



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 242**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
A61L 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02731897 .1**
86 Fecha de presentación : **21.05.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1401904**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54 Título: **Composición de hidrogel de poliuretano transparente, método para obtener una composición de hidrogel de poliuretano transparente y aplicación de tipo ambientador.**

30 Prioridad: **21.05.2001 US 292545 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Christenson, Christopher, P.;**
Wrobel, Stan;
Sharma, Deepak, K.;
Storer, Joey, W. y
Sandford, Andrew, F.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 305 242 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).

ES 2 305 242 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de hidrogel de poliuretano transparente, método para obtener una composición de hidrogel de poliuretano transparente y aplicación de tipo ambientador.

La invención se dirige a una composición de hidrogel de poliuretano transparente y a un método para obtener una composición de hidrogel de poliuretano transparente. Más particularmente, la invención se dirige a una composición de hidrogel de poliuretano transparente preparada a partir de un prepolímero en una cantidad de no más de aproximadamente 5 por ciento en peso y un reticulante soluble en agua. Una composición de hidrogel de poliuretano transparente de la invención es particularmente útil para aplicaciones que contienen composiciones de fragancia, particularmente, aplicaciones de tipo ambientador.

Se crea un gel de poliuretano a partir de una red de poliuretano y un disolvente. La red de poliuretano envuelve el disolvente y puede evitar que el disolvente fluya hacia fuera de la red. Las propiedades de un gel de poliuretano dependen en gran parte de la estructura de la red de poliuretano que constituye el gel y de la interacción de la red y el disolvente. La red de poliuretano depende de la estructura de reticulación de la red, que depende de, por ejemplo, la cantidad y el tipo de reactantes usados para formar la red y de su capacidad para reaccionar casi hasta su agotamiento. La red de poliuretano puede ser importante para determinar la resistencia de gel y también puede ser importante para la difusión de moléculas a través del tortuoso camino en el gel.

Para algunas aplicaciones, una característica deseable de un gel de poliuretano es la transparencia. La transparencia se determina por la red de poliuretano en combinación con el disolvente así como con los reactantes residuales. Así, algunos reactantes que pueden proporcionar una red de poliuretano deseable pueden no ser capaces de proporcionar transparencia, y algunos reactantes que pueden proporcionar transparencia pueden no ser capaces de proporcionar una red deseable.

Se conocen una variedad de geles de poliuretano, y algunos de estos geles son transparentes. Los geles de poliuretano transparentes conocidos no son nada deseables ya que generalmente requieren grandes cantidades de polímero, p. ej., más de 5 por ciento en peso e incluso más de 20 por ciento en peso en algunas aplicaciones. El uso de cantidades tan grandes de polímero puede ser costoso y puede anular o reducir la transparencia. Estos geles también se preparan típicamente en un disolvente orgánico, que se puede separar, al menos parcialmente, en una etapa de lavado tras formarse el gel. Esta etapa de lavado puede ser lenta y costosa en aplicaciones de fabricación de alto volumen.

Los intentos por reducir la cantidad de polímero en formulaciones conocidas hasta no más de 5 por ciento en peso, puede afectar negativamente a la formación del gel. Y los intentos para modificar formulaciones conocidas alterando los reactantes tal que menos de 5 por ciento en peso de polímero puede formar un gel deseable puede afectar negativamente a la transparencia del gel.

Así, sería deseable preparar un gel de poliuretano usando una cantidad reducida de polímero comparado con formulaciones conocidas, mientras se obtenga un gel transparente y propiedades físicas deseables. También sería deseable preparar un gel de poliuretano en ausencia sustancial de disolvente orgánico volátil, mientras se mantenga la transparencia del gel.

El documento US-A-4517326 describe geles de elastómero de poliuretano rellenos con gotas discretas de líquidos acuosos. El documento EP-A-0425422 describe un apósito flexible de poliuretano que contiene una sustancia de tipo hidrogel.

Según la invención, una composición de hidrogel de poliuretano transparente incluye un producto de reacción de un prepolímero y un reticulante soluble en agua, en agua y en ausencia sustancial de disolvente orgánico. Generalmente se prepara una composición de la invención mezclando al menos un prepolímero y al menos un reticulante en disolvente acuoso y en ausencia sustancial de disolvente orgánico. El reticulante se selecciona entre poliaminas, polioles rematados en los extremos con amina, polioles y azúcares de óxido de etileno rematados en los extremos con amina.

Un prepolímero incluye al menos un poliol soluble en agua y al menos un isocianato.

Un reticulante soluble en agua tiene generalmente una funcionalidad de al menos 2 y se selecciona en una razón de sitios de isocianato a reticulante (es decir, moles de NCO x funcionalidad/moles de reticulante x funcionalidad) de al menos aproximadamente 1,4 y no mayor que aproximadamente 2,7.

En una realización, un reticulante soluble en agua incluye una poliamina que tiene una densidad de carga de al menos 0,8 meq de carga por gramo de reticulante.

En otra realización, un reticulante soluble en agua incluye polietilenimina, que tiene una densidad de carga de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 25 meq de carga por gramo de reticulante.

En otra realización, un reticulante soluble en agua incluye al menos uno de un polietilenglicol rematado en los extremos de 3 ramas y polioxi-etilenbis(amina).

ES 2 305 242 T3

En otra realización más, un reticulante soluble en agua tiene una funcionalidad eficaz para proporcionar una velocidad de reacción con dicho prepolímero que es al menos 10 veces más rápida que la velocidad de reacción del agua con dicho prepolímero.

5 En otra realización más, se selecciona un reticulante soluble en agua para que sea eficaz para reaccionar con, y solubilizar, el isocianato residual al menos simultáneamente con la reacción entre el prepolímero y el reticulante.

En otra realización más, se elige un reticulante que sea un poli(óxido de etileno) rematado en los extremos con amina o poli(óxido de alquileno).

10

Se puede preparar una composición de la invención mezclando en agua un prepolímero en una cantidad de 5 por ciento en peso y un reticulante soluble en agua y en ausencia sustancial de disolvente orgánico.

15

Una composición de la invención tiene propiedades físicas del gel deseables, particularmente un peso molecular promedio en número entre reticulaciones eficaz. En una realización, la composición tiene un peso molecular promedio en número entre reticulaciones, de al menos aproximadamente 2.000 y no mayor que aproximadamente 10.000.

20

En otra realización, una composición tiene un módulo de tracción de al menos aproximadamente 800 kPa y no mayor que aproximadamente 4000 kPa a 25°C.

Se puede incluir una composición de la invención en una composición que contiene fragancia. Una composición que contiene fragancia, adecuada, es una composición de tipo ambientador. Una composición de tipo ambientador incluye prepolímero, una composición de fragancia y un reticulante soluble en agua.

25

Un método para obtener una composición de la invención incluye mezclar al menos un prepolímero y al menos un reticulante soluble en agua en disolvente acuoso y en ausencia sustancial de disolvente orgánico, para formar una mezcla de hidrogel de poliuretano y polimerizar la mezcla. La composición se polimeriza sustancialmente, es transparente y tiene un peso molecular promedio en número eficaz.

30

Las figuras 1 y 2 muestran el porcentaje de transmitancia de una composición de la invención y una composición comparativa sobre el intervalo visible de 400 nm a 800 nm. La figura 1 representa composiciones que tienen 2,7 por ciento en peso de prepolímero y la figura 2 representa composiciones que tienen 5 por ciento en peso de prepolímero.

35

La figura 3 muestra el porcentaje de transmitancia de una composición de la invención y una composición comparativa sobre el intervalo visible de 400 nm a 800 nm. La composición de la invención se preparó con 3 por ciento en peso de prepolímero, y la composición comparativa se preparó con 7 por ciento en peso de prepolímero.

40

La invención se dirige a una composición de hidrogel de poliuretano transparente y a un método para obtener una composición de hidrogel de poliuretano transparente. Se prepara una composición de hidrogel de poliuretano transparente de acuerdo con la invención a partir de un prepolímero y un reticulante soluble en agua, en un disolvente acuoso y en ausencia sustancial de disolvente orgánico.

45

El prepolímero se encuentra presente en una cantidad eficaz para proporcionar un hidrogel de poliuretano con propiedades físicas del gel deseables y con transparencia. Generalmente, el prepolímero se encuentra presente en una cantidad de no más de aproximadamente 5 por ciento en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 4,5 por ciento en peso, y preferiblemente no más de aproximadamente 4 por ciento en peso. Pero el prepolímero se encuentra presente generalmente en una cantidad de al menos aproximadamente 1 por ciento en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 1,5 por ciento en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 1,7 por ciento en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 2 por ciento en peso. En una realización, el prepolímero se encuentra presente en una cantidad de entre aproximadamente 2,5 por ciento en peso y aproximadamente 3,5 por ciento en peso.

50

Una composición de hidrogel de poliuretano transparente de la invención es útil para aplicaciones que contienen composiciones de fragancia, particularmente, aplicaciones de tipo ambientador.

55

El término “polimerizado” o “polimerización” quiere decir que la composición está en forma de gel y no fluye bajo su propio peso. Esta transformación de componentes líquidos a polímero produce generalmente un aumento de masa molar, formación de redes, separación de fases o una combinación de estos. Cuando la composición no fluye sustancialmente cuando se inclina el sustrato, se considera que la composición ha polimerizado sustancialmente. Generalmente, el gel se polimeriza eficazmente si un recipiente de 100 ml que incluye una composición de hidrogel de poliuretano se puede invertir 180° y la composición no fluye hacia fuera del recipiente (es decir, presenta un límite elástico finito).

60

Una ventaja de la composición de la invención es que es transparente. Según la invención, el término “transparente” significa que una composición de hidrogel de poliuretano de la invención es ópticamente transparente. Esto significa que una composición de hidrogel de poliuretano transparente transmite generalmente luz, similar a como el agua transmite luz a la misma longitud de onda. La transmitancia de la luz se puede determinar por la ley de Beer-Lambert

65

ES 2 305 242 T3

$[\ln(\frac{I_0}{I}) = -\epsilon CL]$, donde ϵ es la absorptividad molar específica, I es la intensidad de la luz transmitida, I_0 es la intensidad de la luz incidente, y L es la longitud de la celda, y C es la concentración de un componente que absorbe luz.

5 Generalmente, el término “transparente” significa que una composición de hidrogel de poliuretano de la invención transmite al menos aproximadamente 40 por ciento, preferiblemente al menos aproximadamente 45 por ciento, y más preferiblemente al menos aproximadamente 50 por ciento de luz a 600 nanómetros (nm) a través de una cubeta de cuarzo que tiene una longitud de paso de celda de aproximadamente 4 cm. Un experto en la técnica sabe que la transmitancia varía con la longitud de onda y la longitud de paso y que 600 nm representa el medio del espectro visible,
10 que abarca entre 400 nm y 800 nm. Un experto en la técnica también sabrá que el porcentaje de transmitancia puede venir afectado por la adición de un colorante a una composición de la invención. La transparencia se debe determinar antes de añadir un colorante o eligiendo una longitud de onda de la luz que transmitiese luz sin interferencia sustancial del colorante.

15 En una realización, una composición de la invención de hidrogel de poliuretano transparente transmite al menos aproximadamente 1,5 veces, preferiblemente al menos aproximadamente 2 veces, más preferiblemente al menos aproximadamente 3 veces, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 4 veces más luz a 600 nm a través de una cubeta de cuarzo que tiene una longitud de paso de la celda de aproximadamente 4 cm, que una composición de gel preparada a partir de un reticulante (p.ej., agua, etilendiamina, dietilendiamina, y trietilendiamina) distinto a un
20 reticulante soluble en agua según la invención. Tal comparación usa las mismas condiciones de ensayo -p.ej., tiempo, longitud de onda, espesor de la celda y temperatura- para cada muestra.

