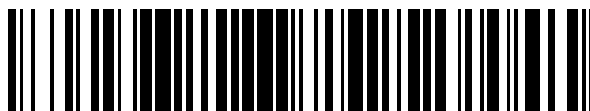


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 054**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
A61L 15/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09793873 .2**
96 Fecha de presentación: **26.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2300510**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2011**

54 Título: **Espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas**

30 Prioridad:
09.07.2008 EP 08012372

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.03.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
SCHÖNBERGER, Jan;
KÖHLER, Burkhard;
HAAS, Peter y
NIESTEN, Meike

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 377 054 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas

5 La invención se refiere a espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas que son accesibles mediante reacción de prepolímeros pobres en monómeros especiales y dado el caso isocianatos oligoméricos en presencia de agua y catalizadores. Debido a sus propiedades de absorción, las espumas de poliuretano hidrófilas son especialmente adecuadas para la fabricación de apósitos para heridas, artículos cosméticos o productos de incontinencia.

El documento EP-A 949285 describe la reacción de poliisocianatos con diaminas primarias, polioles de bajo peso molecular y polioles de alto peso molecular. En esta reacción no debe excluirse que no reaccionen partes considerables de las sustancias reactivas con isocianato y a continuación sean extraíbles de la espuma hidrófila.

10 El documento GB 1571730 describe la reacción de diisocianatos con alta presión de vapor como isoforondiisocianato (IPDI) y bis(isocianatociclohexil)metano (HMDI) con polioles. También aquí quedan componentes sin reaccionar. Además, el trabajo con diisocianatos no derivatizados libres es problemático desde el punto de vista de la higiene en el trabajo. En el documento WO 2004013215 también se hacen reaccionar diisocianatos fácilmente volátiles.

15 En el documento GB 1571730, como también en los documentos US 3778390, US 3799898 y FR 2077388, se mencionan como estabilizadores de espuma emulsionantes de sulfato, fosfato y sulfonato no iónicos que contienen silicio y libres de silicio. Sin embargo, éstos presentan una baja tolerancia por las células. No se menciona el uso de carboxilatos.

20 Los documentos WO2003/097727, US 5065752 y US 5064653 describen la reacción de formación de espuma de prepolímeros en presencia de copolímeros de acrilamida-ácido acrílico. Estos productos no están químicamente acoplados y pueden extraerse completamente, lo que tampoco se desea.

25 En los documentos US 3903232 y US 388941 se hacen reaccionar prepolímeros con poliéteres. Aquí también existe el riesgo de la aparición de polioles no acoplados. El documento US 5296518 describe igualmente la reacción de prepolímeros con poliéteres, usándose tres polioles diferentes, lo que cuestiona la rentabilidad de este procedimiento. Además, con el procedimiento allí descrito no puede garantizarse que no queden isocianatos de bajo peso molecular en la mezcla, lo que no se desea. No se menciona el uso de carboxilatos. La preparación de prepolímeros requiere la mayoría de las veces tiempos de reacción prolongados no rentables. Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas que puedan usarse especialmente como constituyente de un apósito para heridas, de un artículo cosmético o de un producto de incontinencia y, por tanto, sólo presentarán pocos constituyentes extraíbles. Además, es de gran importancia para la técnica del proceso que las espumas de poliuretano no sufran escogimiento de volumen después de la espumación. Además, en su preparación sólo se usarán poliisocianatos con una baja presión de vapor, es decir, ningún diisocianato sin modificar. Las espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas presentarán además una rápida y alta absorción de solución salina fisiológica o de líquido de las heridas sin que para esto deban usarse obligatoriamente polímeros superabsorbentes. Los apósitos para heridas de estas espumas de poliuretano serán tolerables por las células (no citotóxicos) y se adaptarán óptimamente en la aplicación a la forma de la herida.

40 Se ha encontrado ahora que los prepolímeros de diisocianatos alifáticos, preferiblemente HDI, y poliéteres con un contenido de óxido de etileno de al menos el 50 % en moles referido al contenido total de unidades de oxialquileno en mezclas con oligómeros que contienen grupos uretdiona y grupos isocianurato basados en hexametildiisocianato (HDI) pueden espumarse con agua en presencia de activadores seleccionados y dado el caso estabilizadores de espuma.

Por tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas en el que se proporcionan, se espuman y se curan composiciones que comprenden

45 A) prepolímeros con funcionalidad isocianato con una proporción en peso de diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular con una masa molar de 140 a 278 g/mol de menos del 1,0 % en peso referido al prepolímero, que pueden obtenerse mediante reacción de

A1) diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular de una masa molar de 140 a 278 g/mol con

50 A2) poli(óxidos de alquileno) di a hexafuncionales, preferiblemente tri a hexafuncionales, de un índice de OH de 22,5 a 112, preferiblemente de 31,5 a 56, y una proporción de óxido de etileno del 50 al 100 % en moles, preferiblemente del 60 al 85 % en moles, referido a la cantidad total de grupos

oxialquileno contenidos,

B) dado el caso oligómeros heterocíclicos de 4 anillos o de 6 anillos de diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular con una masa molar de 140 a 278 g/mol,

