



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0709826-0 A2**

(22) Data de Depósito: 29/03/2007
(43) Data da Publicação: 26/07/2011
(RPI 2116)



(51) Int.Cl.:

A61L 15/26 2006.01
C08G 18/08 2006.01
C08G 18/12 2006.01
C08G 18/28 2006.01
C08G 18/40 2006.01
C08G 18/44 2006.01
C08G 18/48 2006.01
C08G 18/72 2006.01
C08J 9/30 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO**

(30) Prioridade Unionista: 08/04/2006 DE 10 2006 016 639.6

(73) Titular(es): Bayer Innovation GMBH, Bayer Materialsience AG

(72) Inventor(es): Burkhard Fugmann, Melita Dietze, Michael Heckes, Michael Mager, Sebastian Dörr, Thomas Feller, Thorsten Rische

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007002801 de 29/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/115697 de 18/10/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO presente invenção refere-se a um processo para a produção de espumas de poliuretano, através da espumação e secagem de dispersões especiais de poliuretano.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO**".

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de espumas de poliuretano, através da espumação e secagem de dispersões especiais de poliuretano.

No tratamento de feridas, o uso de espumas de poliuretano como curativo de feridas é conhecido há muito tempo. Para assegurar uma boa absorção do líquido da ferida, utilizam-se, para esse fim, geralmente espumas hidrófilas de poliuretano. Essas são obtidas através da reação de misturas de diisocianatos e polióis ou pré-polímeros de poliuretano NCO funcionais com água na presença de certos catalisadores, bem como de aditivos (de espuma). Em geral, utilizam-se aqui diisocianatos aromáticos, visto que estes se deixam espumar da melhor maneira. Inúmeras formas de concretização desses processos são conhecidas, descritas, por exemplo, na US 3.978.266, US 3.975.567 e EP-A 0.059.048. Contudo, os processos mencionados acima apresentam a desvantagem, de que devem ser utilizadas misturas reativas, contendo diisocianatos ou pré-polímeros correspondentes, cujo manuseio é tecnicamente oneroso, pois são necessárias, por exemplo, medidas de segurança correspondentes.

Além disso, sabe-se que é possível produzir espumas a partir de dispersões de poliuretano, introduzindo-se ar através de vigorosa agitação na presença de aditivos (de espuma) adequados. Após a secagem e endurecimento, obtêm-se as chamadas espumas mecânicas de poliuretano. Tais espumas são descritas em conexão com curativos de feridas na EP-A 0.235.949 e EP-A 0.246.723, acrescentando-se à espuma ou um polímero auto-adesivo ou a espuma é aplicada sobre um filme de um polímero auto-adesivo. Não se descreve o uso das espumas como tais, isto é, sem polímeros auto-adesivos. Além disso, os exemplos enumerados na EP 0.235.949 e EP 0.246.723 descrevem obrigatoriamente o uso de poliaziridinas como reticuladores, que, de acordo com o atual estado de conhecimento, não são mais aceitáveis devido a sua toxicidade. Além disso, para a reticulação precisam ser aplicadas altas temperaturas de tratamento em estufa, que são

indicados 100°C a 170°C. Na US 4.655.210 descreve-se o uso das espumas mecânicas mencionadas acima para curativos de feridas, que apresentam uma formação especial de suporte, espuma e camada de contato com a pele.

5 As dispersões de poliuretano descritas na EP-A 0.235.949, EP-A 0.246.723 e US 4.655.210 são anionicamente hidrofiladas através da incorporação de certos ácidos carboxílicos, tais como ácidos dimetilolcarboxílicos e neutralização dos ácidos carboxílicos com aminas terciárias, por exemplo, trietilamina. Contudo, os carboxilatos de amônio formados dessa maneira
10 são decomponíveis, especialmente a altas temperaturas, pelo que as aminas são novamente liberadas. Essa é uma grande desvantagem no processamento desses produtos e particularmente no contato com a pele. Além disso, na produção dessas dispersões de poliuretano os ácidos dimetilolcarboxílicos foram empregados dissolvidos, por exemplo, em dimetilformamida ou N-
15 metilpirrolidona, pelo que os produtos fabricados apresentam, ao todo, um alto teor de componentes orgânicos voláteis, perigoso com respeito à saúde (VOC), no caso do emprego de Witcobond™ 290 H 10,8 g/litro (sem água).

 Além disso, a EP-A 0.760.743 descreve tais espumas mecânicas à base de dispersões de látex, que no entanto, não consistem em poliuretanos e apresentam propriedades mecânicas piores.
20

 Por conseguinte, o objeto da presente invenção foi a produção de novos curativos de feridas à base de poliuretanos, que são acessíveis da maneira mais simples possível e sem o uso de componentes de formação ou aditivos nocivos à saúde. Outra condição é que esses curativos de feridas
25 apresentem boas propriedades mecânicas, uma alta capacidade de absorção da solução salina fisiológica, bem como uma alta permeabilidade ao vapor de água.

 Verificou-se, agora, que tais curativos de feridas à base de poliuretano são acessíveis, em que composições, que contêm dispersões de poliuretano aquosas especiais, são espumadas e, em seguida, fisicamente se-
30 cadas.

 Por conseguinte, o objeto da presente invenção é um processo

para a produção de curativos de feridas, no qual as composições contendo dispersões de poliuretano aquosas (I), anionicamente hidrofílicas, são espumadas e secadas fisicamente sem reticulação química.

5 Por reticulação no sentido da presente invenção, entende-se a formação de ligações covalentes.

Curativos de feridas de espumas de poliuretano no sentido da invenção, são materiais porosos, preferivelmente com abertura de células, pelo menos, parcialmente presente, os quais consistem essencialmente em poliuretanos e protegem feridas no sentido de uma cobertura estéril contra
10 germes ou influências ambientais, apresentam uma absorção rápida e elevada de solução salina fisiológica ou líquido de ferida, providenciam um clima adequado para a ferida através da permeabilidade úmida adequada e apresentam uma estabilidade mecânica satisfatória.

Preferivelmente, as dispersões de poliuretano especiais (I) apresentam um baixo grau de grupos aniônicos hidrófilos, preferivelmente de 0,1 a 15 miliequivalentes por 100g de poliuretano (resina sólida).

Para obter uma boa estabilidade à sedimentação, o tamanho de partícula de média numérica das dispersões de poliuretano especiais é de menos do que 750 nm, de modo particularmente preferido, de menos de 500
20 nm, determinado por meio de espectroscopia de correlação de laser.

Preferivelmente, as dispersões de poliuretano (I) possuem teores sólidos de 30 a 70 % em peso, de modo particularmente preferido, 50 a 70 % em peso, de modo muito particularmente preferido, 55 a 65 % em peso e especialmente 60 a 65 % em peso, em relação ao poliuretano contido nes-
25 tas.

Preferivelmente, essas dispersões de poliuretano apresentam menos do que 0,5 % em peso, de modo particularmente preferido, menos do que 0,2 % em peso, em relação a toda a dispersão, de aminas orgânicas não ligadas.

30 Tais dispersões de poliuretano (I) a serem preferivelmente utilizadas, podem ser obtidas, em que

A) pré-polímeros isocianato funcionais são produzidos a partir de

A1) poliisocianatos orgânicos

A2) polióis polímeros com pesos moleculares de média numérica de 400 a 8000 g/mol, preferivelmente 400 a 6000 g/mol e de modo particularmente preferido, de 600 a 3000 g/mol e funcionalidades OH de 1,5 a 6,
5 preferivelmente 1,8 a 3, de modo particularmente preferido, de 1,9 a 2,1 e

A3) compostos eventualmente hidróxi funcionais com pesos moleculares de 62 a 399 g/mol e

A4) agentes de hidrofilação eventualmente reativos em relação aos isocianatos, aniônicos ou potencialmente aniônicos e eventualmente
10 não-aniônicos
e

B) em seguida, seus grupos NCO livres são reagidos inteira ou parcialmente

B1) eventualmente com compostos aminofuncionais com pesos
15 moleculares de 32 a 400 g/mol e

B2) com agentes de hidrofilação aminofuncionais, aniônicos ou potencialmente aniônicos
com prolongamento de cadeia e os pré-polímeros são dispersos antes, durante ou após o estágio B) em água.