El porcentaje de transmisión se puede determinar dentro de al menos aproximadamente 36 horas desde la preparación de una composición, preferiblemente dentro de al menos aproximadamente 24 horas desde la preparación de una composición, y más preferiblemente dentro de al menos aproximadamente 12 horas desde la preparación de una composición. Se puede usar como testigo agua desionizada a pH aproximadamente 7.

Un hidrogel de poliuretano de la invención tiene propiedades físicas del gel adecuadas para su aplicación para un uso final para el que esté destinado. Estas propiedades físicas se pueden modificar mediante la selección de la cantidad y el tipo de componentes del hidrogel, particularmente isocianato, polioliol y reticulante soluble en agua.

Una de estas propiedades es la densidad de reticulación. La densidad de reticulación afecta a la rigidez, módulo de tracción y resistencia a la compresión de un material. Un experto en la técnica está familiarizado con estas relaciones, pero se describirán brevemente aquí.

35

$$\text{Densidad de reticulación} = \frac{\text{número de reticulaciones}}{\text{masa del polímero}} \quad (1)$$

40 El peso molecular entre reticulaciones de un sistema, M_c , también estará relacionado con la densidad de reticulación de un sistema. M_c está relacionado con la densidad del material mediante la aproximación mostrada en la ecuación (2). Este parámetro está relacionado con el módulo de cizalla del sistema mediante la ecuación (3) y con el módulo de tracción de Young mediante la ecuación (4).

45

$$\rho \approx \frac{NM_c}{N_A} \quad (2)$$

50 donde:

N es el número de cadenas por unidad de volumen

N_A es el número de Avogadro

55

$$G = \rho \frac{RT}{M_c} \quad (3)$$

60

donde:

G es el módulo de cizalla

65

ρ es la densidad de la red seca (≈ 1 g/cc)

R es la constante de los gases

ES 2 305 242 T3

T es la temperatura y

M_c es el peso molecular promedio entre reticulaciones elásticamente eficaces

5 El módulo de tracción de Young, E, viene dado por:

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c} = 3G \quad (4)$$

10

15 Una propiedad física está basada en el peso molecular promedio en número entre reticulaciones (M_c). Un M_c eficaz proporciona soporte a una configuración de gel tridimensional y un gel sustancialmente estable, y el M_c generalmente no es tan grande o tan pequeño como para que una composición de la invención sea no adecuada para su aplicación para un uso final para el que está destinada. Una composición de la invención no es adecuada para su aplicación para un uso final para el que está destinada si, por ejemplo, un aceite de fragancia no puede difundirse fuera de la red de un hidrogel de poliuretano para liberar fragancia.

20 El peso molecular promedio en número entre reticulaciones se puede medir experimentalmente hinchando el gel y midiendo el cambio de la razón volumen-masa del gel. El valor del peso molecular promedio en número entre reticulaciones se puede controlar variando la cantidad y el peso molecular de prepolímero y la cantidad y peso molecular de reticulante soluble en agua. La naturaleza del gel y su topología interna se puede variar, e incluso optimizar, mediante la simulación de la gelificación mediante el uso de técnicas de simulación de gelificación de Monte Carlo. Estas técnicas permiten estimar las características del gel incluyendo medidas tales como la densidad de reticulación de la red así como el peso molecular promedio en número entre reticulaciones.

25 Según las técnicas de simulación, una composición de acuerdo con la invención reivindicada tiene generalmente un M_c de al menos aproximadamente 2.000, preferiblemente al menos aproximadamente 3.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 4.000, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 5.000. Pero el M_c generalmente no es mayor que aproximadamente 8.000, preferiblemente no mayor que aproximadamente 7.000, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 6.000.

30 Estos valores de M_c se pueden relacionar con observables experimentales-el módulo de tracción. Un módulo de tracción eficaz para una composición de la invención es lo suficientemente grande como para proporcionar una forma adecuada para una aplicación para un uso final. Para una composición de la invención, puede ser difícil medir el módulo de tracción debido a su bajo valor, pero el módulo de tracción se puede estimar de manera fiable a partir del peso molecular promedio en número entre reticulaciones.

35 Generalmente un hidrogel de poliuretano transparente de la invención tiene un módulo de tracción del al menos aproximadamente 800 kiloPascal (kPa), preferiblemente al menos aproximadamente 1200 kPa, y más preferiblemente al menos aproximadamente 1500 kPa a una temperatura de aproximadamente 25°C. Generalmente, el módulo no es mayor que aproximadamente 4000 kPa, preferiblemente no mayor que aproximadamente 3000 kPa, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 2000 kPa a una temperatura de aproximadamente 25°C.

40 Otra propiedad física para un hidrogel de poliuretano es la resistencia de gel. Una resistencia de gel eficaz es lo suficientemente grande como para soportar una configuración de gel tridimensional y un gel sustancialmente estable, pero no tan grande como para que una composición de la invención se haga inadecuada para su aplicación para un uso final para el que está destinada.

45 La resistencia de gel se puede determinar usando un Analizador de texturas Stevens (disponible en Stevens Company) y un punzón de un gelómetro Bloom de 1,27 cm (disponible en Stevens Company) como se describe en el estándar británico BS 757 (1975). Generalmente un hidrogel de poliuretano tiene una resistencia de gel de al menos aproximadamente 5 gramos, preferiblemente al menos aproximadamente 10 gramos, y más preferiblemente al menos aproximadamente 25 gramos. Pero generalmente, la resistencia de gel no es mayor que aproximadamente 500 gramos, preferiblemente no mayor que aproximadamente 150 gramos, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 300 gramos.

50 La expresión “propiedades físicas deseables” significa valores deseables para el peso molecular promedio en número entre reticulación, módulo de tracción o resistencia de gel como se ha descrito anteriormente.

55 También de acuerdo con la invención, el término “poliuretano” se puede referir a poliuretano, poliurea o una mezcla de poliurea y poliuretano. Un material de poliuretano se puede obtener mediante una reacción de un polioliol con un isocianato. Un material de poliurea se puede obtener mediante reacción de una amina con un isocianato. Un material de poliuretano o un material de poliurea puede contener funcionalidad tanto urea como uretano, dependiendo de los componentes incluidos en una composición. Preferiblemente, una composición de la invención es una mezcla de material de poliuretano y material de poliurea, que se conoce generalmente como un poliureauretano. Para los fines de esta memoria descriptiva, no se hará más distinción entre poliuretano y poliurea.

60

ES 2 305 242 T3

Se prepara una composición de la invención en un disolvente acuoso y en ausencia sustancial de un disolvente orgánico. Las expresiones “sustancialmente exento de disolvente orgánico” y “ausencia sustancial de disolvente orgánico” significa una cantidad de disolvente orgánico insuficiente para dispersar componentes del hidrogel para inducir transparencia en una composición de hidrogel de poliuretano de la invención.

Generalmente, la cantidad de disolvente orgánico no es más de aproximadamente 3 por ciento en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 2 por ciento en peso, más preferiblemente no más de aproximadamente 1 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente no más de aproximadamente 0,5 por ciento en peso. Aún más preferiblemente, la cantidad de disolvente orgánico no es más de aproximadamente 0,1 por ciento en peso. Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dioxano, diclorometano, acetona y metil-etil-cetona. La expresión “por ciento en peso” se basa en el peso total de los componentes del hidrogel que se usan para preparar una composición de hidrogel de poliuretano transparente de la invención. El balance de todas las formulaciones es disolvente acuoso.

La expresión “disolvente acuoso” significa cualquier disolución con base acuosa adecuada para dispersar componentes del hidrogel tales como agua estéril, disolución salina y tampón.

La expresión “componente(s) del hidrogel” incluye cualquier componente usado para preparar una composición de hidrogel de poliuretano de la invención, tal como isocianato, polioliol, agua, reticulante soluble en agua y aditivos, por ejemplo, un aceite de fragancia, un tensioactivo, un antioxidante, un anticongelante, un agente amargante y otros aditivos que pueden, por ejemplo, controlar la liberación de fragancia.

El término “composición” o “composición de hidrogel de poliuretano” será entendido por un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva. Para formar una formulación con base de gel, los componentes del hidrogel se mezclan conjuntamente. Inicialmente, muchos de los componentes se dispersarán en disolución, pero cuando los componentes comiencen a reaccionar hasta la finalización (es decir, polimerizan), se formará una red de gel que tiene moléculas de disolvente dispersadas por toda la red. Así, una “composición” de la invención incluye una composición polimerizada (es decir, el producto de reacción de los componentes del hidrogel cuando se forma la red de gel), pero la “composición” también incluye una mezcla de reacción cuando se introducen inicialmente los componentes del hidrogel y antes de formarse sustancialmente una red. La expresión “hidrogel de poliuretano” se puede usar para referirse específicamente a una composición que está polimerizada.

Una composición de la invención es particularmente útil para aplicaciones de tipo ambientador.

Composición de hidrogel de poliuretano

Se prepara una composición de hidrogel de poliuretano de la invención mezclando un prepolímero con un reticulante soluble en agua, en un disolvente acuoso y en ausencia sustancial de disolvente orgánico. Una composición de la invención generalmente incluye un producto de reacción de al menos un isocianato, al menos un polioliol y al menos un reticulante soluble en agua en disolvente acuoso.

Estos componentes se eligen tal que al preparar un hidrogel de poliuretano de la invención, el hidrogel de poliuretano es transparente y tiene propiedades físicas deseables para la aplicación para el uso final al que está destinado.

Una composición de la invención también puede incluir aditivos que se sabe que son útiles en las composiciones de hidrogel de poliuretano para aplicaciones para el uso final para el que están destinadas.

Prepolímero

Una composición de hidrogel de poliuretano de la invención incluye un prepolímero. Se puede usar cualquier prepolímero adecuado para preparar una composición de hidrogel de poliuretano transparente.

Una cantidad eficaz del prepolímero es generalmente suficientemente grande para dar como resultado una configuración de gel tridimensional, pero no tan grande como para que el hidrogel de poliuretano resultante no sea transparente según la invención.

Generalmente, el prepolímero se encuentra presente en una cantidad de no más de aproximadamente 5 por ciento en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 4,5 por ciento en peso, y preferiblemente no más de aproximadamente 4 por ciento en peso. Pero generalmente, el prepolímero se encuentra presente en una cantidad de al menos aproximadamente 1 por ciento en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 1,5 por ciento en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 2 por ciento en peso.

En una realización, el prepolímero se encuentra presente en una cantidad de entre aproximadamente 2,5 por ciento en peso y aproximadamente 3,5 por ciento en peso. En otra realización, el prepolímero se encuentra presente en una cantidad de aproximadamente 3 por ciento en peso.

Un prepolímero adecuado para usar con la invención incluye generalmente un producto de reacción de al menos un polioliol soluble en agua y al menos un isocianato. Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva

ES 2 305 242 T3

entenderá que serían deseables los isocianatos y los polioles que fomentan la solubilidad en agua del prepolímero y que no afecten de manera negativa sustancialmente a la transparencia de la composición.

5 El término "poliol" se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos funcionales reactivos con isocianato, por molécula. Estos grupos funcionales incluyen grupos hidroxilo (-OH), sulfhidrilo (-SH), carboxilo (-COOH), y amino (-NHR, siendo R hidrógeno, un resto alquilo de C₁ a C₁₀, o epoxi). El grupo funcional es preferiblemente -OH. El término "poliol" incluye diol.

10 Un poliol soluble en agua adecuado para usar en la invención incluye polioxialquilen-polioles o polioles obtenidos a partir de unidades monoméricas de óxido de etileno. Para polioles obtenidos a partir de unidades monoméricas de óxido de etileno, al menos 50 por ciento en peso, preferiblemente al menos 60 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 70 por ciento en peso, y aún más preferiblemente al menos 90 por ciento en peso de las unidades deberían ser óxido de etileno. Incluso, se pueden usar polioles que contienen un 100 por ciento en peso de óxido de etileno. Estos polioles pueden incluir hasta aproximadamente 25 por ciento en peso de unidades monoméricas de óxido de propileno.

