o dispersable en un medio orgánico.
15. Un procedimiento para preparar la dispersión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en donde se tritura un material preliminar que comprende el captador de protones en forma de partículas y/o aglomerados que tienen un tamaño de partícula mayor que dichas nanopartículas en presencia de al menos uno de (a) el prepolímero

utilizado para formar el polímero de poliuretano basado en poliéster antes de que este prepolímero se combine con agua para formar una dispersión acuosa, (b) este prepolímero después de combinarlo con agua para formar una dispersión acuosa de prepolímero, (c) uno o Más ingredientes que forman este prepolímero o nanocompuesto de poliuretano, y (d) combinaciones de los mismos.

5 16. El nanocompuesto de poliuretano basado en poliéster de la reivindicación 1 o la dispersión acuosa del nanocompuesto de poliuretano hidrolíticamente estable de la reivindicación 4, en donde dichas nanopartículas captadoras de protones están **caracterizadas por** una superficie BET de nitrógeno de al menos 30 m²/g.

10 17. El nanocompuesto de poliuretano basado en poliéster de la reivindicación 1 o la dispersión acuosa del nanocompuesto de poliuretano hidrolíticamente estable de la reivindicación 4, en donde dichas nanopartículas captadoras de protones están **caracterizadas por** un tamaño de cristalito primario D50 inferior a 100 nanómetros, o en donde dichas nanopartículas captadoras de protones están **caracterizadas por** un tamaño de cristalito primario D90 inferior a 100 nanómetros.

15



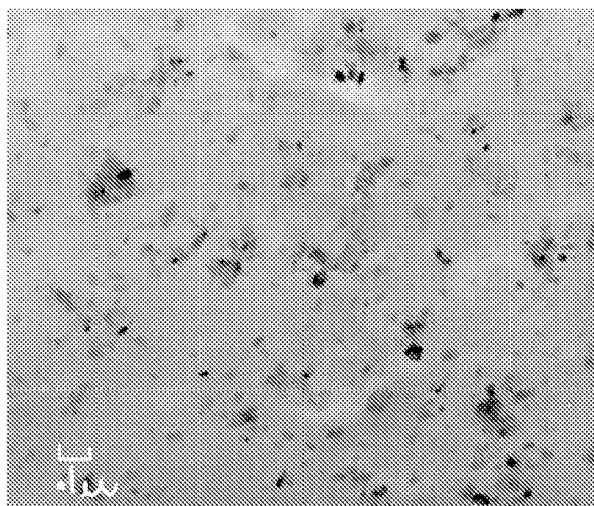
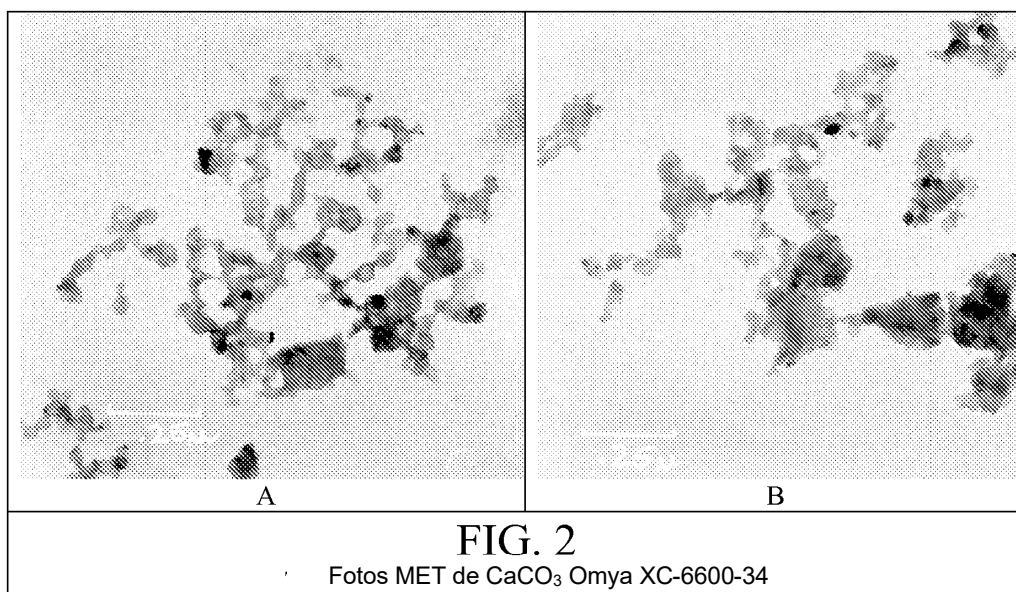


FIG. 3
Foto MET de material compuesto de nano-CaCO₃ al 5% en peso (del Ejemplo 10) con Sancure