20 Caso seja desejado, o pré-polímero pode ser convertido antes, durante ou após a dispersão através da incorporação de uma base para a forma aniônica.

Para obter uma hidrofilação aniônica, devem ser usados agentes de hidrofilação em A4) e/ou B2), que apresentam, pelo menos, um grupo
25 reativo em relação aos grupos NCO, tais como grupos amino, hidróxi ou tiol e além disso, apresentam -COO^- ou -SO_3^- ou -PO_3^{2-} como formas aniônicas ou como suas formas ácidas inteira ou parcialmente protonizadas como grupos potencialmente aniônicos.

Em A4) e/ou B2) tais compostos são preferivelmente usados para a hidrofilação aniônica ou potencialmente aniônica, que apresentam como
30 funcionalidade aniônica ou potencialmente aniônica, exclusivamente grupos de ácido sulfônico ou sulfonato ($\text{-SO}_3\text{H}$ ou $\text{-SO}_3\text{M}$, com M = metal alcalino ou

alcalino-terroso).

Poliisocianatos adequados do componente A1) são os poliisocianatos alifáticos ou cicloalifáticos conhecidos em si pelo técnico com uma funcionalidade maior ou igual a 2.

5 Exemplos de tais poliisocianatos adequados são 1,4-butilenodiisocianato, 1,6-hexametilenodiisocianato (HDI), isoforonodiisocianato (IPDI), 2,2,4- e/ou 2,4,4-trimetil-hexametilenodiisocianato, os bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isômeros ou suas misturas com teor de isômero desejado, 1,4-ciclohexilenodiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-
10 octanodiisocianato (nonanotriisocianato), bem como alquil-2,6-diisocianatohexanoatos (diisocianatos de lisina) com grupos C1-C8-alkila.

Além dos poliisocianatos mencionados acima, também podem ser empregados diisocianatos que apresentam uma funcionalidade de \geq , com estrutura uretodiona, isocianurato, uretano, alofanato, biureto, iminoo-
15 xadiazindiona ou oxadiazintriona, bem como misturas proporcionais destes.

Trata-se preferivelmente de poliisocianatos ou misturas de poliisocianatos da natureza mencionada acima com grupos exclusivamente ligados alifática ou cicloalifaticamente ou de misturas destes e com uma funcionalidade NCO média da mistura de 2 a 4, preferivelmente 2 a 2,6 e de modo
20 particularmente preferido, de 2 a 2,4.

Em A1) utilizam-se de modo particularmente preferido o hexametilenodiisocianato, isoforonodiisocianato ou os bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isômeros, bem como misturas dos diisocianatos mencionados acima.

25 Em A2) utilizam-se polióis polímeros com um peso molecular de média numérica M_n de 400 a 8000 g/mol, preferivelmente de 400 a 6000 g/mol e de modo particularmente preferido, de 600 a 3000 g/mol. Esses apresentam preferivelmente uma funcionalidade OH de 1,5 a 6, de modo particularmente preferido, de 1,8 a 3, de modo muito particularmente preferido,
30 de 1,9 a 2,1.

Tais polióis polímeros são os poliéster-polióis, poliacrilato-polióis, poliuretano-polióis, policarbonato-polióis, poliéter-polióis, poliéster-

poliacrilato-polióis, poliuretano-poliacrilato-polióis, poliuretano-poliéster-polióis, poliuretano-poliéter-polióis, poliuretano-policarbonato-polióis e poliéster-policarbonato-polióis conhecidos em si da tecnologia de lacas de poliuretano. Esses podem ser aplicados em A2) individualmente ou em misturas
5 desejadas entre si.

Tais poliéster-polióis são policondensados conhecidos em si de di-, bem como eventualmente tri- e tetrazóis e ácidos di-, bem como eventualmente tri- e tetracarboxílicos ou ácidos hidroxicarboxílicos ou lactonas. Ao invés dos ácidos policarboxílicos livres também é possível usar os anidridos
10 de ácido policarboxílico correspondentes ou ésteres de ácido policarboxílico correspondentes de álcoois inferiores para a produção dos poliésteres.

Exemplos de dióis adequados são etilenoglicol, butilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, polialquilenoglicóis, tal como polietilenoglicol, além disso, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isômeros, neopentilglicol ou éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, sendo preferidos o hexanodiol(1,6) e isômeros, butanodiol(1,4), neopentilglicol e éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico. Além disso, também podem ser usados polióis, tais como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenzeno ou trishidroxietilisocianurato.
20

Como ácidos dicarboxílicos podem ser usados o ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido malônico, ácido córtico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico e/ou ácido 2,2-dimetilsuccínico. Os anidridos correspondentes também podem ser usados como fonte de ácido.
25

Conquanto a funcionalidade média do poliálcool a ser esterificado é > do que 2, os ácidos monocarboxílicos, tais como ácido benzóico e ácido hexanocarboxílico também podem ser adicionalmente usados.
30

Ácidos preferidos são ácidos alifáticos ou aromáticos do tipo mencionado acima. De modo particular, preferem-se o ácido adípico, ácido

isofáltico e ftálico.

Ácidos hidroxicarboxílicos, que podem ser co-usados como participantes de reação na produção de um poliéster-poliol com grupos hidroxila terminais, são por exemplo, ácido hidroxicaprônico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanóico, ácido hidroxiesteárico e similares. Lactonas adequadas são caprolactona, butirolactona e homólogos. A caprolactona é a preferida.

Do mesmo modo, em A2) é possível utilizar policarbonatos que apresentam grupos hidroxila, preferivelmente policarbonato-dióis, com pesos moleculares de média numérica M_n de 400 a 8000 g/mol, preferivelmente 600 a 3000 g/mol. Esses podem ser obtidos através da reação de derivados de ácido carbônico, tais como difenilcarbonato, dimetilcarbonato ou fosgênio, com polióis, preferivelmente dióis.

Exemplos de tais dióis são etilenoglicol, 1,2- e 1,3-propanodiol, 1,3- e 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenoglicol, polipropilenoglicóis, dibutilenoglicol, polibutilenoglicóis, bisfenol A e dióis modificados por lactona do tipo mencionado acima.

O componente diol contém preferivelmente 40 a 100 % em peso, de hexanodiol, é dada preferência aos 1,6-hexanodiol e/ou derivados de hexanodiol. Tais derivados de hexanodiol baseiam-se em hexanodiol e apresentam, além de grupos OH terminais, grupos éster ou éter. Tais derivados podem ser obtidos através da reação de hexanodiol com caprolactama em excesso ou através da eterificação de hexanodiol consigo mesmo para formar o di- ou trihexilenoglicol.

Ao invés ou adicionalmente a policarbonato-dióis puros, podem ser usados também poliéter-policarbonato-dióis em A2).

Os policarbonatos que apresentam grupos hidroxila têm preferivelmente estrutura linear.

Do mesmo modo, em A2) podem ser usados poliéter-polióis.

São adequados, por exemplo, os poliéteres de politetrametileno-glicol conhecidos em si da química de poliuretanos, tais como podem ser

obtidos através da polimerização de tetrahidrofurano por meio de abertura de anel catiônica.

Poliéter-polióis igualmente adequados são os produtos de adição conhecidos em si de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno e/ou epiclorohidrina com moléculas de partida di- ou polifuncionais. Poliéter-polióis, à base da adição pelo menos proporcional de 5 óxido de etileno com moléculas de partida di- ou polifuncionais, também podem ser usados como componente A4) (agentes de hidrofilação não-iônicos).