15 El poliol soluble en agua tiene generalmente un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 2.000, preferiblemente al menos aproximadamente 5.000, y más preferiblemente al menos aproximadamente 7.000 g/mol. Pero el peso molecular generalmente no es mayor que aproximadamente 30.000, preferiblemente no mayor que aproximadamente 20.000, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 15.000 y aún más preferiblemente no mayor que aproximadamente 10.000 g/mol. En una realización, el poliol soluble en agua tiene un peso molecular de aproximadamente 7.500 g/mol.

20 Los polioles adecuados incluyen dioles tales como un polietilenglicol de peso molecular elevado de fórmula H (OCH₂CH₂)_xOH donde x es un valor promedio tal que el glicol tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 500, preferiblemente al menos aproximadamente 1.000, y más preferiblemente al menos aproximadamente 2.000 g/mol. Pero el peso molecular promedio del glicol generalmente no es mayor que aproximadamente 30.000, preferiblemente no mayor que aproximadamente 20.000, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 15.000 y aún más preferiblemente no mayor que aproximadamente 10.000 g/mol.

30 Preferiblemente, el poliol incluye al menos un triol (es decir, compuesto trihidroxilado) y se sintetiza usando iniciadores tales como glicerol, trimetilolpropano y trietanolamina.

35 También son adecuados otros polioles que tienen más de 3 grupos funcionales, y se pueden sintetizar usando iniciadores tales como sorbitol, eritritol, sacarosa y pentaeritritol. Estos iniciadores se pueden usar para obtener polioxialquilen-polioles así como polioles obtenidos a partir de unidades monoméricas de óxido de etileno.

40 Los polioxialquilen-polioles adecuados incluyen polioles que tienen al menos una unidad repetitiva de oxietileno, oxipropileno u oxibutileno. Los ejemplos incluyen polioxipropileno-glicoles (p.ej., poliol VORANOL P-2000 y poliol VORANOL P-4000, ambas marcas registradas de, y disponibles en, The Dow Chemical Company); polioxipropileno-oxietileno-glicoles (p.ej., tensioactivo DOWFAX DM-30 y poliglicol SYLANOX 25 D-700, ambas marcas registradas de, y disponibles en, The Dow Chemical Company); polioxietileno-trioles (p.ej., lubricante TERRALOX WG-98 y lubricante TERRALOX WG-116, ambas marcas registradas de, y disponibles en, The Dow Chemical Company); polioxipropileno-oxietileno-trioles (p.ej., VORANOL CP 1421, poliol VORANOL CP 3001 y poliol VORANOL CP 6001, todas marcas registradas de, y disponibles en, The Dow Chemical Company); y polioxietileno-hexoles (p.ej., lubricante TERRALOX HP-400, marca registrada de, y disponibles en, The Dow Chemical Company).

50 Los polioles adecuados obtenidos a partir de unidades monoméricas de óxido de etileno incluyen polioles obtenidos a partir de iniciadores que han reaccionado con óxido de etileno.

55 La funcionalidad del poliol es eficaz para facilitar la procesabilidad de un prepolímero de la invención. La funcionalidad no debe ser tan baja como para que una composición de la invención puede tardar una cantidad de tiempo en gelificar no deseada. Pero la funcionalidad no debe ser tan alta como para afectar negativamente al tiempo de gelificación, a la transparencia o a las propiedades físicas del hidrogel de poliuretano.

60 Según la invención, un poliol puede tener una funcionalidad de al menos aproximadamente 2, preferiblemente al menos aproximadamente 3, más preferiblemente al menos aproximadamente 4, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 5. Generalmente, la funcionalidad no es mayor que aproximadamente 10, preferiblemente no mayor que aproximadamente 9, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 8.

En una realización, la funcionalidad es al menos 3. En otra realización, la funcionalidad está entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5.

65 Preferiblemente, el poliol es un copolímero triol de óxido de etileno (74%) y óxido de propileno (25%) de peso molecular 7.000 (p.ej., poliol PLURACOL 1123 y poliol PLURACOL VY, ambos, una marca registrada de, y disponibles en, BASF, Mount Olive, New Jersey).

ES 2 305 242 T3

Un prepolímero según la invención incluye un isocianato. Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva entenderá que la selección del isocianato dependerá de factores tales como la selección del polioliol, el grado de manipulación o conformado usado para preparar la composición de hidrogel de poliuretano y la aplicación para el uso final de la composición.

El isocianato se puede seleccionar de manera ventajosa entre al menos uno de un isocianato orgánico o al menos uno de un poliisocianato multifuncional. Estos incluyen isocianatos alifáticos e isocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos de isocianatos alifáticos e isocianatos cicloalifáticos incluyen diisocianato de hexametileno; diisocianato de trans, trans-1,4-ciclohexilo; diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno; diisocianato de 4,4', 2,2', 2,4'-dicrolohexilmetano; 1,3,5-tricianato-ciclohexano; trímeros de diisocianato de isofoforona; y diisocianato de isofoforona. Preferiblemente, el isocianato es diisocianato de isofoforona.

Aunque se prefiere menos, ya que puede perder color con el tiempo, el isocianato también puede incluir isocianatos aromáticos. Los ejemplos de isocianatos aromáticos incluyen 2,4-diisocianato de tolueno; 2,6-diisocianato de tolueno; mezclas comerciales de 2,4 y 2,6-diisocianatos de tolueno; diisocianato de *m*-fenileno; diisocianato de 3,3'-difetil-4,4'-bifenileno; diisocianato de 4,4'-bifenileno; diisocianato de 4,4'-difetilmetano; diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-bifenileno; -2,4-diisocianato de cumeno; diisocianato de 1,5-naftaleno; diisocianato de *p*-fenileno; diisocianato de 4-metoxi-1,3-fenileno; diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno; diisocianato de 4-bromo-1,3-fenileno; diisocianato de 4-etoxi-1,3-fenileno; diisocianato de 2,4-dimetil-1,3-fenileno; diisocianato de 5,6-dimetil-1,3-fenileno; 2,4-diisocianatodifeniléter; 4,4-diisocianatodifeniléter, diisocianato de bencidina; diisocianato de 4,6-dimetil-1,3-fenileno; diisocianato de 9,10-antraceno; 4,4'-diisocianatodibencilo; 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano; 2,6-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo; 2,4-diisocianatoestilbeno; 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo; diisocianato de 1,4-antraceno; diisocianato de 2,5-fluoreno; diisocianato de 1,8-naftaleno; 2,6-diisocianatobenzofurano; triisocianato de 2,4,6-tolueno; triisocianato de *p,p',p''*-trifenilmetano; y diisocianato de 4,4'-difetilmetano polimérico.

Una composición de la invención incluye generalmente isocianato en una cantidad eficaz para proporcionar un módulo de tracción o peso molecular promedio en número entre reticulaciones deseable. Esta cantidad no debe ser tan alta como para que un prepolímero se haga improcesable o tan bajo como para que el módulo de tracción o el peso molecular promedio en número entre reticulaciones de un hidrogel de poliuretano se vean afectados de manera sustancialmente adversa.

Un prepolímero según la invención incluye generalmente una razón de sitios o grupos (es decir, moles de NCO x funcionalidad/moles de reticulante x funcionalidad) de isocianato a hidroxilo (NCO/OH) de al menos aproximadamente 2, preferiblemente al menos aproximadamente 2,1, y más preferiblemente al menos aproximadamente 2,2. Pero esta razón generalmente no es mayor que aproximadamente 4, preferiblemente no mayor que aproximadamente 3, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 2,5.

Un prepolímero según la invención se dispersa generalmente en disolvente acuoso para formar una disolución de prepolímero acuosa. Una disolución acuosa de prepolímero tiene deseablemente una viscosidad eficaz para procesar una composición según la invención. Esta disolución también puede contener aditivos que facilitan la solubilidad del prepolímero siempre y cuando los aditivos no sean sustancialmente incompatibles con los componentes en una composición de la invención.

Un prepolímero según la invención se puede preparar mediante métodos conocidos en la técnica y se puede obtener comercialmente. Los métodos conocidos para preparar un prepolímero según la invención, generalmente implican mezclar un polioliol con un isocianato y calentar la mezcla a una temperatura eficaz para facilitar la reacción entre el polioliol y el isocianato. Los ejemplos de prepolímeros adecuados para su uso según la invención, así como métodos para obtener tales prepolímeros, se incluyen en la patente de EE.UU n° 5.462.536. Uno de estos prepolímeros es el polímero hidrófilo Hypol G-50 (una marca registrada de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan), que se describe en el ejemplo 1 de esta memoria descriptiva. Un experto en la técnica también apreciará que la edad de un prepolímero (es decir, la cantidad de tiempo que pasa entre la formación inicial del prepolímero y cuando el prepolímero se incorpora en una composición de hidrogel de poliuretano) puede afectar al peso molecular del prepolímero, que a su vez, puede afectar a como un prepolímero particular afecta a una composición de hidrogel de poliuretano de la invención. Un experto en la técnica también apreciará fácilmente que puede ser menos preferible usar un prepolímero inmediatamente después de haberlo preparado (es decir, un prepolímero virgen), y puede ser preferible dejar que el prepolímero aumente adicionalmente su peso molecular antes de incorporarlo a la composición de la invención. Este fenómeno se conoce en el campo de los polímeros, y un experto en la técnica puede determinar fácilmente la edad óptima de un prepolímero sin demasiada experimentación.

Reticulante soluble en agua

Una composición de la invención también incluye un reticulante soluble en agua. Se selecciona un reticulante adecuado para usar en la invención, para proporcionar un tiempo de gelificación deseable para una composición de hidrogel de poliuretano de la invención y para proporcionar una composición transparente.

La expresión "tiempo de gelificación" significa el tiempo que transcurre entre el tiempo en que el prepolímero y un reticulante se mezclan primero en disolvente acuoso y el tiempo en el que la mezcla polimeriza. El tiempo de gelificación puede variar dependiendo de la cantidad y del tipo de los componentes del hidrogel seleccionados,

ES 2 305 242 T3

así como de las condiciones de reacción tales como el pH y la temperatura. El tiempo de gelificación no es crítico para la composición y el método de la invención. Un tiempo de gelificación adecuado dependerá de la aplicación para un uso final. Es decir, el tiempo de gelificación debe ser suficientemente largo como para permitir dispensar la composición, pero no tan largo como para que el proceso para obtener la composición sea prohibitivamente caro o no viable para fines comerciales. Para algunas aplicaciones, el tiempo de gelificación a 25°C generalmente es menor que aproximadamente 5 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 4 minutos, y más preferiblemente menor que aproximadamente 2 minutos.

Se puede seleccionar un reticulante basándose en su funcionalidad y en su solubilidad en agua. Generalmente, un reticulante debe tener una funcionalidad (tanto en número como en tipo) que proporcione una velocidad de reacción con el prepolímero que es al menos 10 veces más rápida que la velocidad de reacción de agua con el prepolímero. Y la funcionalidad proporciona preferiblemente una velocidad de reacción que es al menos 100 veces más rápida, más preferiblemente al menos 1.000 veces más rápida, incluso más preferiblemente al menos 10.000 veces más rápida, y aún más preferiblemente al menos 100.000 veces más rápida que la velocidad de reacción del agua con el prepolímero.

Un reticulante tiene generalmente una funcionalidad de al menos 2, preferiblemente al menos 3, más preferiblemente al menos 4, aún más preferiblemente al menos 5, e incluso más preferiblemente al menos 6. Pero un reticulante tiene generalmente una funcionalidad de más de aproximadamente 40, preferiblemente no más de aproximadamente 30, y más preferiblemente no más de aproximadamente 20. En una realización, un reticulante tiene una funcionalidad de al menos aproximadamente 8 y no más de aproximadamente 16. El término "funcionalidad" es conocido por el experto en la técnica del poliuretano y se refiere generalmente al número de hidrógenos activos por molécula que pueden reaccionar con los grupos de isocianato que no han reaccionado, del prepolímero. La funcionalidad proporciona generalmente aproximadamente 2 o más grupos de hidrógeno activo por molécula. Los grupos de hidrógeno activo pueden ser hidroxilo, mercaptilo o grupos amino.