C) agua,

5 D) dado el caso catalizadores,

E) ácidos monocarboxílicos C_8 a C_{22} o sus sales de amonio o alcalinas o ácidos dicarboxílicos C_{12} a C_{44} o sus sales de amonio o alcalinas,

F) dado el caso tensioactivos y

G) dado el caso alcoholes mono o polihidroxílicos

10 Preferiblemente, los prepolímeros usados en A) presentan un contenido de monómero residual inferior al 0,5 % en peso referido al prepolímero. Este contenido puede alcanzarse mediante cantidades de uso de A1) y A2) correspondientemente elegidas. Sin embargo, se prefiere el uso del isocianato A1) en exceso y la posterior separación, preferiblemente por destilación, del monómero sin reaccionar.

15 La preparación de los prepolímeros con funcionalidad isocianato del componente A) se realiza normalmente mediante reacción de un equivalente de los componentes de polioli A2) con uno hasta 20 moles, preferiblemente uno hasta 10 moles, con especial preferencia 5 a 10 moles, del diisocianato alifático de bajo peso molecular A1).

La reacción puede realizarse en presencia de catalizadores de uretanización como compuestos de estaño, compuestos de cinc, aminas, guanidinas o amidinas, o en presencia de catalizadores de alofanatización como compuestos de cinc.

20 La reacción se realiza normalmente a 25 a 140 °C, preferiblemente a 60 a 100 °C.

Si se trabaja con isocianato en exceso, entonces a continuación se realiza la eliminación del exceso de diisocianato alifático de bajo peso molecular, preferiblemente mediante destilación de película.

25 Antes, durante y después de la reacción o separación por destilación del exceso de diisocianato pueden añadirse estabilizadores ácidos o alquilantes como cloruro de benzoilo, cloruro de isoftaloilo, tosilato de metilo, ácido cloropropiónico, HCl o antioxidantes como di-terc-butilcresol o tocoferol.

30 El contenido de NCO de los prepolímeros con funcionalidad isocianato A) asciende preferiblemente al 1,5 al 4,5 % en peso, con especial preferencia al 1,5 al 3,5 % en peso y de manera muy especialmente preferida al 1,5 al 3,0 % en peso. Ejemplos de diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular del componente A1) son hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), butildiisocianato (BDI), bis(isocianatociclohexil)metano (HMDI), 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatometil)tricyclodecano, xilildiisocianato, tetrametilxilildiisocianato, norbornanodiisocianato, ciclohexanodiisocianato o diisocianatododecano, prefiriéndose hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), butildiisocianato (BDI) y bis(isocianatociclohexil)metano (HMDI). Se prefieren especialmente BDI, HDI, IPDI, de manera muy especialmente preferida hexametildiisocianato e isoforondiisocianato.

35 Poli(óxidos de alquileno) del componente A2) son preferiblemente copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido de óxido de etileno, referido a la cantidad total de grupos oxialquileno contenidos, del 50 al 100 % en moles, preferiblemente del 60 al 85 % en moles, iniciado sobre polioles o aminas. Iniciadores adecuados de este tipo son glicerina, trimetilolpropano (TMP), sorbitol, pentaeritritol, trietanolamina, amoniaco o etilendiamina.

40 Los poli(óxidos de alquileno) del componente A2) poseen normalmente pesos moleculares numéricos medios de 1000 a 15000 g/mol, preferiblemente de 3000 a 8500 g/mol.

Además, los poli(óxidos de alquileno) del componente A2) poseen funcionalidades OH de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 6, con especial preferencia de 3 a 4.

45 Compuestos del componente B) que dado el caso van a usarse son oligómeros heterocíclicos de 4 anillos o de 6 anillos de diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular con una masa molar de 140 a 278 g/mol como isocianuratos, iminoxadiazindionas o uretdionas de los diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular previamente mencionados. Se prefieren oligómeros heterocíclicos de 4 anillos como uretdionas.

El elevado contenido de grupos isocianato por el uso del componente B) proporciona una mejor espumación debido a que se forma más CO₂ a partir de la reacción de isocianato-agua.

5 El agua que va a usarse como componente C) puede usarse como tal, como agua de cristalización de una sal, como disolución en un disolvente aprótico dipolar o también como emulsión. Preferiblemente, el agua se usa como tal o en un disolvente aprótico dipolar. De manera muy especialmente preferida, el agua se usa como tal.

10 Para acelerar la formación de uretano, en el componente D) pueden usarse catalizadores. A este respecto se trata normalmente de compuestos conocidos para el experto de la tecnología de los poliuretanos. Aquí se prefieren compuestos del grupo constituido por sales metálicas catalíticamente activas, aminas, amidinas y guanidinas. A modo de ejemplo son de mencionar dilaurato de dibutilestaño (DBTL), octoato de estaño (SO), acetato de estaño, octoato de cinc (ZO), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 1,4-diazabicyclo[3.3.0]oct-4-eno (DBO), N-etilmorfolina (NEM), trietilendiamina (DABCO), pentametilguanidina (PMG), tetrametilguanidina (TMG), ciclotetrametilguanidina (TMGC), n-deciltetrametilguanidina (TMGD), n-dodeciltetrametilguanidina (TMGDO), dimetilaminoetiltetrametilguanidina (TMGN), 1,1,4,4,5,5-hexametilisobiguanidina (HMIB), feniltetrametilguanidina (TMGP) y hexametilenoctametilbiguanidina (HOBG).