10 Como moléculas de partida adequadas podem ser usados todos os compostos conhecidos do estado da técnica, tais como, por exemplo, água, butildiglicol, glicerina, dietilenoglicol, trimetilolpropano, propilenoglicol, sorbitol, etilenodiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol.

Em A3) podem ser usados polióis da faixa de peso molecular 15 mencionada com até 20 átomos de carbono, tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenoglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, éter hidroquinonodihidroxietílico, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado, (2,2-bis(4- 20 hidroxiciclohexil)propano), trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, bem como suas misturas desejadas entre si.

Também são adequados dióis de ésteres da faixa de peso molecular mencionada, tais como éster de ácido α -hidroxibutil--hidroxicaprônico, éster de ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, éster (β -hidroxietílico) de ácido 25 adípico ou éster bis(β -hidroxietílico) de ácido tereftálico.

Além disso, em A3) também podem ser usados compostos contendo grupos hidroxila monofuncionais, reativos em relação aos isocianatos. Exemplos de tais compostos monofuncionais são etanol, n-butanol, éter etilenoglicolmonobutílico, éter dietilenoglicolmonometílico, éter etilenoglicolmonobutílico, éter propilenoglicolmonometílico, éter dipropilenoglicolmonometílico, éter tripropilenoglicolmonometílico, éter dipropilenoglicolmonopropílico, éter propilenoglicolmonobutílico, éter dipropilenoglicolmonobutílico, éter tri-

propilenoglicolmonobutílico, 2-etil-hexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol.

Compostos anionicamente hidrofílicos adequados do componente A4) são sais dos ácidos mono- e dihidroxissulfônicos. Exemplos de tais agentes de hidrofilação aniônicos são o produto de adição de bissulfito de sódio com buten-2-diol-1,4, tal como descrito na DE-A 2.446.440, página 5 - 9, fórmula I-III.

Compostos não-ionicamente hidrofílicos adequados do componente A4) são, por exemplo, éteres polioxilalquilênicos, que contêm pelo menos um grupo hidróxi, amino ou tiol. São exemplos os álcoois de óxido de polialquilenos-poliéter monohidroxil funcionais, que na média estatística apresentam 5 a 70, preferivelmente 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tais como são acessíveis de maneira em si conhecida através da alcoilação de moléculas de partida adequadas (por exemplo, em Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edição, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim página 31-38). Esses são ou éteres de óxido de polietileno puros ou éteres de óxido de polialquilenos misturados, sendo que eles contêm pelo menos 30 % em mol, preferivelmente pelo menos 40 % em mol, em relação a todas as unidades de óxido de alquilenos contidas, de unidades de óxido de etileno.

Compostos não-iônicos particularmente preferidos são poliéteres de óxido de polialquilenos monofuncionais misturados, que apresentam 40 a 100 % em mol, de unidades de óxido de etileno e 0 a 60 % em mol, de unidades de óxido de propileno.

Moléculas de partida adequadas para tais agentes de hidrofilação não-iônicos são monoálcoois saturados, tais como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, os pentanóis, hexanóis, octanóis e nonanóis isômeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, os metilciclohexanóis isômeros ou hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano ou álcool tetrahidrofurfurílico, éteres dietilenoglicolmonoalquílicos, tal como, por exemplo, éter dietilenoglicolmonobutílico, álcoois insaturados, tais como ál-

cool alílico, álcool 1,1-dimetilalílico ou álcool oleínico, álcoois aromáticos, tal como fenol, os cresóis isômeros ou metoxifenóis, álcoois aralifáticos, tais como álcool benzílico, álcool anísico ou álcool cinâmico, monoaminas secundárias, tais como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, 5 dibutilamina, bis-(2-etil-hexil)-amina, N-metil- e N-etilciclohexilamina ou diciclohexilamina, bem como aminas heterocíclicas secundárias, tais como morfolina, pirrolidina, piperidina ou 1H-pirazol. Moléculas de partida preferidas são monoálcoois saturados do tipo mencionado acima. Como moléculas de partida utilizam-se de modo particularmente preferido os éteres dietileno- 10 glicolmonobutílicos ou n-butanol.

Óxidos de alquilenos adequados para a reação de alcoxilação são especialmente óxido de etileno e óxido de propileno, que podem ser usados na ordem desejada ou também na mistura com a reação de alcoxilação.

15 Como componente B1) podem ser usadas di- ou poliaminas, tais como 1,2-etilenodiamina, 1,2- e 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforonodiamina, mistura isomérica de 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-hexametilenodiamina, 2-metilpentametilenodiamina, dietilenotriamina, 4,4-diaminodiciclohexilmetano e/ou dimetiletilenodiamina.

20 Além disso, como componente B1) também podem ser usados compostos, que além de um grupo amino primário, também apresentam grupos amino secundários ou além de um grupo amino (primário ou secundário) também apresentam grupos OH. Exemplo destes são aminas primárias/secundárias, tais como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3- 25 amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas, tais como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina.

Além disso, como componente B1) podem ser usados também compostos amina monofuncionais, reativos em relação ao isocianato, tais 30 como, por exemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, die-

til(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina ou derivados substituídos adequados dos mesmos, amidaminas de aminas diprimárias e ácidos monocarboxílicos, monocetiminas de aminas diprimárias, aminas primárias/terciárias, tal como N,N-dimetilaminopropilamina.

5 Compostos anionicamente hidrofilizantes adequados do componente B2), são sais de metais alcalinos dos ácidos mono- e diaminossulfônico. Exemplos de tais agentes de hidrofilação aniônicos são sais do ácido 2-(2-aminoetilamino)etanossulfônico, ácido etilenodiaminopropil- ou -butilsulfônico, ácido 1,2- ou 1,3-propilenodiamin- β -etilsulfônico ou taurina.

10 Além disso, o sal do ácido ciclohexilaminopropanossulfônico (CAPS) da WO-A 01/88006 pode ser usado como agentes de hidrofilação aniônico.

Agentes de hidrofilação aniônicos B2) particularmente preferidos são aqueles, que contêm grupos sulfonato como grupos iônicos e dois grupos amino, tais como os sais do ácido 2-(2-aminoetilamino)etilsulfônico e
15 ácido 1,3-propilenodiamin- β -etilsulfônico.

Misturas de agentes de hidrofilação aniônicos e não-iônicos também podem ser usados para a hidrofilação.

Em uma forma de concretização preferida para a produção das dispersões de poliuretano especiais, os componentes A1) a A4) e B1) a B2)
20 são empregados nas seguintes quantidades, sendo que as quantidades individuais somam sempre 100 % em peso:

5 a 40 % em peso, de componente A1),

60 a 90 % em peso, de A2),

0,5 a 15 % em peso, de soma dos componentes A3) e B1)

25 0,1 a 15 % em peso, de soma dos componentes componente A4) e B2), sendo que em relação às quantidades totais dos componentes A1) a A4) e B1) a B2), são usados 0,2 a 4 % em peso, de agentes de hidrofilação aniônicos ou potencialmente aniônicos de A4) e/ou B2).

Em uma forma de concretização muito particularmente preferida
30 para a produção das dispersões de poliuretano especiais, os componentes A1) a A4) e B1) a B2) são empregados nas seguintes quantidades, sendo que as quantidades individuais somam sempre 100 % em peso:

- 10 a 30 % em peso, de componente A1),
65 a 85 % em peso, de A2),
0,5 a 14 % em peso, de soma dos componentes A3) e B1)
0,1 a 13,5 % em peso, de soma dos componentes A4) e B2), sendo que em
5 relação às quantidades totais dos componentes A1) a A4) e B1) a B2) são
empregados 0,5 a 3,0 % em peso, de agentes de hidrofilação aniônicos ou
potencialmente aniônicos de A4) e/ou B2).