La razón de sitios o grupos (es decir, moles de NCO x funcionalidad/moles de reticulante x funcionalidad) de isocianato inicial a reticulante generalmente es al menos aproximadamente 1,4, preferiblemente al menos aproximadamente 1,6, y más preferiblemente al menos aproximadamente 1,8. Pero esta razón generalmente no es mayor que aproximadamente 2,7, preferiblemente no mayor que aproximadamente 2,4, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 2,1.

La combinación de funcionalidad y solubilidad en agua de un reticulante se selecciona para proporcionar un hidrogel de poliuretano de la invención con un módulo de tracción o un peso molecular promedio en número entre reticulaciones y transparencia deseables.

Se ha encontrado sorprendentemente que la selección del reticulante es importante para obtener un hidrogel de poliuretano transparente de la invención. Aunque esta invención no está limitada a ninguna teoría particular, se cree que la selección de reticulante según la invención facilita la solubilidad de la red de poliuretano así como sirve para recuperar el isocianato residual. Como resultado, la selección del reticulante facilita el mantenimiento de una fase acuosa y ayuda a evitar la formación de una fase insoluble que puede resultar de una distribución no uniforme de las reticulaciones.

La expresión "isocianato residual" significa la cantidad de isocianato que no reaccionó en la formación del prepolímero. Es decir, "isocianato residual" significa la cantidad de isocianato que permanece aún disponible para reaccionar tras formarse un prepolímero. Se cree que el isocianato residual puede reaccionar con agua y contribuir a la formación de una fase insoluble, afectando así negativamente a la transparencia.

Según la invención, la razón de sitios o grupos (es decir, moles de NCO x funcionalidad/moles de reticulante x funcionalidad) de isocianato residual a funcionalidad inicial del reticulante, no es mayor que aproximadamente 0,8, preferiblemente no mayor que aproximadamente 0,7, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 0,6. En una realización, esta razón se encuentra entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,5. En otra realización, esta razón es aproximadamente 0,47.

Se encuentra presente un reticulante en una cantidad eficaz para formar una red con el prepolímero y para recuperar o solubilizar isocianato residual suficiente para evitar la formación de una fase insoluble, que sustancialmente afecta negativamente a la transparencia. Un reticulante no se debe incluir en una cantidad tan grande como para que afecte negativamente a la formación del gel. La cantidad de reticulante adecuada para usar con la invención dependerá típicamente del tipo de reticulante seleccionado y del prepolímero. Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva entenderá como determinar la cantidad de reticulante adecuada para la invención, tal que tenga lugar la gelificación y el hidrogel de poliuretano resultante tenga resistencia adecuada para su aplicación para un uso final.

En una realización, se solubiliza un reticulante en disolvente acuoso, preferiblemente agua, para formar una disolución de reticulante. Para controlar la reactividad entre un reticulante y un prepolímero, se puede controlar el pH de la disolución de reticulante para fomentar la reacción con el prepolímero. Por ejemplo, el pH de una disolución al 1 por ciento en peso de un reticulante con funcionalidad amina (p. ej., polietilenimina), es generalmente al menos aproximadamente 7, preferiblemente al menos aproximadamente 7,4, y más preferiblemente al menos aproximadamente 7,8. Pero el pH generalmente no es mayor que aproximadamente 9,5, preferiblemente no mayor que aproximadamente 8,6,

ES 2 305 242 T3

y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 8,2. El pH de, por ejemplo, polietilenimina se puede controlar mediante adición de un ácido tal como ácido clorhídrico.

5 En una realización, el pH de una disolución al 1 por ciento en peso de un reticulante con funcionalidad amina es aproximadamente 8. El pH efectivo dependerá del tipo de reticulante usado. Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva se dará cuenta de que cualquier control de pH deseado de la disolución de reticulante será innecesario si se prepara una composición de la invención en un disolvente acuoso que contiene un tampón de pH o algún otro control de pH.

10 Ejemplos de reticulantes adecuados incluyen poliaminas, polioles rematados en los extremos con amina, polioles y azúcares de óxido de etileno rematados en los extremos con amina.

15 Las poliaminas adecuadas para usar en la invención tienen al menos aproximadamente 0,8 miliequivalentes (meq) de carga por gramo de reticulante. Las poliaminas adecuadas pueden tener una densidad de carga mucho mayor que 0,8 meq de carga por gramo.

20 En una realización, una poliamina tiene 1,0 meq de carga por gramo, y en otra realización, una poliamina tiene entre 20 y 25 meq de carga por gramo. Las poliaminas adecuadas tienen generalmente un peso molecular de al menos aproximadamente 140 gramo/mol, preferiblemente al menos aproximadamente 170 gramo/mol, y más preferiblemente al menos aproximadamente 200 gramo/mol. Pero las poliaminas adecuadas tienen generalmente un peso molecular no mayor que aproximadamente 2.000 gramo/mol, preferiblemente no mayor que aproximadamente 1.800 gramo/mol, y más preferiblemente no mayor que 1.500 gramo/mol.

25 En una realización, la poliamina es polietilenimina que tiene un peso molecular entre aproximadamente 600 gramo/mol y aproximadamente 800 gramo/mol. También son útiles en la invención otros pesos moleculares de polietilenimina.

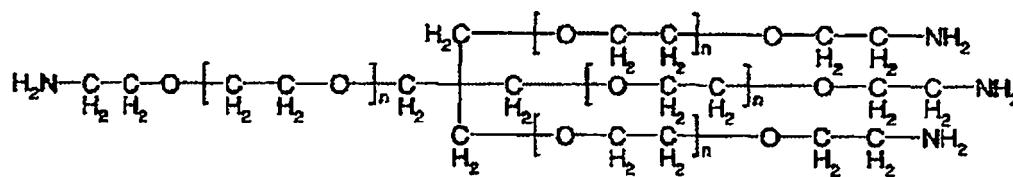
30 Los polioles y polioles rematados en los extremos con amina adecuados para usar en la invención, son solubles en agua. Preferiblemente no están basados en óxido de etileno. Los ejemplos de poliaminas incluyen polietilenimina (p.ej., peso molecular 600, 800 y 1200; p.ej., CAS No. 25987-06-8), poli(vinil amina) y quitosán.

35 Aunque se prefiere menos, otros polioles rematados en los extremos con amina incluyen las aminas de la serie T de JEFFAMINE solubles en agua (p.ej., JEFFAMINE T-403 [CAS 39423-51-3], que es una polioxipropilentriamina que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 440) y la amina JEFFAMINE ED-2003 [CAS 65605-36-9], que es una diamina alifática soluble en agua derivada de un poli(óxido de etileno) rematado con óxido de propileno, con un peso molecular aproximado de 2000 (marca registrada de, y disponible en, Huntsman, Austin, Texas). La funcionalidad de un poli(óxido de alquileno) rematado en los extremos con amina se puede incrementar, iniciando la polimerización con un azúcar (p.ej., ácido poliacrílico, sorbitol, sacarosa, eritritol y pentaeritritol).

40 Los ejemplos de polioles incluyen poliol VORANOL RN-482 (marca registrada de, y disponible en, The Dow Chemical Company) y poliol VORANOL CP-450 (marca registrada de, y disponible en, The Dow Chemical Company).

45 Los reticulantes solubles en agua tales como polietilenglicoles rematados en los extremos con amina con funcionalidad 3-, 4-, 5- y superior, deben tener suficiente peso molecular tal que en la incorporación a un hidrogel de poliuretano, el Mc es al menos aproximadamente 2.000, preferiblemente al menos aproximadamente 3.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 4.000, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 5.000. Pero el Mc no debe ser mayor que aproximadamente 8.000, preferiblemente no mayor que aproximadamente 7.000, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 6.000.

50 Otros ejemplos de reticulantes incluyen óxidos de etileno multifuncionales rematados en los extremos con amina. Un reticulante de este tipo se muestra aquí (I) y es un poli(oxi-1,2-etanodiil, α -hidroxi- ω -(2-aminoetoxi)-, éter con 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (4:1) (9CI) con funcionalidad 4 [CAS 169501-65-9], donde n, que es el grado de polimerización en la siguiente estructura, puede variar por cadena, pero en el extremo corresponde típicamente a un peso molecular final de entre aproximadamente 484 y 1.189 gramo/mol. Típicamente, n puede variar de n = 1 a n = 5.



65

ES 2 305 242 T3

Otros ejemplos de reticulantes de poli(óxido de etileno) rematado en los extremos con amina, que tienen una funcionalidad de 2 a 12 se pueden encontrar en la bibliografía e incluye los números de registro CAS 177986-99-1P; 179189-24-3; 52379-15-4; 244235-34-5; 244235-35-6; 244235-36-7; 244235-38-9; 172355-14-5; 180273-44-3; y 158948-29-9. Los poli(óxidos de alquileno) mono-, di- y multifuncionales, incluyendo poli(óxido de etileno) o polietilenglicol se encuentran disponibles comercialmente en Shearwater Polymers, Inc. (Huntsville, AL; p.ej., Shearwater Corporation número de catálogo 0J2V0L13). Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva puede imaginar fácilmente derivados de estos reticulantes que también serían útiles para la invención y se considera que tales derivados están dentro del alcance de esta invención. Estos tipos de compuestos se han descrito en, por ejemplo, Urrutigoity and Soupe, *Biocatalysis*, 2:145 (1989); Cordes y Kula, *J. Chromat*, 376:375 (1986); y Okada y Urabe, *Meth. Enzymol.*, 136:34 (1987) para usos distintos a los descritos para esta invención, pero se ha encontrado sorprendentemente que son útiles para esta invención.

Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva podrá seleccionar fácilmente el tipo y la cantidad de reticulante soluble en agua útil según la invención.

Aditivos

Una composición de la invención también puede incluir aditivos conocidos y otros componentes conocidos para preparar una composición de hidrogel de poliuretano. Generalmente se puede incluir en una composición de la invención cualquier aditivo que un experto en la técnica sepa que es útil para la preparación de una composición de hidrogel de poliuretano transparente, siempre y cuando el aditivo no sea sustancialmente incompatible con otros componentes en la composición y siempre y cuando el aditivo no afecte de manera negativa sustancialmente a la transparencia de la composición.

Los ejemplos de aditivos incluyen antioxidantes, tensioactivos y anticongelantes.

Los tensioactivos adecuados son eficaces para solubilizar los componentes del hidrogel u otros aditivos e incluyen tensioactivo TRITON X-100, tensioactivo TRITON X-102 (Union Carbide Corporation) y tensioactivo DOWFAX 63N40 (The Dow Chemical Company, Freeport, Texas).

Los anticongelantes adecuados son eficaces para facilitar la estabilidad de congelación de una composición de la invención e incluyen metanol, etanol, etilenglicol y alcohol isopropílico. Si se añade cualquier anticongelante y tal anticongelante se puede considerar un disolvente orgánico, la cantidad debe ser suficientemente pequeña tal que no se introduzca más de una cantidad traza de disolvente orgánico en la composición y por supuesto sustancialmente menor que una cantidad que dispersase los componentes del hidrogel.

El equilibrador de una composición de la invención es agua. La cantidad de agua puede variar dependiendo de la aplicación para el uso final para el que está destinada.

Método

Un método de la invención incluye mezclar un prepolímero y un reticulante soluble en agua en un disolvente acuoso y en ausencia sustancial de disolvente orgánico. Los componentes del hidrogel se mezclan de una manera eficaz para dispersar los componentes del hidrogel en agua. Según la invención, el método se lleva a cabo en ausencia sustancial de disolvente orgánico. Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva entenderá que se pueden usar los métodos de mezclado convencionales para dispersar el prepolímero en agua.