15 Se prefiere especialmente el uso de aminas, amidinas, guanidinas o sus mezclas como catalizadores del componente D). De manera muy especialmente preferida se usa 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

En una forma de realización preferida de la invención, en el componente D) se usan compuestos del tipo previamente mencionado como catalizadores.

20 Como componente E) se usan sales de amonio y alcalinas de monocarboxilatos C₈ a C₂₂ o sus ácidos carboxílicos libres o dicarboxilatos C₁₂ a C₄₄ o sus ácidos dicarboxílicos libres, preferiblemente sales de potasio o sodio de monocarboxilatos C₈ a C₂₂ o dicarboxilatos C₁₂ a C₄₄ y con especial preferencia sales de sodio de monocarboxilatos C₈ a C₂₂.

25 Por ejemplo, compuestos adecuados del componente E) son las sales de amonio, Na, Li o K de ácido etilhexanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, los ácidos octadecenoicos, los ácidos octadecadienicos, los ácidos octadecatriénicos, ácido isoesteárico, ácido erúcido, ácido abiético y sus productos de hidrogenación. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos C₁₂ a C₄₄ o las sales de amonio y alcalinas derivadas de los mismos son ácido dodecanodienico, ácido dodecenil-, tetradecenil-, hexadecenil- y octadecenil-succínico, ácidos grasos diméricos C₃₆ y C₄₄ y sus productos de hidrogenación, así como las sales de amonio, Na, Li o K correspondientes de estos ácidos dicarboxílicos.

30 Para mejorar la formación de espuma, la estabilidad de la espuma o las propiedades de la espuma de poliuretano resultante pueden usarse compuestos del componente F), pudiendo ser aquellos aditivos en principio todos los tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos en sí conocidos, así como mezclas de los mismos. Se prefiere usar alquilpoliglucósidos, copolímeros de bloques de OE/OP, alcoxilatos de alquilo o arilo, alcoxilatos de siloxano, ésteres de ácido sulfosuccínico y/o alcanatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Se prefiere usar especialmente copolímeros de bloques de OE/OP. Como componente F) se prefieren sólo los copolímeros de bloques de OE/OP.

Además, para mejorar las propiedades de las espumas de la espuma de poliuretano resultante pueden usarse compuestos del componente G). A este respecto se trata en principio de todos los alcoholes mono y polihidroxílicos en sí conocidos para el experto, así como mezclas de los mismos.

40 Éstos son alcoholes mono o polihidroxílicos o polioles como etanol, propanol, butanol, decanol, tridecanol, hexadecanol, etilenglicol, neopentilglicol, butanodiol, hexanodiol, decanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, poliéteralcoholes y poliésteralcoholes monofuncionales, polidioléteres y polidiolésteres.

Los componentes A) a G) se usan normalmente en las siguientes cantidades:

- 45 A) 100 partes en peso de prepolímeros con funcionalidad isocianato A)
- B) 0 a 30 partes en peso de oligómeros heterocíclicos B)
- C) 0,1 a 200 partes en peso de agua
- D) 0 a 1 partes en peso de catalizadores
- E) 0,01 a 5 partes en peso de ácidos monocarboxílicos C₈ a C₁₂ o sus sales de amonio o alcalinas o ácidos dicarboxílicos C₁₂ a C₄₄ o sus sales de amonio o alcalinas

F) 0 a 10 partes en peso de tensioactivos F)

G) 0 a 20 partes en peso de alcoholes G).

Los componentes A) a G) se usan preferiblemente en las siguientes cantidades:

- 5
- A) 100 partes en peso de prepolímeros con funcionalidad isocianato A)
 - B) 1 a 30 partes en peso de oligómeros heterocíclicos B)
 - C) 0,1 a 100 partes en peso de agua
 - D) 0,01 a 1 partes en peso de catalizadores
 - E) 0,01 a 5 partes en peso de ácidos monocarboxílicos C₈ a C₁₂ o sus sales de amonio o alcalinas o ácidos dicarboxílicos C₁₂ a C₄₄ o sus sales de amonio o alcalinas
- 10
- F) 0 a 5 partes en peso de tensioactivos
 - G) 0 a 10 partes en peso de alcoholes G).

Los componentes A) a G) se usan preferiblemente en las siguientes cantidades:

- 15
- A) 100 partes en peso de prepolímeros con funcionalidad isocianato A)
 - B) 5 a 15 partes en peso de oligómeros heterocíclicos B)
 - C) 1 a 60 partes en peso de agua
 - D) 0,1 a 0,5 partes en peso de catalizadores
 - E) 0,1 a 1 partes en peso de ácidos monocarboxílicos C₈ a C₁₂ o sus sales de amonio o alcalinas o ácidos dicarboxílicos C₁₂ a C₄₄ o sus sales de amonio o alcalinas.