A produção das dispersões de poliuretano especiais pode ser
efetuada em um ou mais estágio(s) em reação homogênea ou de multiestá-
10 gios, parcialmente em fase dispersa. Após uma poliadição efetuada integral
ou parcialmente de A1) a A4), realiza-se um estágio de dispersão, emulsifi-
cação ou solução. Em seguida, realiza-se eventualmente uma outra poliadi-
ção ou modificação em fase dispersa.

Nesse caso, podem ser usados todos os processo conhecidos
15 do estado da técnica, tais como, por exemplo, processos de mistura de pré-
polímeros, processo de acetona ou processos de dispersão por fusão. Prefe-
rivelmente, processa-se de acordo com o processo de acetona.

Para a produção pelo processo de acetona, geralmente os com-
ponentes A2) a A4) e o componente de poliisocianato A1) são inteira ou par-
20 cialmente previamente introduzidos para produzir um pré-polímero de poli-
uretano isocianato funcional e eventualmente diluídos com um solvente miscí-
vel com água, mas inerte em relação aos grupos isocianato e aquecidos a
temperaturas na faixa de 50 a 120°C. Para acelerar a reação de adição de
isocianato podem ser usados os catalisadores conhecidos na química de
25 poliuretano.

Solventes adequados são os solventes alifáticos, ceto funcionais
convencionais, tais como acetona, 2-butanona, que podem ser acrescenta-
dos não somente no início da produção, mas sim, eventualmente em por-
ções também mais tarde. Acetona e 2-butanona são preferidas, a acetona é
30 particularmente preferida.

Em seguida, os componentes de A1) a A4) eventualmente ainda
não acrescentados no início da reação são acrescentados dosadamente.

Na produção do pré-polímero de poliuretano de A1) a A4), a proporção da quantidade de substância de grupos isocianato para com grupos reativos em relação ao isocianato importa em 1,05 a 3,5, preferivelmente 1,1 a 3,0, de modo particularmente preferido, 1,1 a 2,5.

5 A reação dos componentes A1) a A4) para o pré-polímero é efetuada parcial ou inteiramente, mas preferivelmente inteiramente. Dessa maneira, obtêm-se pré-polímeros de poliuretano, que contêm grupos isocianato livres, em substância ou em solução.

10 Subseqüentemente, em um outro estágio do processo, caso ainda não tenha ocorrido ou apenas parcialmente, o pré-polímero obtido é dissolvido com auxílio de cetonas alifáticas, tal como acetona ou 2-butanona.

15 No prolongamento de cadeia no estágio B), os componentes NH_2 e/ou NH funcionais são reagidos com os grupos isocianato ainda remanescentes do pré-polímero. Preferivelmente, o prolongamento/terminação da cadeia é efetuado/a antes da dispersão em água.

20 Componentes adequados para o prolongamento da cadeia são di- ou poliaminas orgânicas B1), tais como, por exemplo, etilenodiamina, 1,2- e 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforonodiamina, mistura isomérica de 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-hexametilenodiamina, 2-metilpentametilenodiamina, dietilenotriamina, diaminodiclohexilmetano e/ou dimetiletilenodiamina.

25 Além disso, compostos B1), que além de um grupo amino primário também apresentam grupos amino secundários ou além de um grupo amino (primário ou secundário) também apresentam grupos OH, também podem ser usados. Exemplos para esse fim, são aminas primárias/secundárias, tais como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas, tais como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina, para o prolongamento ou ter-
30 minação de cadeia.

Para a terminação de cadeia utilizam-se convencionalmente aminas B1) com um grupo reativo em relação aos isocianatos, tais como meti-

lamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina ou derivados substituídos adequados dos mesmos, amidaminas de aminas diprimárias e ácidos monocarboxílicos, monocetiminas de aminas diprimárias, aminas primárias/terciárias, tal como N,N-dimetilaminopropilamina.

Caso agentes de hidrofilação aniônicos correspondentes à definição de B2) com grupos NH_2 ou NH sejam usados para o prolongamento da cadeia, o prolongamento da cadeia dos polímeros é preferivelmente efetuado antes da dispersão.

O grau de prolongamento da cadeia, isto é, a proporção equivalente de grupos reativos em relação ao NCO dos compostos usados para o prolongamento da cadeia e terminação da cadeia em relação aos grupos NCO livres do pré-polímero, encontra-se entre 40 e 150 %, preferivelmente entre 50 e 120 %, de modo particularmente preferido, entre 60 e 120 %.

Os componentes amínicos B1) e B2) podem ser usados individualmente ou em misturas eventualmente em forma diluída em água ou solvente no processo de acordo com a invenção, sendo fundamentalmente possível qualquer ordem de adição.

Quando água ou solventes orgânicos são co-utilizados como diluente, então o teor de diluente no componente usado em B) para o prolongamento da cadeia, importa preferivelmente em 70 a 95 % em peso.

A dispersão é preferivelmente efetuada em seguida ao prolongamento de cadeia. Para isso, o polímero de poliuretano dissolvido e com cadeia prolongada é eventualmente introduzido com forte cisalhamento, tal como, por exemplo, forte agitação, ou na água de dispersão ou, ao contrário, a água de dispersão é misturada às soluções de polímero de poliuretano de cadeia prolongada. É preferível, adicionar a água ao polímero de poliuretano de cadeia prolongada dissolvido.

O solvente ainda contido nas dispersões após o estágio de dispersão é normalmente removido, em seguida, por destilação. A remoção já

durante a dispersão também é possível.

O teor residual de solventes orgânicos nas dispersões essenciais à invenção, importa tipicamente em menos do que 1 % em peso, preferivelmente em menos do que 0,5 % em peso, em relação a toda a dispersão.

5 O pH das dispersões essenciais à invenção, importa tipicamente, em menos do que 8,0, preferivelmente em menos do que 7,5 e encontra-se de modo particularmente preferido, entre 5,5 e 7,5.

Além das dispersões (I), as composições a serem espumadas podem conter também coadjuvantes e substâncias aditivas (II).

10 Exemplos desses coadjuvantes e substâncias aditivas (II) são agentes auxiliares de espuma, tais como formadores e estabilizadores de espuma, espessantes ou agentes tixotrópicos, antioxidantes, agentes de proteção solar, emulsificantes, plastificantes, pigmentos, materiais de enchimento e agentes de decurso.

15 Agentes auxiliares de espuma, tais como formadores e estabilizadores de espuma estão preferivelmente contidos como coadjuvantes e substâncias aditivas (II). São adequados compostos disponíveis comercialmente, tais como amidas de ácido graxo, sulfonatos, sulfatos de hidrocarboneto ou sais de ácidos graxos, sendo que o radical lipofílico contém preferivelmente 12 a 24 átomos de carbono, bem como alquilpoliglicosídeos, que
20 podem ser obtidos por métodos conhecidos em si pelo técnico, através da reação de monoálcoois de cadeia mais longa (4 a 22 átomos de carbono no radical alquila), como mono-, di- ou polissacarídeos (vide, por exemplo, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, vol. 24,
25 página 29).

Agentes auxiliares de espuma preferidos são sulfossuccinamidas, alcanossulfonatos ou alcanossulfatos com 12 a 22 átomos de carbono no radical hidrocarboneto, alquilbenzenossulfonatos ou -sulfatos com 14 a 24 átomos de carbono no radical hidrocarboneto ou amidas de ácido graxo
30 ou sais de ácido graxo com 12 a 24 átomos de carbono.

Tais amidas de ácido graxo são preferivelmente aquelas à base de mono- ou di-(C2-3-alcanol)aminas. Os sais de ácido graxo podem ser,

por exemplo, sais de metais alcalinos, sais de amina ou sais de amônio não substituídos.