Los aditivos se pueden incluir en una composición de la invención en cualquier momento durante el método. Por ejemplo, se puede dispersar un aditivo con un prepolímero en disolvente acuoso para formar una disolución de prepolímero, que se puede mezclar posteriormente con un reticulante soluble en agua. Como otro ejemplo, se puede dispersar un aditivo con un reticulante soluble en agua para formar una disolución de reticulante, que se puede mezclar posteriormente con un prepolímero para formar una composición de la invención.

Las condiciones se seleccionan generalmente tal que no sean sustancialmente incompatibles con los componentes del hidrogel. Estas condiciones se pueden seleccionar sin excesiva experimentación por un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva. Estas condiciones, por ejemplo, temperatura, pH y mezclado, variarán dependiendo de los componentes del hidrogel seleccionados y de la aplicación para un uso final para el que esté destinada.

También según la invención, la mezcla de reacción se puede depositar sobre un sustrato durante cualquier etapa. Por ejemplo, todos los componentes del hidrogel se pueden mezclar y la mezcla se puede depositar en un recipiente. Alternativamente, el prepolímero se puede depositar en un recipiente y después polimerizarse con reticulante.

La siguiente descripción proporciona un ejemplo de un método de la invención. Para preparar una composición de hidrogel de poliuretano de la invención, se puede dispersar un prepolímero en disolvente acuoso. Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva entenderá que se pueden usar los métodos de mezclado convencionales para dispersar el prepolímero en disolvente acuoso.

ES 2 305 242 T3

Después, se puede añadir una disolución de reticulante al prepolímero, y la mezcla se puede agitar durante un tiempo eficaz para dispersar los componentes del hidrogel en disolución acuosa. De nuevo, el experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva entenderá que se pueden usar los métodos de mezclado convencionales.

5 Después se puede depositar la composición en un recipiente adecuado para una aplicación para un uso final para el que esté destinada.

En una realización, se mezclan 100 ml de una mezcla del prepolímero y reticulante durante aproximadamente 15 segundos usando un agitador mecánico.

10 El tiempo de gelificación para una composición de la invención permite de manera deseable procesar y dispensar eficazmente la composición.

15 En una realización, la disolución de reticulante se añade al prepolímero en un recipiente adecuado para contener una composición de hidrogel de poliuretano de la invención. En esta realización, el tiempo de gelificación puede ser tan rápido como medio segundo a temperatura ambiente (25°C).

20 En otra realización, la disolución de reticulante se añade al prepolímero en un primer recipiente y después se vierte en un segundo recipiente adecuado para contener una composición de hidrogel de poliuretano de la invención. En esta realización, el tiempo de gelificación puede ser tan largo como, por ejemplo, 30 minutos, pero también puede ser mayor.

25 Los recipientes adecuados para contener una composición de tipo ambientador de la invención incluyen cualquier recipiente que no interaccione de manera sustancialmente adversa con la composición de la invención, p. ej, tarros de vidrio, recipientes de plástico y recipientes de cerámica. Preferiblemente, el recipiente aprovecha la transparencia de la composición.

Otros recipientes adecuados dependerán de la aplicación para un uso final.

30 *Aplicación de tipo ambientador*

Una aplicación para una composición de hidrogel de poliuretano transparente de la invención, incluye una aplicación que contiene una composición de fragancia. Las composiciones de fragancia son conocidas por su uso en composiciones de tipo ambientador.

35 Tradicionalmente, se han apreciado las composiciones de tipo ambientador por conferir un aroma agradable al aire para ocultar los olores viciados o desagradables. Los recipientes usados para las composiciones de tipo ambientador han tendido a ser más funcionales en lugar de ser agradables estéticamente. Más recientemente, sin embargo, se han usado las composiciones de tipo ambientador para potenciar la decoración o ambiente de una habitación. Así, es deseable para una composición de tipo ambientador ser agradable estéticamente, para armonizar con, o incluso potenciar, la decoración de una habitación.

40 Una manera de satisfacer esta necesidad es proporcionar una composición de tipo ambientador transparente. Se conocen las composiciones de tipo ambientador transparentes, pero estas composiciones se obtienen típicamente a partir de resinas, por ejemplo, carragenatos, alginatos, pectinas o gelatina. Pero las composiciones de tipo ambientador basadas en resina tienen diversas desventajas.

45 Una desventaja de las composiciones basadas en resina es que el gel se contrae de una manera que no es proporcional a las dimensiones externas. Esta contracción puede afectar a la liberación de fragancia o cesión de fragancia, puede ser visualmente no atractivo, y por lo tanto, no es deseable. Una contracción particularmente no atractiva, tiene lugar cuando las composiciones de fragancia basadas en geles basados en resina se dejan sin cubrir y expuestas al aire.

50 Otra desventaja de las composiciones basadas en resina es que tienen una estabilidad térmica inferior a lo deseable. Estos geles pueden comenzar a fluir a temperaturas tan bajas como 40°C, dependiendo de la naturaleza de la red del gel y de la naturaleza y composición del gel. Esto puede causar problemas con el transporte de geles así como con el uso de geles en climas cálidos. Así, las composiciones de tipo ambientador preparadas a partir de una composición de hidrogel de poliuretano de la invención, pueden ser particularmente ventajosas -no solamente pueden proporcionar mejor contracción y estabilidad térmica, en comparación con los geles basados en resina, sino que la composición de la invención puede proporcionar el carácter transparente atractivo estéticamente y la resistencia de gel deseable.

55 Se puede preparar una composición de tipo ambientador a partir de un hidrogel de poliuretano transparente de la invención, mezclando un prepolímero, una composición de fragancia y un reticulante soluble en agua en disolvente acuoso y en ausencia sustancial de disolvente orgánico.

60 Un prepolímero adecuado para usar en la invención incluye un prepolímero como se ha descrito anteriormente, que se prepara como se ha descrito anteriormente. El prepolímero incluye generalmente un producto de reacción de al menos un polioli soluble en agua y al menos un isocianato.

ES 2 305 242 T3

Una composición de fragancia incluye al menos un aceite de fragancia, pero incluye generalmente un aceite de fragancia, un tensioactivo y agua. Se puede usar cualquier aceite de fragancia adecuado para preparar una composición de tipo ambientador. Generalmente, el aceite de fragancia se selecciona de modo que sea brillante, las notas altas efervescentes se equilibran con su corazón, que también se conoce como su nota media. La presión de vapor de un aceite de fragancia adecuado para usar en una composición de tipo ambientador a 20°C generalmente no excede 0,1 mm Hg. Los ejemplos de aceite de fragancia adecuados para usar en la invención incluyen popurrí de moras (Wessel Fragrance Inc., Anglewood Cliff, New Jersey) y fragancia de uva (Flavor and Fragrance Specialities, Mahwah, New Jersey).

La cantidad de aceite de fragancia no debe ser tan baja como para que el aroma sea demasiado suave, y la cantidad del aceite de fragancia no debe ser tan alta como para que la fabricación del ambientador sea prohibitivamente cara. La cantidad de aceite de fragancia es generalmente al menos aproximadamente 2,5 por ciento en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 3,0 por ciento en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 3,5 por ciento en peso. Pero la cantidad de aceite de fragancia generalmente no es más de aproximadamente 5,0 por ciento en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 4,5 por ciento en peso, y más preferiblemente no más de aproximadamente 4,0 por ciento en peso.

Como el aceite de fragancia generalmente es insoluble en disolventes acuosos, para incorporar un aceite de fragancia en un disolvente acuoso, el aceite de fragancia se puede formular con un tensioactivo. Cualquier tensioactivo adecuado para solubilizar un aceite de fragancia en un disolvente acuoso es adecuado para usarlo en la invención. El tensioactivo se escoge generalmente tal que no afecte sustancialmente de manera adversa a la transparencia de una composición de hidrogel de poliuretano de la invención.

Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen un tensioactivo no iónico tal como alquilfenol etoxilado (p.ej., TRITON X-100 y TRITON X-102, ambos disponibles en Union Carbide Corporation), nonilfenoles y alcoholes etoxilados (p.ej., DOWFAX 63N40 disponible en The Dow Chemical Company, Freeport, Texas).

El tensioactivo se encuentra presente en una cantidad eficaz para solubilizar el aceite de fragancia en un disolvente acuoso. La cantidad de tensioactivo no debe ser tan baja como para que la transparencia del gel se vea afectada sustancialmente de manera adversa, y la cantidad de tensioactivo no debe ser tan alta como para que la fabricación de la composición de tipo ambientador sea prohibitivamente cara. Generalmente, la cantidad de tensioactivo no debe ser más de aproximadamente 15 por ciento en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 12 por ciento en peso, y más preferiblemente no más de aproximadamente 10 por ciento en peso. En una realización, el tensioactivo se encuentra presente en una cantidad entre aproximadamente 7 por ciento en peso y aproximadamente 8 por ciento en peso.

El tipo y la cantidad de tensioactivo depende generalmente del tipo y de la cantidad de aceite de fragancia usado. Así, la selección de tensioactivo y aceite de fragancia generalmente es interdependiente. Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva entenderá como elegir de manera eficaz ambos, tensioactivo y aceite de fragancia.

La composición de fragancia se puede preparar esencialmente valorando aceite de fragancia en un disolvente acuoso con tensioactivo. Es decir, se puede añadir tensioactivo a un disolvente acuoso de aceite de fragancia hasta que la disolución se haga transparente.

Una composición de fragancia también puede incluir uno o más aditivos. Generalmente, cualquier aditivo que un experto en la técnica sepa que es útil para la preparación de una composición de fragancia, se puede incluir en una composición de la invención siempre y cuando el aditivo no sea sustancialmente incompatible con otros componentes en la composición. Los ejemplos de aditivos incluyen anticongelantes, antioxidantes, agentes amargantes y colorantes.

Un aditivo deseable incluye un anticongelante. Los ejemplos de anticongelantes adecuados incluyen metanol, etanol, etilenglicol y alcohol isopropílico. Se puede seleccionar un anticongelante para potenciar la liberación de fragancia y también puede ayudar a la estabilidad de la congelación durante, por ejemplo, el transporte o almacenamiento de una composición de tipo ambientador.

La cantidad de anticongelante no debe ser tan alta como para hacer que la fabricación de la composición de fragancia sea prohibitivamente cara o tan alta como para que el anticongelante disperse el prepolímero. Generalmente, el anticongelante se encuentra presente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,5 por ciento en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 1,0 por ciento en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 1,5 por ciento en peso. Pero generalmente, el anticongelante se encuentra presente en una cantidad no mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso, preferiblemente no mayor que aproximadamente 4,0 por ciento en peso, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente 3,0 por ciento en peso.

Otro aditivo deseable incluye un colorante. Los ejemplos de colorantes adecuados incluyen cualquier colorante con base acuosa tal como colorantes alimentarios y colorante polimérico Reactint (disponible en Milliken Chemical, Spartanburg, South Carolina).

Una composición de hidrogel de poliuretano de la invención es transparente como ya se ha descrito anteriormente. Cuando se añade un colorante a la composición de la invención, la intención es no alterar sustancialmente la trans-

ES 2 305 242 T3

parencia de la composición, pero todos los colorantes absorben necesariamente algo de luz a una longitud de onda particular que corresponde a ese color. Así, una composición de la invención tiene una transparencia como se ha descrito anteriormente, en ausencia de colorante, pero un colorante en la composición puede alterar sustancialmente la transmisión de luz permitiendo especialmente la transmisión de luz en un intervalo estrecho de longitudes de onda.

5 Para preparar un ambientador a partir de una composición de hidrogel de poliuretano transparente de la invención, generalmente se mezcla una composición de fragancia que incluye agua, fragancia y tensioactivo, usando métodos conocidos por el experto en la técnica, hasta que todos los componentes se disuelven. Después, se añade un prepolímero a la composición de fragancia mezclada. El prepolímero y la composición de aceite de fragancia también se pueden
10 mezclar usando métodos conocidos por el experto en la técnica. En una realización, el prepolímero y la composición de fragancia se mezclan usando un mezclador jiffy (disponible en Aldrich, Milwaukee, Wisconsin) durante un tiempo para dispersar los reactantes en el agua. En una realización, los reactantes se mezclan durante aproximadamente 4 minutos.