20

La preparación de las espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas según la invención se realiza mediante mezcla de los componentes A), C), E) y dado el caso B), D), F), G) en orden discrecional, espumación de la mezcla y curado, preferiblemente por reticulación química. Preferiblemente, los componentes A) y B) se mezclan previamente entre sí. Los carboxilatos E) y dado el caso los tensioactivos F) se añaden a la mezcla de reacción en forma de sus disoluciones acuosas.

25

La espumación puede realizarse a este respecto en principio mediante el dióxido de carbono formado en la reacción de los grupos isocianato con agua; sin embargo, también es posible el uso de otros agentes de expansión. Así, en principio también pueden usarse agentes de expansión de la clase de los hidrocarburos como alcanos C₃-C₆, por ejemplo, butanos, n-pentano, iso-pentano, ciclopentano, hexanos o similares, o hidrocarburos halogenados como diclorometano, dicloromonofluorometano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano, especialmente fluorocarburos libres de cloro como difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, 30 1,1,1,2-tetrafluoroetano, tetrafluoroetano (R 134 o R 134a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R 245 fa), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (R 256), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (R 365 mfc), heptafluoropropano o también hexafluoruro de azufre. También pueden usarse mezclas de estos agentes de expansión.

El posterior curado se realiza normalmente a temperatura ambiente.

35

Otro objeto de la presente invención son las composiciones según la invención, así como las espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas que pueden obtenerse a partir de éstas.

40

Además, son objeto de la presente invención las espumas de poliuretano preparadas según el procedimiento según la invención, así como el uso de las espumas de poliuretano alifáticas hidrófilas como espuma flexible, como constituyente de un apósito para heridas, de un artículo cosmético o de un producto de incontinencia. Sin embargo, se prefiere el uso de las espumas de poliuretano como constituyente de un apósito para heridas, de un artículo cosmético o de un producto de incontinencia, se prefiere especialmente el uso como constituyente de un apósito para heridas, de manera muy especialmente preferida como apósito para heridas con contacto directo con la piel y la herida de la piel humana o animal.

45

Las espumas de poliuretano presentan una estructura porosa, al menos parcialmente de células abiertas, con células comunicantes entre sí. La densidad de las espumas de poliuretano se encuentra a este respecto normalmente en 0,01 a 0,5 g/cm³, preferiblemente se encuentra en 0,02 a 0,4 g/cm³, con especial preferencia en

0,05 a 0,3 g/cm³ y de manera muy especialmente preferida en 0,1 a 0,2 g/cm³ (determinación según DIN 53420).

5 En las espumas de poliuretano, la capacidad de absorción de solución salina fisiológica asciende normalmente al 100 al 2000 %, preferiblemente al 300 al 2000 %, con especial preferencia al 800 al 2000 % y de manera muy especialmente preferida al 1000 al 1800 % (masa de líquido absorbido referida a la masa de la espuma seca; determinación según DIN EN 13726-1, parte 3.2). En comparación con otras espumas hidrófilas, con las espumas de poliuretano según la invención también puede conseguirse una absorción muy alta de solución salina fisiológica sin el uso de polímeros superabsorbentes. Sin embargo, evidentemente también es posible la incorporación de superabsorbentes en las espumas de poliuretano según la invención.

10 Las espumas de poliuretano presentan una buena resistencia mecánica y alta elasticidad. Normalmente, los valores para la resistencia a la tracción son superiores a 40 kPa, para el alargamiento a la rotura superiores al 30 % y para la elasticidad al rebote superiores al 60 %. Se prefiere la resistencia a la tracción superior a 50 kPa, el alargamiento a la rotura superior al 40 % y la elasticidad al rebote superior al 80 % (determinación según DIN 53504, DIN 53455, DIN EN ISO 3386-1).

15 Después de la preparación, las espumas de poliuretano pueden procesarse en materiales planos según procedimientos en sí conocidos que luego se usan, por ejemplo, como constituyente de un apósito para heridas, de un artículo cosmético o de un producto de incontinencia. Generalmente, para este fin, los bloques de espuma se cortan al espesor deseado según procedimientos comunes para obtener materiales planos con un espesor de normalmente 10 µm a 5 cm, preferiblemente 0,1 mm a 1 cm, con especial preferencia 0,1 mm a 6 mm, de manera muy especialmente preferida 0,2 mm a 6 mm.

20 Los materiales planos descritos pueden obtenerse mediante técnicas de colada adecuadas, pero también directamente mediante la aplicación y la espumación de la composición según la invención sobre un sustrato, por ejemplo, un papel o textil dado el caso previamente tratado.

25 Las espumas de poliuretano contienen una proporción extraíble con agua muy baja de como máximo el 2 % en peso, preferiblemente de como máximo el 1 % en peso, es decir, contienen cantidades muy bajas de constituyentes químicamente no unidos.

Además, las espumas de poliuretano pueden pegarse, laminarse o recubrirse con otros materiales, por ejemplo, basados en hidrogeles, láminas (semi-)permeables, láminas espumadas, recubrimientos, hidrocoloides u otras espumas.