Tais derivados de ácido graxo baseiam-se tipicamente em ácidos graxos, tais como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oléico, ácido esteárico, ácido ricinoléico, ácido behênico ou ácido araquidônico, ácido graxo de coco, ácido graxo sebácico, ácido graxo de soja e seus produtos de hidrogenação.

Agentes auxiliares de espuma particularmente preferidos são misturas de sulfossuccinamidas e estearatos de amônio, sendo que esses contêm preferivelmente 20 a 60 % em peso, de modo particularmente preferido, 30 a 50 % em peso, de estearatos de amônio e preferivelmente 80 a 40 % em peso, de modo particularmente preferido, 70 a 50 % em peso, de sulfossuccinamidas.

Como espessantes é possível usar espessantes disponíveis comercialmente, tais como derivados de dextrina, amido ou celulose, por exemplo, éteres de celulose ou hidroxietilcelulose, espessantes orgânicos integralmente sintéticos à base de ácidos poliacrílicos, polivinilpirrolidonas, compostos poli(met)acrilá ou poliuretanos (espessantes associativos), bem como espessantes inorgânicos, tais como bentonitas ou ácidos silícicos.

A espumação no processo de acordo com a invenção, ocorre através de agitação mecânica da composição com altos números de rotação através de sacolejamento ou descompressão de um gás propulsor.

A espumação mecânica pode ser efetuada com técnicas mecânicas de agitação, mistura e dispersão desejadas. Via de regra, nesse caso, é introduzido ar, mas também nitrogênio e outros gases podem ser utilizados para este fim.

A espuma obtida dessa maneira na espumação é aplicada imediatamente após sobre um substrato ou colocada em um molde e secada.

A aplicação pode ser efetuada, por exemplo, por fundição ou aplicação com rasqueta, mas também são possíveis outras técnicas em si conhecidas. Fundamentalmente, também é possível uma aplicação em multicamadas com estágios de secagem intermediários.

Uma velocidade de secagem satisfatória das espumas já é observada a 20°C, de modo que a secagem em tecido humano ou animal ferido é possível sem problemas. Contudo, para uma secagem e fixação mais rápida das espumas utilizam-se preferivelmente temperaturas acima de 30°C. Contudo, na secagem não deveriam ser ultrapassadas temperaturas de 200°C, preferivelmente 150°C, de modo particularmente preferido, 130°C, pois de outro modo poderia ocorrer, entre outros, o amarelecimento indesejável das espuma. É possível, também, uma secagem de dois ou multiestágios.

Via de regra, a secagem é efetuada com o uso de aparelhos térmicos e de secagem em si conhecido, tais como estufas de secagem (de ar circulante), ar quente ou raios IR.

A aplicação, bem como a secagem, podem ser efetuadas em cada caso descontinuamente ou continuamente, contudo, prefere-se o processo integralmente contínuo.

Como substratos prestam-se papéis ou filmes, que possibilitam uma fácil separação do curativo de ferida antes de seu uso para cobrir um local ferido. Como substrato pode servir, do mesmo modo, tecido humano ou animal, tal como pele, de maneira que a vedação direta de um local ferido é possível através de um curativo de ferida produzido in situ.

Um outro objeto são os curativos de feridas obteníveis pelo processo de acordo com a invenção.

Antes de sua secagem, os curativos de feridas têm tipicamente densidades de espuma de 50 a 800 g/litro, preferivelmente 100 a 500 g/litro, de modo particularmente preferido, 100 a 250 g/litro (massa de todas as substâncias de aplicação [em g] em relação ao volume da espuma de um litro).

Após sua secagem, os curativos de feridas têm uma estrutura microporosa, de poros abertos com células intercomunicadoras. A densidade das espumas secadas encontra-se, nesse caso, tipicamente abaixo de 0,4 g/cm³, preferivelmente ela é menor do que 0,35 g/cm³, de modo particularmente preferido, é de 0,01 a 0,3 g/cm³ e de modo particularmente preferido,

encontra-se em 0,15 a 0,3 g/cm³.

O poder de absorção em relação à solução salina fisiológica nas espumas de poliuretano importa tipicamente em 100 a 1500 %, preferivelmente em 300 a 1500 %, de modo particularmente preferido, em 300 a 800 % (massa do líquido absorvido em relação à massa da espuma seca; determinação de acordo com DIN EN 13726-1, parte 3.2). A permeabilidade em relação ao vapor de água importa tipicamente em 2000 a 8000 g/24 horas * m², preferivelmente em 3000 a 8000 g/24 horas * m², de modo particularmente preferido, em 3000 a 5000 g/24 horas * m² (determinação de acordo com a DIN EN 13726-2, parte 3.2).

As espumas de poliuretano apresentam uma boa estabilidade mecânica e alta elasticidade. Tipicamente, os valores para a máxima resistência à tração são maiores do que 0,2 N/mm² e a dilatação máxima é maior do que 250 %. Preferivelmente, a máxima resistência à tração é maior do que 0,4 N/mm² e a dilatação é maior do que 350 % (determinação de acordo com a DIN 53504).

Após a secagem, os curativos de feridas têm tipicamente uma espessura de 0,1 mm a 50 mm, preferivelmente 0,5 mm a 20 mm, de modo particularmente preferido, 1 a 10 mm, de modo muito particularmente preferido, de 1 a 5 mm.

Além disso, os curativos de feridas podem ser colados, laminados ou revestidos com outros materiais, por exemplo, à base de hidrogéis, filmes (semi) permeáveis, revestimentos, hidrocolóides ou outras espumas.

Desde que seja conveniente, é possível efetuar um estágio para esterilização no processo de acordo com a invenção. Do mesmo modo, é fundamentalmente possível, esterilizar os curativos de feridas obteníveis conforme o processo de acordo com a invenção, após sua produção. Para a esterilização, utilizam-se os processos conhecidos em si pelo técnico, nos quais a esterilização é efetuada através de tratamento térmico, substâncias químicas, tais como óxido de etileno ou radiação, por exemplo, por raios gama.

Também é possível a adição, incorporação ou revestimento de

ou com substâncias ativas antimicrobianas ou biológicas, as quais agem positivamente, por exemplo, em relação à cura de feridas e ao impedimento de cargas de germes.

Com base na ampla aplicabilidade do processo de acordo com a invenção e dos curativos de feridas acessíveis através deste, é fundamentalmente possível, utilizá-lo na produção industrial de curativos de feridas. Mas, do mesmo modo, também é possível, utilizá-lo para a produção, por exemplo, de emplastos de pulverização, em que o curativo de ferida é formado através da aplicação direta da composição sobre uma ferida e espumação simultânea e subsequente secagem.

Para a produção industrial de curativos de feridas, a dispersão de poliuretano (I) é misturada com agentes auxiliares de espuma do tipo mencionado acima, em seguida, é espumada mecanicamente através da introdução de um gás, tal como ar. Essa espuma é aplicada sobre uma base e fisicamente secada. Com base na maior produtividade, a secagem é tipicamente efetuada a temperaturas elevadas de 30 a 200°C, preferivelmente de 50 a 150°C, de modo particularmente preferido, de 60 a 130°C. Além disso, prefere-se uma secagem, pelo menos, de dois estágios, começando a temperaturas de 40 a 80°C e com outra secagem subsequente a temperaturas elevadas de 80 a 140°C. Via de regra, a secagem é efetuada com o uso de aparelhos térmicos e de secagem em si conhecidos, por exemplo, estufas de secagem (de ar circulante). A aplicação, bem como a secagem podem ser efetuadas, em cada caso, descontinua ou continuamente, contudo, prefere-se o processo integralmente contínuo. Para a esterilização durante ou após o processo, pode ser obtido um estágio de esterilização através de radiação ou adição de substâncias adequadas.