15 Después se puede añadir a la mezcla de prepolímero y composición de fragancia un reticulante soluble en agua. El reticulante soluble en agua se puede añadir solo en disolvente acuoso (p.ej., en agua). Esta mezcla se agita usando métodos conocidos por el experto en la técnica durante un tiempo eficaz para dispersar los componentes en el agua. En una realización, esta mezcla se hace durante aproximadamente 15 segundos.

20 El tiempo de gelificación para una composición de tipo ambientador permite de manera deseable procesar y dispensar eficazmente la composición.

En una realización, el reticulante soluble en agua se añade a la mezcla de prepolímero y componente de fragancia en un recipiente adecuado para contener una composición de tipo ambientador preparada a partir de una composición
25 de hidrogel de poliuretano transparente de la invención. En esta realización, el tiempo de gelificación puede ser tan rápido como medio segundo a temperatura ambiente (25°C).

En otra realización, el reticulante soluble en agua se añade a la mezcla de prepolímero y componente de fragancia en un primer recipiente, y después se vierte posteriormente en un segundo recipiente adecuado para contener una
30 composición de tipo ambientador, preparada a partir de una composición de hidrogel de poliuretano transparente de la invención, antes de polimerizar la composición. En esta realización, el tiempo de gelificación puede ser tan largo como 30 minutos, pero también puede ser mayor a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión.

Los recipientes adecuados para contener una composición de tipo ambientador de la invención incluyen cualquier
35 recipiente que no interaccione de manera sustancialmente adversa con la composición de la invención, p. ej, tarros de vidrio, recipientes de plástico y recipientes de cerámica. El comportamiento de una composición de tipo ambientador, dependerá de la forma y del diseño del recipiente así como de la cantidad de, y componentes del hidrogel usados en, el hidrogel de poliuretano. Un experto en la técnica que haya leído esta memoria descriptiva podrá seleccionar fácilmente un recipiente deseable en combinación con la selección de los componentes del hidrogel.

40 Una composición de tipo ambientador según la invención también puede tener un objeto de gel suspendido en la composición de tipo ambientador, mientras mantiene la transparencia, textura y estructura del hidrogel de poliuretano transparente del ambientador. El objeto de gel se puede preparar a partir de una variedad de geles conocidos tales como geles basados en resinas y geles curados térmicamente. Pero una realización preferida incluye un objeto de
45 gel preparado a partir de una composición de hidrogel de poliuretano transparente de la invención. El objeto de gel se puede preparar con una variedad de formas tales como fruta, animales, corazones, hojas y estrellas formando los objetos de gel en moldes. Los ejemplos de moldes incluyen moldes para golosinas, moldes para jabones y cubiteras.

Los objetos de gel se pueden sacar de los moldes tras un periodo de tiempo eficaz para que el objeto de gel tenga
50 suficiente estabilidad para soportar el desmoldeo.

El objeto de gel se puede colocar en recipientes adecuados para contener una composición de tipo ambientador obtenida a partir de una composición de hidrogel de poliuretano, tal como un tarro de vidrio, un recipiente de plástico
55 y un recipiente de cerámica, y la mezcla del prepolímero y el reticulante se puede añadir al recipiente que contiene el objeto de gel.

Una ventaja de usar una composición de hidrogel de poliuretano transparente en esta solicitud, es que el hidrogel se procesa a temperatura ambiente y no se conforma térmicamente, lo cual permite que se mantenga la integridad del
60 objeto de gel cuando se añade la composición de hidrogel de poliuretano transparente al recipiente.

Otra ventaja de una composición de hidrogel de poliuretano transparente en esta solicitud es que un objeto de gel obtenido mediante un hidrogel de poliuretano transparente no tiene los problemas de contracción que se encuentran típicamente con los geles con base de resina. Como resultado, el objeto de gel puede mantener su forma dimensional incluso cuando la composición de tipo ambientador comienza a contraerse cuando el agua y el aceite de fragancia se
65 evaporan.

Una composición de tipo ambientador puede incluir otros objetos suspendidos que son ventajosos para la transparencia de la composición tal como purpurina o confetti.

ES 2 305 242 T3

Un objeto de gel puede ser transparente pero no necesita ser transparente. En una realización, un objeto de gel contiene un aditivo de tipo pigmento y es opaco o no llega a ser transparente.

La invención se describirá adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Con estos ejemplos no se pretende limitar la invención sino ilustrar adicionalmente realizaciones de la invención. Cualquier referencia a prepolímero en los ejemplos se refiere al prepolímero del ejemplo 1, a no ser que el ejemplo indique expresamente otra cosa, y cualquier referencia a polietilenimina (PEI) en los ejemplos se refiere a polietilenimina con un peso molecular promedio de aproximadamente 800 como se describe primero en el ejemplo 2, a no ser que el ejemplo indique expresamente otra cosa.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un prepolímero adecuado para usar en la invención

Para preparar un ejemplo de un prepolímero adecuado para usar en la invención, se secó un copolímero de triol de óxido de etileno (75%) y óxido de propileno (25%) de peso molecular 7000 (PLURACOL 1123 disponible en BASF, Mount Olive, New Jersey) ("el polioliol"). Se añadió ácido fosfórico (20 ppm) al polioliol. Después, se mezcló el polioliol (1687,46 g) con 165,0 g de diisocianato de isoforona (IPDI) (disponible en Bayer, Pittsburgh, Pennsylvania) y se calentó a 70°C en presencia de nitrógeno seco. Los niveles de isocianato se determinaron por adición de dibutilamina y retrovaloración con ácido estándar. Se necesitaron catorce días para que la concentración de isocianato alcanzara 0,47 meq/g (0,39 meq/g = teórico) según ASTM No. D5155-96. El prepolímero resultante era líquido a temperatura ambiente (25°C).

Este prepolímero se encuentra disponible en The Dow Chemical Company (polímero hidrófilo HYPOLG-50).

Ejemplo 2

Determinación de la transmitancia de una composición de hidrogel de poliuretano de la invención

Para determinar la transmitancia de una composición de hidrogel de poliuretano de la invención, se preparó una composición de hidrogel de poliuretano con el prepolímero del ejemplo 1, según las siguientes formulaciones. Se comparó una formulación de la invención (formulación de la invención) con dos formulaciones comparativas. La primera formulación comparativa (formulación 1) no contenía un reticulante -solamente agua- y la segunda formulación comparativa (formulación 2) contenía un reticulante, pero no un reticulante como se ha definido para la invención. La tabla 1 muestra las formulaciones usadas para obtener una composición que contiene aproximadamente 5 por ciento en peso de prepolímero, y la tabla 2 muestra las formulaciones usadas para obtener una composición que contiene aproximadamente 3 por ciento en peso de prepolímero.

TABLA 1

Formulaciones para la composición con aproximadamente 5 por ciento en peso de prepolímero

Componente	Formulación 1 (porcentaje en peso)	Formulación 2 (porcentaje en peso)	Formulación de la invención (porcentaje en peso)
Agua	95	94,96	94,8
Prepolímero	5,0	5,0	5,0
Polietilenimina	—	—	0,2
Etilendiamina	—	0,04	—
pH	Neutro	10,0	7,7

ES 2 305 242 T3

TABLA 2

Formulaciones para la composición con aproximadamente 2,7 por ciento en peso de prepolímero

Componente	Formulación 1 (porcentaje en peso)	Formulación 2 (porcentaje en peso)	Formulación de la invención (porcenta je en peso)
Agua	97,3	97,28	97,2
Prepolímero	2,7	2,7	2,7
Poli(etil)enimina	–	–	0,1
Etilendiamina	–	0,02	–
pH	Neutro	11,7	8,5

El prepolímero se preparó como se ha descrito en el ejemplo 1. La poli(etil)enimina tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 800 y se obtuvo en Aldrich, Milwaukee, Wisconsin. La etilendiamina se obtuvo en The Dow Chemical Company, Freeport, Texas.

Para cada formulación, primero se dispersó el prepolímero en agua para formar una disolución de prepolímero. Para la formulación 1, se añadió todo el agua al prepolímero. Para la formulación 2 y la formulación de la invención, se añadió esencialmente todo el agua al prepolímero. El agua y el prepolímero se mezclaron en un vaso de precipitados de 100 ml mediante un agitador mecánico durante aproximadamente 4 minutos.

Para la formulación 2 el reticulante de etilendiamina se añadió a 0,04 y 0,02 por ciento en peso como se muestra en las tablas 1 y 2 respectivamente. Y para la formulación de la invención, se preparó una disolución de reticulante de 1 por ciento en peso, y se añadieron alícuotas al prepolímero para proporcionar el porcentaje en peso de reticulante mostrado en las tablas 1 y 2.

El pH de la disolución de reticulante para la formulación 2 se ajustó a aproximadamente 11,7 (2,7 por ciento en peso de prepolímero) y a aproximadamente 10,0 (5,0 por ciento en peso de prepolímero) por la adición de ácido clorhídrico concentrado. El pH de la disolución de reticulante para la formulación de la invención se ajustó a aproximadamente 8,5 (2,7 por ciento en peso de prepolímero) y a aproximadamente 7,7 (5,0 por ciento en peso de prepolímero) por la adición de ácido clorhídrico concentrado.

Para la formulación 2 y para la formulación de la invención, la disolución de prepolímero y la disolución de reticulante se mezclaron usando un agitador mecánico durante aproximadamente 15 segundos a 200 rpm.

La formulación 1 aún no había polimerizado tras 24 horas. El tiempo de gelificación aproximado para la formulación 2 fue aproximadamente 75 segundos (2,7 por ciento en peso de prepolímero) y aproximadamente 180 segundos (5,0 por ciento en peso de prepolímero). Y el tiempo de gelificación aproximado para la formulación de la invención fue aproximadamente 55 segundos (2,7 por ciento en peso de prepolímero) y aproximadamente 120 segundos (5,0 por ciento en peso de prepolímero).

Se evaluó el porcentaje de transmitancia para cada formulación aproximadamente 24 horas tras mezclarse los componentes del hidrogel. Cada formulación se evaluó usando una cubeta que tenía una longitud de paso de aproximadamente 4 cm.

La formulación 1 (2,7 por ciento en peso de prepolímero) mostró una transmitancia de aproximadamente 0 por ciento a 600 nm en relación al agua desionizada. La formulación 2 (5,0 por ciento en peso de prepolímero) mostró una transmitancia de aproximadamente 0 por ciento a 600 nm en relación al agua desionizada.

Los resultados para la formulación 2 y para la formulación de la invención se muestran en las figuras 1 y 2. Estas figuras muestran el porcentaje de transmitancia de una muestra en el espectro visible de 400 a 800 nanómetros (nm).

La figura 1 muestra el porcentaje de transmitancia de formulaciones obtenidas con 2,7 por ciento en peso de prepolímero. La formulación 2 mostró un porcentaje de transmitancia de 21 por ciento a 600 nm. Y la formulación de la invención mostró un porcentaje de transmitancia de 81 por ciento a 600 nm.

La figura 2 muestra las formulaciones obtenidas con 5 por ciento en peso de prepolímero. La formulación 2 mostró un porcentaje de transmitancia de 21 por ciento a 600 nm. Y la formulación de la invención mostró un porcentaje de transmitancia de 76 por ciento a 600 nm.

ES 2 305 242 T3

Ejemplo 3

Preparación de una composición de tipo ambientador según la invención

5 Para preparar una composición de tipo ambientador según la invención, se preparó primero el prepolímero del ejemplo 1.

10 Después, se preparó una composición de fragancia mezclando 3 g de aceite de fragancia (popurrí de moras disponible en Wessel Fragrance Inc., Anglewood Cliff, New Jersey), 2 g de etanol, 7 g de TRITON X-100 (disponible en Union Carbide Corporation), y 75 g de agua en un vaso de precipitados de 250 ml usando un agitador mecánico hasta que se dispersan todos los componentes. Esto llevó aproximadamente 30 minutos. Después, se añadió el prepolímero (3 g) a esta mezcla y se mezclaron los componentes durante 4 minutos adicionales.