30 Las espumas de poliuretano según la invención son especialmente adecuadas para la fabricación de apósitos para heridas. A este respecto, las espumas de poliuretano pueden estar en contacto directo o indirecto con la herida. Sin embargo, las espumas de poliuretano se usan preferiblemente en contacto directo con la herida para garantizar, por ejemplo, una absorción óptima de líquido de las heridas. Las espumas de poliuretano no muestran toxicidad celular (determinación según ISO 10993-5 e ISO 10993-12).

35 Las espumas de poliuretano que se usan como apósito para heridas todavía deben esterilizarse adicionalmente en otra etapa de procedimiento. Para la esterilización se usan los procedimientos en sí conocidos para el experto en los que se realiza una esterilización por tratamiento térmico, sustancias químicas como óxido de etileno o irradiación, por ejemplo, por irradiación gamma. La irradiación puede realizarse a este respecto dado el caso bajo atmósfera de gas protector. Las espumas de poliuretano según la invención tienen a este respecto la gran ventaja de que no cambian de coloración con la irradiación, especialmente con irradiación con rayos gamma.

40 También es posible la adición, la incorporación o el recubrimiento de o con principios activos antimicrobianos o biológicos que repercuten positivamente, por ejemplo, en la cicatrización y la prevención de cargas de gérmenes.

Ejemplos

45 Siempre y cuando no se caracterice de otro modo, todos los porcentajes en peso se refieren al peso. La determinación de los contenidos de sólidos se realizó según DIN-EN ISO 3251. La determinación de las viscosidades se realizó a 23 °C y se realizó según DIN 53019. Los contenidos de NCO se determinaron volumétricamente según DIN-EN ISO 11909.

Sustancias usadas y abreviaturas:

Carboxilato 1: 10 % de oleato de sodio en agua

Carboxilato 2: 10 % de 2-etilhexanoato de sodio en agua

50 Agente dispersante EM: polioléter de índice de OH 70 mg de KOH/g (Rhein Chemie Rheinau GmbH,

	Mannheim, DE)
	Aditivo VP.PU 3240: poliglicoléster de índice de OH 100 mg de KOH/g (Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim, DE)
5	Tegostab [®] B 2370: copolímero de bloques de polisiloxano-polioxilalquileo (Degussa-Goldschmidt AG, Essen, DE)
	Desmodur [®] N 3400: poliisocianato alifático (uretdiona de HDI), contenido de NCO 21,8 %
	Desmodur [®] N 3600: poliisocianato alifático (isocianurato de HDI), contenido de NCO 24 %
	Pluronic [®] PE 3500: copolímero de bloques de OE/OP (BASF, Ludwigshafen, DE)
	Pluronic [®] PE 6800: copolímero de bloques de OE/OP (BASF, Ludwigshafen, DE)
10	Desmophen [®] 41 WB01: poliéter de índice de OH 37 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)
	Poliéter PW 56: poliéter de índice de OH 56 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)
	Poliéter PEG 400: poliéter de índice de OH 280 mg de KOH/g (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
15	Poliéter LB 25: poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno, peso molecular numérico medio 2250 g/mol, índice de OH 25 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

Ejemplo 1: Preparación del prepolímero de poliuretano 1

20 A una mezcla de 1000 g de HDI y 1 g de cloruro de benzoílo se añadieron gota a gota a 80 °C en el transcurso de 3 h 1000 g de un poli(óxido de alquileo) con una masa molar de 4680 g/mol iniciado sobre glicerina, una proporción en peso de óxido de etileno del 72 % y una proporción en peso de óxido de propileno del 28 % que previamente se había secado a 100 °C durante 6 h a una presión de 0,1 mbar (10 Pa), y se agitó durante 12 h. El HDI en exceso se eliminó por destilación de película a 130 °C y 0,1 mbar (10 Pa), estabilizándose los constituyentes no volátiles con 1 g de ácido cloropropiónico. Se obtuvo un prepolímero con un contenido de NCO del 2,77 % y una viscosidad de 3500 mPas.

Ejemplo 2: Preparación del prepolímero de poliuretano 2

30 A una mezcla de 200 g de HDI, 1 g de cloruro de benzoílo y 1 g de tosilato de metilo se añadieron gota a gota a 80 °C en el transcurso de 2 h 400 g de un poli(óxido de alquileo) con una masa molar de 5800 g/mol iniciado sobre glicerina, un contenido de óxido de etileno del 80 % y un contenido de óxido de propileno del 20 % que previamente se había secado a 100 °C durante 6 h a una presión de 0,1 mbar (10 Pa), y se agitó durante 12 h. El HDI en exceso se eliminó por destilación de película a 130 °C y 0,1 mbar (10 Pa). Se obtuvo un prepolímero con un contenido de NCO del 2,31 % y una viscosidad de 6070 mPas.