Com o emprego da composição essencial à invenção na produção de um emplastro de pulverização, a dispersão de poliuretano (I) é formulada com um agente auxiliar de espuma e um agente propulsor, de modo que na aplicação por pulverização inicia-se simultaneamente uma espumação. Para a solidificação, a espuma formada é subsequentemente secada, sendo que já bastam temperaturas de 20 a 40°C. Com auxílio de fontes tér-

micas adicionais, tais como secador de cabelo ou lâmpada de luz vermelha infra-vermelha, contudo, também é possível uma secagem térmica forçada de até o máximo de 80°C.

Os agentes propulsores usados neste caso são conhecidos em si da química de poliuretanos. Dessa maneira, prestam-se, por exemplo, n-butano, i-butano e propano, bem como misturas desses hidrocarbonetos, mas do mesmo modo, presta-se, por exemplo, éter dimetílico. Preferivelmente, utiliza-se uma mistura de n-butano, i-butano e propano, com o que obtêm-se as espumas desejadas, de células finas. Nesse caso, o agente propulsor ou a mistura de agentes propulsores é tipicamente usada em uma quantidade de 1 a 50 % em peso, preferivelmente de 5 a 40 % em peso e de modo particularmente preferido, de 5 a 20 % em peso, sendo que a soma da dispersão de poliuretano (I), (mistura) de agentes propulsores, bem como coadjuvantes e substâncias aditivas (II) eventualmente usadas, perfaz 100 % em peso. A produção dos emplastos de pulverização é preferivelmente efetuada em pulverizadores. Além da pulverização, é possível, também, a fundição da composição.

Exemplos:

Desde que não sejam caracterizadas de outro modo, todas as porcentagens referem-se ao peso.

Desde que não sejam anotadas de outro modo, todas as medições analíticas referem-se a temperaturas de 23°C.

A determinação dos teores de corpo sólido foi efetuada conforme a DIN-EN ISO 3251.

Teores de NCO, quando não expressamente mencionado de outro modo, foram determinados volumetricamente de acordo com a DIN-EN ISO 11909.

O controle sobre grupos NCO livres foi efetuado por meio de espectroscopia IR (banda em 2260 cm^{-1}).

As viscosidades indicadas foram determinadas por meio de viscosimetria de rotação de acordo com a DIN 53019 a 23°C com um viscosímetro de rotação da firma Anton Paar Germany GmbH, Osfildern, Alemanha.

Substâncias e abreviaturas usadas:

Diaminossulfonato: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (a 45% em água)

5 Desmophen[®] 2020/C2200: policarbonato-poliol, índice OH 56 mg de KOH/g, peso molecular de média numérica 2000 g/mol (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha)

PolyTHF[®] 2000: politetrametilenoglicol-poliol, índice OH 56 mg de KOH/g, peso molecular de média numérica 2000 g/mol BASF AG, Ludwigshafen, Alemanha)

10 PolyTHF[®] 1000: politetrametilenoglicol-poliol, índice OH 112 mg de KOH/g, peso molecular de média numérica 1000 g/mol BASF AG, Ludwigshafen, Alemanha)

15 poliéter LB 25: poliéter monofuncional à base de óxido de etileno/óxido de propileno, peso molecular de média numérica 2250 g/mol, índice OH 25 mg de KOH/g (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha)

Stokal[®] STA: agente auxiliar de espuma à base de estearato de amônio, teor de substância ativa: 30 % (Bozzetto GmbH, Krefeld, Alemanha)

20 Stokal[®] SR: agente auxiliar de espuma à base de succinato, teor de substância ativa: cerca de 34 % (Bozzetto GmbH, Krefeld, Alemanha)

Simulsol[®] SL 26: alquilpoliglicosídeo à base de álcool dodecílico, a aproximadamente 52 % em água, Seppic GmbH, Colônia, Alemanha.

25 A determinação dos tamanhos de grãos médios (a média numérica é indicada) das dispersões de poliuretano foi efetuada por meio de espectroscopia de correlação de laser (instrumento: Malvern Zetasizer 1000, Lamver Instr. Limited).

Exemplo 1: Dispersão de poliuretano 1

30 987,0 g de PolyTHF[®] 2000, 375,4 g de PolyTHF[®] 1000, 761,3 g de Desmophen[®] C2200 e 44,3 g de poliéter LB 25 foram aquecidos em um aparelho de agitação padrão a 70°C. Em seguida, uma mistura de 237,0 de hexametilenodiisocianato e 313,2 g de isoforonodiisocianato foi acrescentada a 70°C dentro de 5 minutos e agitada a 120°C, até ser obtido o valor

NCO teórico. O pré-polímero pronto foi dissolvido com 4830 g de acetona e neste caso, resfriado a 50°C e em seguida, uma solução de 25,1 g de etilenodiamina, 116,5 g de isoforonodiamina, 61,7 g de diaminossulfonato e 1030 g de água foi acrescentada dosadamente dentro de 10 minutos. O tempo de pós-agitação importou em 10 minutos. Em seguida, foi disperso através da adição de 1250 g de água. Seguiu-se a remoção do solvente através de destilação no vácuo.

A dispersão branca obtida tinha as seguintes propriedades:

teor sólido: 61 %

10 tamanho da partícula (LKS): 312 nm

viscosidade (viscosímetro, 23°C): 241 mPas

pH (23°C): 6,02.

Exemplo 2: Dispersão de poliuretano 2

223,7 g de PolyTHF® 2000, 85,1 g de PolyTHF® 1000, 172,6 g de Desmophen® C2200 e 10,0 g de poliéter LB 25 são aquecidos em um aparelho de agitação padrão a 70°C. Em seguida, uma mistura de 53,7 g de hexametilenodiisocianato e 71,0 g de isoforonodiisocianato é acrescentada a 70°C dentro de 5 minutos e agitada a 120°C, até ser obtido o valor NCO teórico. O pré-polímero pronto foi dissolvido com 1005 g de acetona e neste caso, resfriado a 50°C e em seguida, uma solução de 5,70 g de etilenodiamina, 26,4 g de isoforonodiamina, 9,18 g de diaminossulfonato e 249,2 g de água foi acrescentada dosadamente dentro de 10 minutos. O tempo de pós-agitação importou em 10 minutos. Em seguida, foi disperso através da adição de 216 g de água. Seguiu-se a remoção do solvente através de destilação no vácuo.

A dispersão branca obtida tinha as seguintes propriedades:

teor sólido: 63 %

tamanho da partícula (LKS): 495 nm

viscosidade (viscosímetro, 23°C): 133 mPas

30 pH (23°C): 6,92.

Exemplo 3: Dispersão de poliuretano 3

987,0 g de PolyTHF® 2000, 375,4 g de PolyTHF® 1000, 761,3 g

de Desmophen® C2200 e 44,3 g de poliéter LB 25 foram aquecidos em um aparelho de agitação padrão a 70°C. Em seguida, uma mistura de 237,0 de hexametenodiisocianato e 313,2 g de isoforonodiisocianato foi acrescentada a 70°C dentro de 5 minutos e agitada a 120°C, até ser obtido o valor NCO teórico. O pré-polímero pronto foi dissolvido com 4830 g de acetona e neste caso, resfriado a 50°C e em seguida, uma solução de 36,9 g de 1,4-diaminobutano, 116,5 g de isoforonodiamina, 61,7 g de diaminossulfonato e 1076 g de água foi acrescentada dosadamente dentro de 10 minutos. O tempo de pós-agitação importou em 10 minutos. Em seguida, foi disperso através da adição de 1210 g de água. Seguiu-se a remoção do solvente através de destilação no vácuo.

A dispersão branca obtida tinha as seguintes propriedades:

teor sólido: 59 %
 tamanho da partícula (LKS): 350 nm
 viscosidade (viscosímetro, 23°C): 126 mPas
 pH (23°C): 7,07.