15 Se preparó una disolución de reticulante disolviendo 1 por ciento en peso de polietilenimina en 100 gramos de agua. El pH de la disolución de reticulante se ajustó a aproximadamente 9 añadiendo ácido clorhídrico concentrado. La disolución de reticulante se añadió después a la mezcla que contiene el prepolímero añadiendo 10 g de la disolución al 1% de polietilenimina. Después se mezclaron todos los componentes durante aproximadamente 15 segundos. Tras 60 segundos se observó un incremento considerable de la viscosidad. El tiempo de gelificación fue aproximadamente 80 segundos.

20 La composición de tipo ambientador de este ejemplo incluía 2,5 por ciento en peso de prepolímero, 85,4 por ciento en peso de agua, 7 por ciento en peso de Triton X-100, 3 por ciento en peso de aceite de fragancia, 2 por ciento en peso de etanol y 0,1 por ciento en peso de polietilenimina.

25 Ejemplo 4

Determinación del efecto del pH en una composición de tipo ambientador de la invención

30 Las composiciones de tipo ambientador se prepararon según el procedimiento descrito en el ejemplo 3, excepto que se modificó el pH de la disolución de reticulante. La tabla 3 muestra el pH de la disolución de reticulante, el tiempo al que se observó un incremento sustancial de la viscosidad (t_1) y el tiempo de gelificación (t_2). El tiempo t_1 también se puede considerar como el tiempo al que se puede observar el comienzo de la polimerización.

35 TABLA 3

Efecto del pH en una composición de tipo ambientador de la invención

pH	Comienzo de gelificación (t_1) (segundos)	Tiempo de gelificación (t_2) (segundos)
8,5	210	300
8,7	130	180
9,0	60	80
10,0	<3	<3

50 Estos datos muestran que el pH de una disolución de reticulante que contiene polietilenimina (peso molecular 800) afecta al tiempo de gelificación y que la selección del pH de la composición se puede usar para optimizar el tiempo de gelificación.

55 Ejemplo 5

Efecto de las cantidades de reticulante en una composición de tipo ambientador de la invención

60 Para determinar el efecto de la cantidad de reticulante sobre la composición de tipo ambientador de la invención, se prepararon cuatro composiciones de tipo ambientador usando cantidades variables de reticulante para cada composición.

Se preparó primero el prepolímero del ejemplo 1.

65 Después se prepararon una serie de composiciones de fragancia mezclando 3 g de aceite de fragancia (popurrí de moras disponible en Wessel Fragrance Inc., Anglewood Cliff, New Jersey), 2 g de etanol, 7 g de Triton X-100 (disponible en Union Carbide Corporation), y cantidades variables de agua (dependiendo de la cantidad de disolución

ES 2 305 242 T3

de reticulante añadida) en un vaso de precipitados de 250 ml usando un agitador magnético, hasta que se obtuvo una disolución transparente y se disolvieron todos los componentes. Esto llevó aproximadamente 30 minutos. Después, se añadió el prepolímero (3 g) a estas mezclas y se mezclaron los componentes durante 4 minutos adicionales.

5 Se preparó una disolución de reticulante al 1 por ciento en peso, disolviendo 1 gramo de polietilenimina en 99 gramos de agua. El pH de la disolución de reticulante se ajustó a aproximadamente 9 por adición de ácido clorhídrico concentrado. La disolución de reticulante se añadió después a la mezcla que contiene el prepolímero añadiendo cantidades variables de la disolución al 1% de polietilenimina. Después se mezclaron todos los componentes durante aproximadamente 15 segundos.

10 Se evaluaron las composiciones aplicando presión a la superficie de la composición con una sonda. Se usó esta evaluación para determinar cualitativamente el efecto de la cantidad de reticulante sobre la consistencia de las composiciones. Cada composición se evaluó sobre una escala de 1 a 3, siendo 1 muy consistente y 3 menos consistente. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

15 TABLA 5

20 *Efecto de la cantidad de reticulante en una composición de tipo ambientador de la invención*

25

Muestra N°.	Agua (gramos)	PEI (disolución al 1%) (gramos)	PEI (porcentaje en peso)	Consistencia
1	80	5	0,05	3
2	75	10	0,10	2
3	70	15	0,15	2
4	65	20	0,20	1

30

35 Estos datos muestran que alterando la cantidad de polietilenimina (peso molecular 800), mientras se mantiene constante la cantidad de prepolímero, la consistencia del gel se puede modificar. La consistencia del gel aumentó a medida que aumentaba la cantidad de polietilenimina. Generalmente, una composición que tiene una consistencia de 3 tiene un peso molecular promedio en número entre reticulaciones mayor que una composición que tiene una consistencia de 1.

Ejemplo 6

45 *Preparación de una composición de tipo ambientador de la invención que tiene un objeto de gel suspendido en la composición*

50 Se preparó primero un objeto de gel, haciendo una composición de tipo ambientador según el ejemplo 3, excepto que se sustituyó 0,5 por ciento en peso de agua por 0,5 por ciento en peso de colorante alimentario verde, y el prepolímero estaba al 5 por ciento en peso en lugar de al 3 por ciento en peso. Tras la etapa de mezclado final, la mezcla se dispensó en molde para objetos que tiene una forma de rana (2,54cm x 1,9cm x 1,27cm) y se dejó que finalizara la polimerización durante aproximadamente 80 segundos. El molde para objetos era un molde para golosinas. Tras 30 minutos, el objeto de gel se colocó en un tarro transparente (200 ml).

55 Después se preparó una composición de tipo ambientador para dispensarla en el tarro. Para preparar una composición de tipo ambientador según la invención, se preparó primero el prepolímero del ejemplo 1.

60 Después, se preparó una composición de fragancia mezclando 3 g de aceite de fragancia (popurrí de moras disponible en Wessel Fragrance Inc., Anglewood Cliff, New Jersey), 2 g de etanol, 7 g de TRITON X-100 (disponible en Union Carbide Corporation), y 75 g de agua en un vaso de precipitados de 250 ml usando un agitador mecánico hasta que se obtuvo una disolución transparente y se disolvieron todos los componentes. Esto llevó aproximadamente 30 minutos. Después, se añadió el prepolímero (2,5 g) a la mezcla y se mezclaron los componentes durante 4 minutos adicionales.

65 Se preparó una disolución de reticulante disolviendo 1 por ciento en peso de polietilenimina en 100 gramos de agua. El pH de la disolución de reticulante se ajustó a aproximadamente 9 añadiendo ácido clorhídrico concentrado. La disolución de reticulante se añadió después a la mezcla que contiene el prepolímero añadiendo 10 g de la disolu-

ES 2 305 242 T3

ción al 1% de polietilenimina. Después se mezclaron todos los componentes durante aproximadamente 15 segundos y se dispensaron posteriormente en el tarro de vidrio que contenía el objeto de gel. El tiempo de gelificación fue aproximadamente 80 segundos.

5 Ejemplo 7

Efecto de las cantidades de reticulante y de prepolímero sobre la resistencia de gel de una composición de tipo ambientador de la invención

10 Para determinar el efecto del reticulante sobre la resistencia de gel de una composición de tipo ambientador de la invención, se prepararon composiciones de tipo ambientador, y se midió su resistencia de gel.

15 Se preparó primero el prepolímero del ejemplo 1.

Después, se preparó una composición de fragancia mezclando 3g de aceite de fragancia (citrus Fresh, disponible en Flavor & Fragrance Specialties, Mahwah, New Jersey), 2 g de Triton X-100 (Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut), y cantidades variables de agua (dependiendo de la cantidad de prepolímero y de reticulante añadidos) en un vaso de precipitados de 250 ml usando un agitador magnético hasta que se obtuvo una disolución transparente y se disolvieron todos los componentes. Esto llevó aproximadamente 30 minutos. Después, se añadió el prepolímero a la mezcla y se mezclaron los componentes durante 4 minutos adicionales.

25 Las disoluciones de reticulante (1 por ciento en peso) se prepararon disolviendo un reticulante soluble en agua (1 g) en agua (99 g) y ajustando después el pH por adición de ácido clorhídrico concentrado.

30 Las composiciones de tipo ambientador se prepararon mezclando todos los componentes del hidrogel como se describe en la tabla 6. Generalmente todos los componentes del hidrogel se mezclaron durante aproximadamente 15 segundos y después se vertieron en un recipiente *Bloom* que tiene un diámetro interno de 59 mm, una altura de 85 mm, y una capacidad de 155 ml (disponible en Schott (Duran) y descrito en DIN 53260 (Normal Industrial Alemana). Se dejó reposar las composiciones durante 24 horas antes de hacerse ningún ensayo.

TABLA 6

Formulaciones de composición de tipo ambientador

Componente	Formulación 1 (porcentaje en peso)	Formulación 2*(porcentaje en peso)
Agua	91,9	87,87
Prepolímero	3	7
Polietilenimina	0,1	0,23
Citrus Fresh	3	3
Triton X-100	2	2
pH Polietilenimina	9	8

55 *La formulación 2 no es transparente según la invención y es un ejemplo comparativo.

60 La resistencia de gel de cada composición se determinó usando un analizador de textura Stevens y un punzón de un gelómetro Bloom de 1,27 cm (ambos disponibles en Stevens Company) como se describe en el estándar británico BS 757 (1975).

65 La formulación 1 mostró un comienzo de la gelificación (t_1) de 35 segundos, un tiempo de gelificación (t_2) de 60 segundos (véase en el ejemplo 4 la descripción de t_1 y t_2), y una resistencia de gel de 70 gramos. La formulación 2 mostró un comienzo de la gelificación (t_1) de 43 segundos, un tiempo de gelificación (t_2) de 72 segundos, y una resistencia de gel de 370 gramos.

ES 2 305 242 T3

Aunque el tiempo de gelificación para estas formulaciones fue sustancialmente el mismo, los resultados indican que la resistencia de gel aumentó sustancialmente cuando aumentaron las cantidades de reticulante soluble en agua y prepolímero.

5 Se evaluó el porcentaje de transmitancia para cada composición aproximadamente 24 horas tras mezclarse los componentes del hidrogel. Cada composición se evaluó usando una cubeta que tenía una longitud de paso de aproximadamente 4 cm.

10 La figura 3 muestra el porcentaje de transmitancia para la formulación 1 y la formulación 2. La formulación 1 mostró un porcentaje de transmitancia de aproximadamente 80 por ciento a 600 nm, y la formulación 2 mostró un porcentaje de transmitancia de aproximadamente 25 por ciento a 600 nm.

15 Aunque la resistencia de gel de la formulación 2 puede ser deseable según la invención, la formulación 2 no es transparente según la invención y, por lo tanto, es un ejemplo comparativo. Estos resultados sugieren que las cantidades de prepolímero y de reticulante usadas en la formulación 2 son ineficaces para proporcionar un hidrogel de poliuretano transparente según la invención.

Ejemplo 8

20 *Efecto de las cantidades de reticulante y de prepolímero sobre la evaporación de humedad de un hidrogel de poliuretano*

Para determinar el efecto del reticulante sobre la evaporación de humedad de un hidrogel de poliuretano, se prepararon hidrogeles de poliuretano, y se midió la pérdida de humedad.

25 Se preparó primero el prepolímero del ejemplo 1.

Después, las disoluciones de reticulante (1 por ciento en peso) se prepararon disolviendo un reticulante soluble en agua (1 g) en agua (99 g) y ajustando después el pH por adición de ácido clorhídrico concentrado.

30 Los hidrogeles de poliuretano se prepararon mezclando componentes como se describe en la tabla 7. Generalmente, todos los componentes del hidrogel se mezclaron durante aproximadamente 15 segundos y después se vertieron en recipientes Bloom como se describe en el ejemplo 7. Se dejaron reposar las composiciones durante 24 horas antes de hacerse ningún ensayo.