Ejemplo 3: Preparación del prepolímero de poliuretano 3

35 A una mezcla de 1440 g de HDI y 4 g de cloruro de benzoílo se añadieron gota a gota a 80 °C en el transcurso de 2 h 2880 g de un poli(óxido de alquileo) con una masa molar de 4680 g/mol iniciado sobre glicerina, una proporción en peso de óxido de etileno del 72 % y una proporción en peso de óxido de propileno del 28 % que previamente se había secado a 100 °C durante 6 h a una presión de 0,1 mbar (10 Pa), y se agitó durante 1 h. El HDI en exceso se eliminó por destilación de película a 130 °C y 0,1 mbar (10 Pa). Se obtuvo un prepolímero con un contenido de NCO del 2,11 % y una viscosidad de 3780 mPas.

Ejemplo 4: Preparación del prepolímero de poliuretano 4

40 A una mezcla de 200 g de IPDI, 1 g de cloruro de benzoílo y 1 g de tosilato de metilo se añadieron gota a gota a 80 °C en el transcurso de 2 h 400 g de un poli(óxido de alquileo) con una masa molar de 5800 g/mol iniciado sobre glicerina, un contenido de óxido de etileno del 80 % y un contenido de óxido de propileno del 20 % que previamente se había secado a 100 °C durante 6 h a una presión de 0,1 mbar (10 Pa), y se agitó durante 12 h. El IPDI en exceso se eliminó por destilación de película a 130 °C y 0,1 mbar (10 Pa). Se obtuvo un prepolímero con un contenido de NCO del 2,36 % y una viscosidad de 8800 mPas.

Ejemplos 5-13: Preparación de espumas a partir de los prepolímeros de poliuretano 1-3

Los dos componentes de isocianato se homogeneizaron 15 segundos con un número de revoluciones del agitador de 1200 rpm, luego se pesaron los otros componentes, se agitaron otros 10 segundos y se transfirieron a un vaso de precipitados de 500 ml de volumen.

Componente [g]	Ejemplo								
	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Prepolímero	36,0 ¹⁾	36,0 ²⁾	36,0 ²⁾	36,0 ²⁾	36,0 ²⁾	20,0 ²⁾	20,0 ²⁾	20,0 ²⁾	20,0 ²⁾
Oligómero	4,0 ⁴⁾	4,0 ⁴⁾	4,0 ⁴⁾	4,0 ⁴⁾	4,0 ⁴⁾	2,2 ⁵⁾	2,2 ⁴⁾		2,2 ⁴⁾
Aditivo	0,6 ⁶⁾	0,6 ⁶⁾	1,2 ⁷⁾		0,6 ⁸⁾		0,4 ⁹⁾	0,4 ⁹⁾	0,4 ⁹⁾
DBU	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03 ¹⁰⁾	0,03	0,03 ¹⁰⁾	0,03 ¹⁰⁾
Carboxilato	2,0 ¹¹⁾	2,0 ¹²⁾	2,0 ¹¹⁾	2,0 ¹¹⁾	2,0 ¹¹⁾	1,1 ¹¹⁾	1,1 ¹¹⁾	1,1 ¹¹⁾	1,1 ¹¹⁾
Tiempo de inicio [s]	7	35	30	15	26	28	20	30	20
Densidad aparente [g/cm ³]	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,14	0,17	0,27	0,13
¹⁾ Prepolímero 2; ²⁾ Prepolímero 1; ³⁾ Prepolímero 3; ⁴⁾ Desmodur N 3400; ⁵⁾ Desmodur N 3600; ⁶⁾ Agente dispersante EM; ⁷⁾ Aditivo VP.PU 3240/Tegostab [®] B 2370 (cada uno al 50 %); ⁸⁾ Pluronic [®] PE 3500; ⁹⁾ Pluronic [®] PE 6800; ¹⁰⁾ disuelto en 0,5 g de Desmophen [®] 41WB01; ¹¹⁾ Carboxilato 1; ¹²⁾ Carboxilato 2									

5

En los Ejemplos 5 a 13 se obtuvieron espumas de estructura celular regularmente fina que son dimensionalmente estables y elásticas. Muestran después de la carga una resiliencia muy fuerte y una baja deformación permanente por compresión con una dureza a la compresión relativamente baja de 1-5 kPa al 40 % de compresión a mayores densidades aparentes. Esto es importante para una buena capacidad de absorción de exudado de heridas y la adaptación a los contornos. A modo de ejemplo, según la norma ISO 10993.5 se mostró que la espuma resultante del Ejemplo 13 podía clasificarse como no citotóxica.

10

Como muestra el Ejemplo 12, omitiendo los oligómeros heterocíclicos B) resultan espumas de poliuretano más compactas.

Ejemplo comparativo 1: Reacción libre de carboxilato de los prepolímeros

En condiciones comparables a las de los Ejemplos 5-13, inicialmente se homogeneizaron 20,0 g de prepolímero 1 y 2,2 g de Desmodur N 3400 y a continuación se mezclaron con una disolución de 0,03 g de DBU en 1,0 g de agua. Después de un tiempo de inicio de 20 segundos empezó la expansión de la espuma, sin embargo la espuma resultante sufrió un fuerte encogimiento. La adición de coadyuvantes de espumación en sí conocidos como, por ejemplo, Pluronic[®] PE 6800 a la disolución acuosa del catalizador tampoco evitó este encogimiento.