Exemplo 4: Dispersão de poliuretano 4

201,3 g de PolyTHF® 2000, 76,6 g de PolyTHF® 1000, 155,3 g de Desmophen® C2200, 2,50 g de 1,4-butanodiol e 10,0 g de poliéter LB 25 foram aquecidos em um aparelho de agitação padrão a 70°C. Em seguida, uma mistura de 53,7 de hexametenodiisocianato e 71,0 g de isoforonodiisocianato foi acrescentada a 70°C dentro de 5 minutos e agitada a 120°C, até ser obtido o valor NCO. O pré-polímero pronto foi dissolvido com 1010 g de acetona e neste caso, resfriado a 50°C e em seguida, uma solução de 5,70 g de etilenodiamina, 26,4 g de isoforonodiamina, 14,0 g de diaminossulfonato e 250 g de água foi acrescentada dosadamente dentro de 10 minutos. O tempo de pós-agitação importou em 10 minutos. Em seguida, foi disperso através da adição de 243 g de água. Seguiu-se a remoção do solvente através de destilação no vácuo.

A dispersão branca obtida tinha as seguintes propriedades:
 teor sólido: 62 %
 tamanho da partícula (LKS): 566 nm.

viscosidade (viscosímetro, 23°C): 57 mPas

pH (23°C): 6,64

Exemplo 5: Dispersão de poliuretano 5

201,3 g de PolyTHF[®] 2000, 76,6 g de PolyTHF[®] 1000, 155,3 g
5 de Desmophen[®] C2200, 2,50 g de trimetilolpropano e 10,0 g de poliéter LB
25 foram aquecidos em um aparelho de agitação padrão a 70°C. Em segui-
da, uma mistura de 53,7 de hexametenodiisocianato e 71,0 g de isofocono-
diisocianato foi acrescentada a 70°C dentro de 5 minutos e agitada a 120°C,
até ser obtido o valor NCO. O pré-polímero pronto foi dissolvido com 1010 g
10 de acetona e neste caso, resfriado a 50°C e em seguida, uma solução de
5,70 g de etilenodiamina, 26,4 g de isofoconodiamina, 14,0 g de diaminossul-
fonato e 250 g de água foi acrescentada dosadamente dentro de 10 minutos.
O tempo de pós-agitação importou em 10 minutos. Em seguida, foi disperso
através da adição de 293 g de água. Seguiu-se a remoção do solvente atra-
15 vés de destilação no vácuo.

A dispersão branca obtida tinha as seguintes propriedades:

teor sólido: 56 %

tamanho da partícula (LKS): 440 nm

viscosidade (viscosímetro, 23°C): 84 mPas

20 pH (23°C): 6,91.

Exemplo 6: Dispersão de poliuretano 6

1072 g de PolyTHF[®] 2000, 407,6 g de PolyTHF[®] 1000, 827 g de
Desmophen[®] C2200 e 48,1 g de poliéter LB 25 foram aquecidos em um apa-
relho de agitação padrão a 70°C. Em seguida, uma mistura de 257,4 de he-
25 xametenodiisocianato e 340 g de isofoconodiisocianato foi acrescentada a
70°C dentro de 5 minutos e agitada a 120°C, até ser obtido o valor NCO teó-
rico. O pré-polímero pronto foi dissolvido com 4820 g de acetona e neste
caso, resfriado a 50°C e em seguida, uma solução de 27,3 g de etilenodia-
mina, 126,5 g de isofoconodiamina, 67,0 g de diaminossulfonato e 1090 g de
30 água foi acrescentada dosadamente dentro de 10 minutos. O tempo de pós-
agitação importou em 10 minutos. Em seguida, foi disperso através da adi-
ção de 1180 g de água. Seguiu-se a remoção do solvente através de desti-

lação no vácuo.

A dispersão branca obtida tinha as seguintes propriedades:

teor sólido: 60 %

tamanho da partícula (LKS): 312 nm

5 viscosidade (viscosímetro, 23°C): 286 mPas

pH (23°C): 7,15.

Exemplo 7:

54 g da dispersão de poliuretano preparada pelo exemplo 2 foram misturados com 1,37 g de Simulsol® SL 26 e adicionados a 6 g de uma
10 mistura de agente propulsor de i-butano/propano/n-butano em um cartucho de aerossol adequado. Após a pulverização (espessura do filme úmido é de aproximadamente 1 cm) e secagem (10 minutos a 120°C), foi obtida uma espuma branca pura, de células finas.

Exemplo 8:

15 54 g da dispersão de poliuretano preparada pelo exemplo 2 foram misturados com 1,37 g de Simulsol® SL 26 e adicionados a 6 g de éter dimetílico em um cartucho de aerossol adequado. Após a pulverização (espessura do filme úmido é de aproximadamente 1 cm) e secagem (10 minutos a 120°C), foi obtida uma espuma branca pura, de células finas.

20 Exemplo comparativo 1

Dispersão de poliuretano, não de acordo com a invenção (não há grupos sulfonato, mas somente hidrofilação através de grupos não-iônicos e grupos carboxilato)

25 O procedimento foi análogo ao exemplo 1, no entanto, o diaminossulfonato foi equimolarmente substituído por um componente contendo grupos carboxilato:

206,8 g de PolyTHF® 2000, 78,7 g de PolyTHF® 1000, 159,5 g de Desmophen® C2220 e 9,3 g de poliéter LB 25 foram aquecidos em um aparelho de agitação padrão a 70°C. Em seguida, uma mistura de 49,7 de
30 hexametilenodiisocianato e 65,6 g de isoforonodiisocianato foi acrescentada a 70°C dentro de 5 minutos e agitada a 120°C, até ser obtido o valor NCO teórico. O pré-polímero pronto foi dissolvido com 1010 g de acetona e neste

caso, resfriado a 50°C e em seguida, uma solução de 5,3 g de etilenodiamina, 24,4 g de isofofonodiamina, 11,9 g de KV 1386 (solução aquosa a 40 % do sal de sódio de N-(2-aminoetil)-β-alanina, BASF AG, Ludwigshafen, Alemanha) e 204 g de água foi acrescentada dosadamente dentro de 10 minutos. O tempo de pós-agitação importou em 10 minutos. Em seguida, foi disperso através da adição de 235 g de água. Seguiu-se a remoção do solvente através de destilação no vácuo. Nesse caso, devido a alta viscosidade, ainda precisam ser acrescentados um total de 250 g de água.

A dispersão branca obtida tinha as seguintes propriedades:

- 10 teor sólido: 47 %
- tamanho da partícula (LKS): 918 nm
- viscosidade (viscosímetro, 23°C): 162 mPas
- pH (23°C): 7,22.

Com base no tamanho de partícula médio comparativamente elevado de > 900 nm, foi observada, ao contrário das dispersões puramente hidrofílicas com sulfonato, uma sedimentação iniciada dentro de poucos dias, de acordo com a qual foi dificultada uma transformação para curativos de feridas.

Exemplo comparativo 2:

- 20 Dispersão de poliuretano, não de acordo com a invenção (não há grupos sulfonato, mas somente hidrofilação através de grupos não-iônicos e grupos carboxilato)

O procedimento foi análogo ao exemplo 1, no entanto, a quantidade do componente de hidrofilação contendo grupos carboxilato aumentou em 50 % (com mesmo teor do prolongamento de cadeia).