35 TABLA 7

Formulaciones de hidrogeles de poliuretano

40 Componente	Formulaci ón 1 (porcentaj e en peso)	Formulaci ón 2 (porcentaje en peso)	Formulaci ón 3 (porcentaje en peso)
45 Agua	96,9	94,83	92,87
50 Prepolímero	3	5	7
Polietilenimina	0,1	0,17	,23
55 pH Polietilenimina	9,5	7,7	7,3

Se pesó cada hidrogel de poliuretano (w_1), y se midió la resistencia de gel como se describe en el ejemplo 7.

60 La formulación 1 mostró un comienzo de la gelificación (t_1) de 42 segundos, un tiempo de gelificación (t_2) de 82 segundos, y una resistencia de gel de 53 gramos. La formulación 2 mostró un comienzo de la gelificación (t_1) de 58 segundos, un tiempo de gelificación (t_2) de 80 segundos, y una resistencia de gel de 202 gramos. La formulación 3 mostró un comienzo de la gelificación (t_1) de 58 segundos, un tiempo de gelificación (t_2) de 78 segundos, y una resistencia de gel de 327 gramos.

65 Estos resultados mostraron que los tiempos de gelificación fueron sustancialmente iguales independientemente de las cantidades de reticulante soluble en agua y de prepolímero, pero que la resistencia de gel aumentó al aumentar las cantidades de reticulante soluble en agua y de prepolímero.

ES 2 305 242 T3

Se dejaron reposar los hidrogeles de poliuretano a 20°C y 50 de humedad relativa durante 400 horas. Después se pesaron de nuevo los hidrogeles de poliuretano (w_2).

5 Después se determinó el porcentaje de pérdida de humedad (w_2/w_1) x 100% para cada formulación. La formulación 1 perdió aproximadamente 63 por ciento en peso, la formulación 2 perdió aproximadamente 54 por ciento en peso, y la formulación 3 perdió aproximadamente 54 por ciento en peso. Aunque no se hicieron ensayos para estas formulaciones para ver los porcentajes de transmisión, se espera que las formulaciones 1 y 2 sean transparentes según la invención y que la formulación 3 no sea transparente según la invención y, por lo tanto, es un ejemplo comparativo.

10 Estos resultados indican que un hidrogel de poliuretano que tiene una resistencia de gel superior, pierde humedad a una velocidad inferior a la que lo hace el hidrogel de poliuretano que tiene una resistencia de gel inferior. Esto puede ser útil para optimizar la liberación de fragancia de una composición de tipo ambientador. Generalmente no es deseable comercialmente tener una liberación de la fragancia muy rápida o muy lenta. Un experto en la técnica que
15 haya leído esta memoria descriptiva puede optimizar fácilmente la liberación de fragancia de una composición de tipo ambientador.

Ejemplo 9

Preparación de una composición de hidrogel de poliuretano según la invención

20 Para estudiar los reticulantes solubles en agua útiles según la invención, se preparan dos composiciones de hidrogel de poliuretano de la siguiente manera.

25 La disolución de prepolímero se prepara disolviendo el prepolímero del ejemplo 1 en agua a una concentración de 2,5% (w/v).

30 Las formulaciones se preparan añadiendo a la disolución de prepolímero tampón de fosfato de potasio 20 mM, pH 8,0 y polioxietilén-bis(amina) (Sigma, catálogo no. P-9906) (0,8% (w/v) (formulación 1) (0,8% w/v) o un polietilenglicol rematado en los extremos con amina de 3 ramas (Shearwater Corporation, Huntsville, AL, catálogo no. 0J2V0L13) (0,8% (w/v)) (formulación 2). Los componentes se mezclan por inversión.

Las formulaciones 1 y 2 son transparentes.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de hidrogel de poliuretano, preparándose dicha composición mediante un proceso que comprende las etapas de:

10 (a) mezclar al menos un prepolímero y al menos un reticulante soluble en agua seleccionado entre poliaminas, polioles rematados en los extremos con amina, y azúcares de óxido de etileno rematados en los extremos con amina, en disolvente acuoso y en ausencia sustancial de disolvente orgánico para formar una mezcla de hidrogel de poliuretano, preparándose dicho prepolímero a partir de al menos un poliol soluble en agua y al menos un isocianato, y estando presente en una cantidad no mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso, estando basado dicho porcentaje en peso en el peso total de todos los componentes; y (b) polimerizar dicha mezcla para formar una composición,

15 donde la polimerización se lleva a cabo tal que la composición se polimeriza sustancialmente, tiene una transmisión de luz a 600 nm a través de una cubeta de cuarzo que tiene una longitud de paso de aproximadamente 4cm de al menos 40%, y tiene un peso molecular promedio en número entre reticulaciones (M_c) de al menos 2.000, y donde dicho prepolímero se prepara a partir de un isocianato alifático o cicloalifático.

20 2. Una composición según la reivindicación 1, donde dicho reticulante comprende al menos uno de, una poliamina que tiene una densidad de carga de al menos 0,8 meq de carga por gramo de reticulante y un poli(óxido de etileno) rematado en los extremos con amina.

3. Una composición según la reivindicación 1, donde dicho reticulante comprende polietilenimina.

25 4. Una composición según la reivindicación 1, donde dicho reticulante comprende al menos uno de un polietilenglicol rematado en los extremos con amina de tres brazos y polioxi-etilenbis(amina).

30 5. Una composición según la reivindicación 1, en la que dicho reticulante tiene una funcionalidad eficaz para proporcionar una velocidad de reacción con dicho prepolímero que es al menos 10 veces más rápida que la velocidad de reacción del agua con dicho prepolímero.

6. Una composición según la reivindicación 1, donde dicho prepolímero se prepara a partir de un poli(oxialquilen-poliol).

35 7. Una composición según la reivindicación 1, donde dicho prepolímero se prepara a partir de una isocianato que comprende diisocianato de isoforona y un poliol que comprende un copolímero de triol de peso molecular 7.000 con 75% de óxido de etileno y 25% de óxido de propileno.

40 8. Una composición según la reivindicación 1, donde dicha mezcla se forma mezclando al menos un aditivo con dicho al menos un prepolímero y dicho al menos un reticulante soluble en agua.

45 9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicha composición es una composición de tipo ambientador y dicha mezcla se forma por mezcla adicional de una composición de fragancia con dicho al menos un prepolímero y dicho al menos un reticulante soluble en agua.

50 10. Una composición según la reivindicación 10, donde dicha composición de fragancia comprende un aceite de fragancia y un tensioactivo.

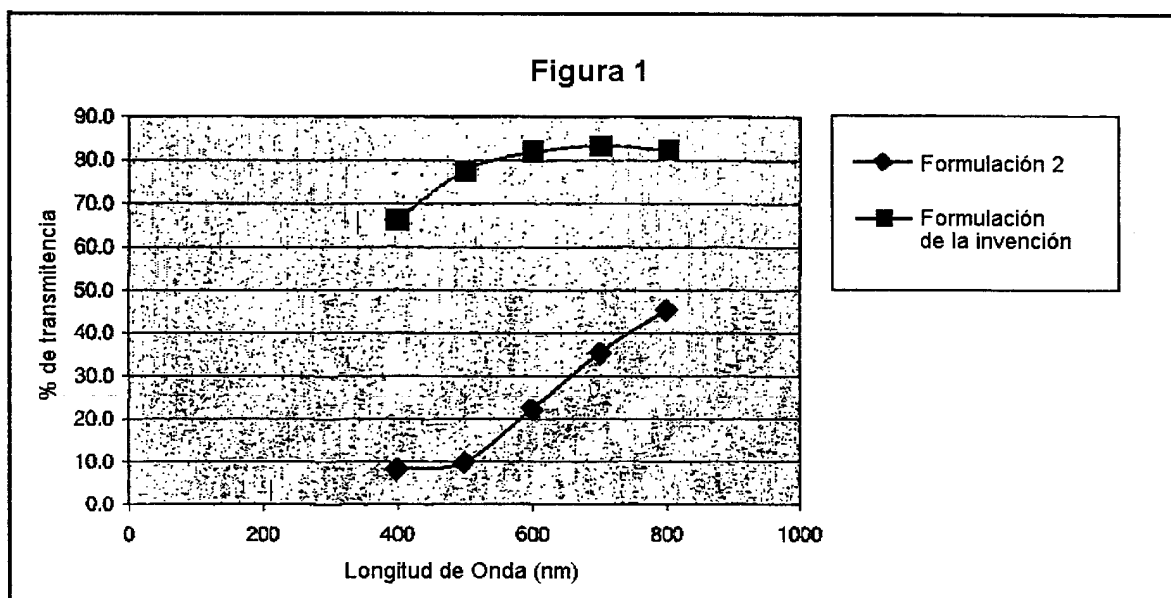
11. Una composición según la reivindicación 10, donde dicho tensioactivo comprende al menos un alquifenol etoxilado, nonilfenol y alcohol etoxilado.

12. Un ambientador preparado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 10-12.

55 13. Un proceso para obtener la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

60 (a) mezclar al menos un prepolímero y al menos un reticulante soluble en agua seleccionado entre poliaminas, polioles rematados en los extremos con amina, polioles y azúcares de óxido de etileno rematados en los extremos con amina, en disolvente acuoso y en ausencia sustancial de disolvente orgánico para formar una mezcla de hidrogel de poliuretano, comprendiendo dicho prepolímero al menos un poliol soluble en agua y al menos un isocianato, y estando presente en una cantidad no mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso, estando basado dicho porcentaje en peso en el peso total de todos los componentes; y

65 (b) polimerizar dicha mezcla para formar una composición, donde dicha composición se polimeriza sustancialmente, es transparente y tiene un peso molecular promedio en número entre reticulaciones eficaz.



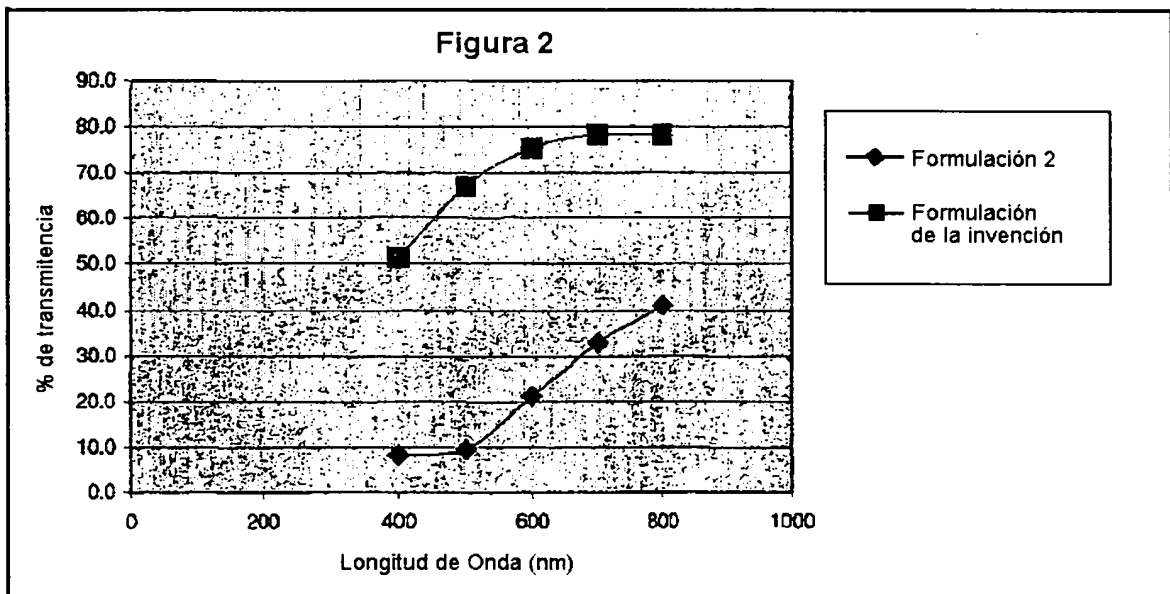


Figura 3