Como ilustra este ejemplo comparativo, los carboxilatos según la invención representan un componente crucial en la preparación de espumas descrita: sin estas sales, después de la espumación de las espumas de poliuretano se produce un fuerte encogimiento – también a pesar de la adición de aditivos de espumas en general conocidos –, lo que no se prefiere en la técnica de la producción. Igualmente, con el uso de sulfatos o fosfatos alcalinos correspondientes se observa un fuerte encogimiento en las espumas de poliuretano resultantes.

Ejemplos 14-17: Preparación de espumas a partir del prepolímero de poliuretano 1

20,0 g de prepolímero 1 y 2,2 g de Desmodur[®] N 3400 se homogeneizaron 15 segundos con un número de revoluciones del agitador de 1200 rpm, luego se pesaron 0,03 g de DBU disuelto en 0,5 g de Desmophen[®] 41WB01, 1,1 g de carboxilato 1 y 0,2 g del componente de alcohol, se agitaron otros 10 segundos y se transfirieron a un vaso de precipitados de 250 ml de volumen.

30

	Ejemplo			
	14	15	16	17
Alcohol	1,4-Butanodiol	Poliéter PEG 400	Poliéter PW 56	Poliéter LB 25
Tiempo de inicio [s]	20	21	20	30
Densidad aparente [g/cm ³]	0,13	0,13	0,12	0,16

Como ilustran los Ejemplos 14 a 17, después de la mezcla de los carboxilatos acuosos según la invención con dioles también se obtuvieron espumas de estructura celular regularmente fina que son dimensionalmente estables y elásticas.

5 **Ejemplos 18-24: Preparación de espumas a partir del prepolímero de poliuretano 1**

20,0 g de prepolímero 1 y 2,2 g de Desmodur[®] N 3400 se homogeneizaron 15 segundos con un número de revoluciones del agitador de 1200 rpm, luego se pesaron 0,03 g de catalizador y 1,1 g de carboxilato 1, se agitaron otros 10 segundos y se transfirieron a un vaso de precipitados de 250 ml de volumen.

	Ejemplo						
	18	19	20	21	22	23	24 ¹⁾
Catalizador	DBU	DABCO	SO	ZO	TMG	-	-
Tiempo de inicio [s]	20	40	30	60	40	50	120
Densidad aparente [g/cm ³]	0,13	0,11	0,13	0,13	0,16	0,13	0,11
Estructura celular	fina	fina	fina	muy gruesa	fina	media	fina

¹⁾ El carboxilato 1 se sustituye por 1,0 g de una disolución acuosa al 2 % de oleato de sodio

10 Como ilustran los Ejemplos 18 a 22, con la elección del catalizador también pudo influirse, además de la velocidad de reacción, la estructura celular. Además, los Ejemplos 23 y 24 ilustran que el carboxilato 1 también posee propiedades catalíticas.

Ejemplo 25: Preparación de una espuma a partir del prepolímero de poliuretano 4

15 Para determinar la dureza a la compresión según DIN 53577 y la densidad aparente según DIN 53420, en un recipiente de polipropileno de 1000 ml se homogeneizaron 108 g de prepolímero 4 y 12 g de Desmodur N 3400 durante 15 segundos con un número de revoluciones del agitador de 1200 rpm. A continuación se añadieron 1,8 g de agente dispersante EM, 0,15 g de DBU y 3 g de carboxilato 1 y la cantidad se agitó durante otros 10 segundos. La espuma curada resultante no mostró una gran adhesión a la pared del recipiente. Al 40 % de compresión poseyó una dureza a la compresión de 3,1 kPa, así como una densidad aparente de 0,08 g/cm³.

20 **Ejemplo 26: Determinación de la cantidad de extracto de la espuma de poliuretano 5**

10 g de la espuma del Ejemplo 5 se dispusieron durante 48 horas en 300 ml de agua desmineralizada a 36 °C y la cantidad de extracto se determinó por valoración de la demanda química de oxígeno según DIN EN 1484. Ascendió al 0,6 % en peso.

Ejemplo 27: Determinación de la cantidad de extracto de la espuma de poliuretano 8

25 4,7 g de la espuma del Ejemplo 8 se dispusieron durante 7 días en 220 ml de agua desmineralizada a 37 °C y la cantidad de extracto se determinó por valoración de la demanda química de oxígeno según DIN EN 1484. Ascendió al 0,2 % en peso.

El Ejemplo 24 del documento US 5065752, el único ejemplo en el que al menos una cantidad parcial del isocianato era alifática, describe una espuma con un contenido de extracto del 30 % en peso.

Ejemplo 28 a 30: Formulación con agua en exceso

El Ejemplo 29 y 30 muestran en comparación con el Ejemplo 28 (sin agua adicional) que mediante la adición de cantidades en exceso de agua a la formulación se alarga el tiempo de procesamiento (tiempo de colada) y así se obtienen espumas homogéneas de poro extremadamente fino. Mediante la dilución con agua se obtienen espumas más delgadas, pero muy homogéneas, que son especialmente adecuadas para apósitos para heridas.