206,8 g de PolyTHF® 2000, 78,7 g de PolyTHF® 1000, 159,5 g de Desmophen® C2220 e 9,3 g de poliéter LB 25 foram aquecidos em um aparelho de agitação padrão a 70°C. Em seguida, uma mistura de 49,7 de hexametilenodiiisocianato e 65,6 g de isofofonodiiisocianato foi acrescentada a 70°C dentro de 5 minutos e agitada a 120°C, até ser obtido o valor NCO teórico. O pré-polímero pronto foi dissolvido com 1010 g de acetona e neste caso, resfriado a 50°C e em seguida, uma solução de 5,3 g de etilenodiamina-

na, 21,8 g de isoforonodiamina, 17,9 g de KV 1386 (solução aquosa a 40 % do sal de sódio de N-(2-aminoetil)- β -alanina, BASF AG, Ludwigshafen, Alemanha) e 204 g de água foi acrescentada dosadamente dentro de 10 minutos. O tempo de pós-agitação importou em 10 minutos. Em seguida, foi disperso através da adição de 235 g de água. Seguiu-se a remoção do solvente através de destilação no vácuo.

A dispersão branca obtida tinha as seguintes propriedades:

teor sólido: 52,2 %

tamanho da partícula (LKS): 255 nm

10 viscosidade (viscosímetro, 23°C): 176 mPas

pH (23°C): 8,31.

Essa dispersão de polímero mostra, agora, na verdade, diferentemente do exemplo 7, um tamanho de partícula médio menor, contudo, um pH um pouco mais elevado. Uma transformação para curativos de feridas foi nitidamente dificultada em comparação com dispersões puramente hidrofílicas com sulfonato.

Exemplos 9 a 14: Espumas, produzidas a partir das dispersões de poliuretano dos exemplos 1 a 6

As quantidades das dispersões de poliuretano indicadas na tabela 1, produzidas tal como descrito nos exemplos 1 a 6, foram misturadas com os agentes auxiliares de espuma tal como igualmente indicado ali e acionadas para 1 litro de volume de espuma com o uso de um aparelho agitador manual disponível comercialmente (agitador de arame dobrado). Em seguida, as espumas de poliuretano foram aplicadas sobre papel revestido de silicone por meio de um aparelho estirador de filme (rasqueta) com uma altura da fenda de 4 mm. Na tabela 1 são listadas também as condições de secagem das espumas de poliuretano preparadas tal como indicado. Obtêm-se continuamente espumas de poliuretano brancas puras com boas propriedades mecânicas e estrutura fina dos poros.

Tabela 1

espuma n°	Quantidade [g] dispersão de poliuretano (exemplo)	Stokal® STA	Stokal® SR	endurecimento
9a	235,0 (1)	4,2	5,6	2 horas/37°C
9b	235,0 (1)	4,2	5,6	2 horas/37°C, 30 minutos/110°C
10	235,0 (2)	4,2	5,6	2 horas/37°C, 30 minutos/120°C
11a	235,0 (3)	4,2	5,6	2 horas/37°C
11b	235,0 (3)	4,2	5,6	2 horas/37°C, 30 minutos/120°C
12a	235,0 (4)	4,2	5,6	2 horas/37°C
12b	235,0 (4)	4,2	5,6	2 horas/37°C, 30 minutos/120°C
13a	235,0 (5)	4,2	5,6	2 horas/37°C
13b	235,0 (5)	4,2	5,6	2 horas/37°C, 30 minutos/120°C
14	235,0 (6)	4,2	5,6	2 horas/37°C, 30 minutos/120°C

- 5 Tal como pode ser deduzido da tabela 2, todas as espumas de poliuretano mostram uma absorção muito rápida de água, uma alta absorção da solução salina fisiológica ("poder de sucção com livre possibilidade de intumescimento"), uma permeabilidade muito boa do vapor de água ("MV-TR") e além disso, uma boa estabilidade mecânica, especialmente também após armazenamento úmido.

Tabela 2

espuma n°	velocidade de absorção1) [s]	livre poder de sucção2) [g/100 cm ²]	MVTR3) [g/m ² *24 h]
9a	não-determinada	23,1	4300
9b	não-determinada	19,2	5000
10	3	28,4	4700
11a	4	20,6	4300
11b	14	18,3	4300

espuma nº	velocidade de absorção ¹⁾ [s]	livre poder de sucção ²⁾ [g/100 cm ²]	MVTR ³⁾ [g/m ² *24 h]
12a	4	24,7	4800
12b	7	26,7	4500
13a	5	25,5	4800
13b	7	23,1	4100
14	4	21,3	não-determinado

- ¹⁾ Tempo até a inteira penetração de uma gota (água destilada) na espuma; ²⁾ absorção da solução salina fisiológica determinada de acordo com a DIN EN 13726-1, parte 3.2 (5 ao invés de 9 amostras de teste); ³⁾ "moisture vapour transition rate" (permeabilidade do vapor de água) determinada de acordo com a DIN EN 13726-2, parte 3.2.
- 5

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de curativos de feridas, no qual composições contendo dispersões de poliuretano (I) aquosas, anionicamente hidrofílicas são espumadas e secadas fisicamente sem reticulação química.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as dispersões de poliuretano para a hidrofilação aniônica contêm exclusivamente grupos sulfonato.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que os grupos sulfonato possuem cátions de metais alcalinos como contraíons.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que dispersões de poliuretano (I) apresentam 0,1 a 15 miliequivalentes por 100 g de resina sólida de grupos aniônicos ou potencialmente aniônicos em relação à resina sólida.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que as dispersões (I) apresentam teores sólidos de 55 a 65 % em peso, em relação ao poliuretano contido nestas.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que as dispersões (I) podem ser obtidas, em que

A) pré-polímeros isocianato funcionais são produzidos a partir de

A1) poliisocianatos orgânicos

A2) polióis polímeros com pesos moleculares de média numérica de 400 até 8000 g/mol e funcionalidades OH de 1,5 a 6 e

A3) compostos eventualmente hidróxi funcionais com pesos moleculares de 62 a 399 g/mol e

A4) agentes de hidrofilação eventualmente reativos em relação aos isocianatos, aniônicos ou potencialmente aniônicos e eventualmente não-iônicos e

B) em seguida, seus grupos NCO livres são reagidos inteira ou parcialmente

B1) eventualmente com compostos aminofuncionais com pesos

moleculares de 32 a 400 g/mol e

B2) com agentes de hidrofilação aminofuncionais, aniônicos ou potencialmente aniônicos com prolongamento de cadeia e os pré-polímeros são dispersos antes, durante ou após o estágio B) em água.

5 7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que as composições a serem espumadas contêm como coadjuvantes e substâncias aditivas (II), amidas de ácido graxo, sulfossuccinamidas, sulfonatos ou sulfatos de hidrocarbonetos, alquilpoliglicosídeos e/ou sais de ácidos graxos como formadores e estabilizadores de espuma.

10 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que misturas de sulfossuccinamidas e estearatos de amônio são usadas como formadores e estabilizadores de espuma, sendo que esses 70 a 50 % em peso, são sulfossuccinamidas.

15 9. Curativos de feridas que podem ser obtidos por um dos processos como definidos em uma das reivindicações 1 a 8.

10. Curativos de feridas de acordo com a reivindicação 9, caracterizados pelo fato de que esses apresentam uma estrutura microporosa, de poros abertos e uma densidade em estado seco inferior a $0,4 \text{ g/cm}^3$.

20 11. Curativos de feridas de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizados pelo fato de que esses possuem um poder de absorção em comparação com a solução salina fisiológica de 100 a 1500 % (massa do líquido absorvido em relação à massa da espuma seca; determinação segundo DIN EN 13726-1, parte 3.2) e uma permeabilidade em relação ao vapor de água de 2000 a 8000 g/24 horas * m^2 (determinação segundo DIN EN
25 13726-2, parte 3.2).

12. Curativos de feridas de acordo com uma das reivindicações 9 a 11, caracterizados pelo fato de que esses contêm também uma substância ativa.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para a produção de espumas de poliuretano, através da espumação e secagem de dispersões especiais de poliuretano.