5

Componente [g]			
	28	29	30
Prepolímero	20,0 ¹⁾	20,0 ¹⁾	20,0 ¹⁾
Oligómero	2,2 ²⁾	2,2 ²⁾	2,2 ²⁾
DBU	0,027	0,027	0,027
Carboxilato	1,1 ³⁾	1,1 ³⁾	1,1 ³⁾
Agua	0	4	10
Tiempo de inicio [s]	25	40	60
Tiempo de colada (s)	35	50	70
Densidad aparente [g/cm ³]	0,17	0,26	0,40
Espesor de la espuma después de la colada (mm)	15	8	4
Calidad del poro	Fino pero no homogéneo, localmente poros gruesos	Muy fino y homogéneo	Muy fino y homogéneo
¹⁾ Prepolímero 2 ²⁾ Desmodur N 3400; ³⁾ Carboxilato 1, disolución al 10 % en agua			

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano alifáticas e hidrófilas en el que se proporcionan, se espuman y se curan composiciones que comprenden

5 A) prepolímeros con funcionalidad isocianato con una proporción en peso de diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular con una masa molar de 140 a 278 g/mol de menos del 1,0 % en peso referido al prepolímero, que pueden obtenerse mediante reacción de

A1) diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular de una masa molar de 140 a 278 g/mol con

10 A2) poli(óxidos de alquileo) di a hexafuncionales de un índice de OH de 22,5 a 112 mg de KOH/g y una proporción de óxido de etileno del 50 al 100 % en moles referido a la cantidad total de grupos oxialquileo contenidos,

B) dado el caso compuestos que son oligómeros heterocíclicos de 4 anillos o de 6 anillos de diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular con una masa molar de 140 a 278 g/mol,

C) agua,

D) dado el caso catalizadores,

15 E) ácidos monocarboxílicos C₈ a C₂₂ o sus sales de amonio o alcalinas o ácidos dicarboxílicos C₁₂ a C₄₄ o sus sales de amonio o alcalinas,

F) dado el caso tensioactivos y

G) dado el caso alcoholes mono o polihidroxílicos.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de NCO de los prepolímeros con funcionalidad isocianato A) asciende al 1,5 al 3,0 % en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en A1) se usa exclusivamente HDI, IPDI o sus mezclas entre sí.

25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en A2) se usan como poli(óxidos de alquileo) copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido de óxido de etileno, referido a la cantidad total de grupos oxialquileo contenidos, del 60 al 85 % en moles, iniciado sobre polioles o aminas.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los poli(óxidos de alquileo) del componente A2) presentan pesos moleculares numéricos medios de 3000 a 8500 g/mol.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los poli(óxidos de alquileo) del componente A2) presentan funcionalidades OH de 3 a 4.

30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en el componente B) se usan oligómeros heterocíclicos de 4 anillos.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como catalizadores del componente D) se usan sales metálicas, aminas, amidinas y guanidinas.

35 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los componentes A) a E) se usan en las siguientes cantidades:

100 partes en peso de prepolímeros con funcionalidad isocianato A)

5 a 15 partes en peso de oligómeros heterocíclicos B)

1 a 200 partes en peso de agua C)

0,1 a 0,5 partes en peso de catalizadores D)

40 0,1 a 1 partes en peso de ácidos monocarboxílicos C₈ a C₁₂ o sus sales de amonio o alcalinas o de ácidos dicarboxílicos C₁₂ a C₄₄ o sus sales de amonio o alcalinas como componente E)

10.- Composiciones que comprenden

A) prepolímeros con funcionalidad isocianato con una proporción en peso de diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular con una masa molar de 140 a 278 g/mol de menos del 1,0 % en peso referido al prepolímero, que pueden obtenerse mediante reacción de

A1) diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular de una masa molar de 140 a 278 g/mol con

5 A2) poli(óxidos de alquileo) di a hexafuncionales, preferiblemente tri a hexafuncionales, de un índice de OH de 22,5 a 112, preferiblemente de 31,5 a 56, y una proporción de óxido de etileno del 50 al 100 % en moles, preferiblemente del 60 al 85 % en moles, referido a la cantidad total de grupos oxialquileo contenidos,

10 B) dado el caso compuestos que son oligómeros heterocíclicos de 4 anillos o de 6 anillos de diisocianatos alifáticos de bajo peso molecular con una masa molar de 140 a 278 g/mol,

C) agua,

D) dado el caso catalizadores,

E) ácidos monocarboxílicos C₈ a C₂₂ o sus sales de amonio o alcalinas o ácidos dicarboxílicos C₁₂ a C₄₄ o sus sales de amonio o alcalinas,

15 F) dado el caso tensioactivos y

G) dado el caso alcoholes mono o polihidroxílicos.

11.- Espumas de poliuretano que pueden obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 o a partir de composiciones según la reivindicación 10.

20 12.- Apósitos para heridas, artículos cosméticos o productos de incontinencia que pueden obtenerse usando espumas de poliuretano según la reivindicación 11.