



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 136**

51 Int. Cl.:
A61L 15/26 (2006.01)
A61L 15/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07724018 .2**
96 Fecha de presentación : **05.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2015786**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54 Título: **Artículos biomédicos de espuma.**

30 Prioridad: **08.04.2006 DE 10 2006 016 636**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.06.2011

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

72 Inventor/es: **Dietze, Melita;**
Fugmann, Burkhard;
Mager, Michael;
Rische, Thorsten;
Heckes, Michael;
Rudhardt, Daniel y
Gertzmann, Rolf

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 136 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

Artículos biomédicos de espuma

La presente invención se refiere a artículos de espuma biomédicos para el sector de las heridas que se obtienen mediante pulverización de un polímero sobre una herida. El polímero forma durante la pulverización sobre una superficie de la herida un cuerpo moldeado tridimensional que se adapta espacialmente a la forma de la herida que, además de la cobertura de la superficie de la herida, garantiza un revestimiento de la herida completo y adaptado con precisión también en la dimensión de la profundidad y además tiene propiedades fuertemente absorbentes. Los artículos de espuma biomédicos según la invención son especialmente adecuados para el tratamiento de heridas crónicas.

Como heridas crónicas se denominan todas las heridas que no han epitelizado en el transcurso de un tiempo de cicatrización fisiológico de 2-3 semanas. Las formas más frecuentes con diferencia de las heridas crónicas son úlceras de decúbito (causadas por carga de presión crónica), úlceras venosas crónicas de las piernas (causadas por insuficiencia venosa crónica) y úlceras diabéticas (causadas por angiopatía y neuropatía).

El tratamiento estándar de heridas crónicas sigue el principio de "cicatrización húmeda de heridas" con diferentes materiales de apósitos para heridas. Los materiales típicos del tratamiento húmedo de heridas se colocan como materiales no tejidos sobre la herida para obtener una óptima cobertura de la herida y para acelerar la cicatrización de la herida mediante el mantenimiento del medio húmedo de la herida.

Sin embargo, la extensión de procedimientos de tratamiento convencionales a heridas crónicas presenta la desventaja de que los apósitos para heridas convencionales sólo cubren la superficie de la herida, pero no revisten tridimensionalmente la herida (sobre todo en la profundidad), lo que puede conducir a deficiencias en la manipulación de los exudados, elevado riesgo de infección, pero también a una maceración reforzada en los bordes de la herida.

Una ausencia del revestimiento de la herida puede conducir, por ejemplo, en heridas cavitarias a acumulaciones de exudados en el fondo de la herida, lo que además de impedir la cicatrización de la herida también conduce a un ablandamiento del tejido sano en el borde de la herida y finalmente a la maceración. La presencia de exudado en exceso favorece además la aparición de infecciones.

El documento EP 171 268 B1 da a conocer un vendaje para heridas que presenta múltiples trozos de un material absorbente en una bolsa porosa. No obstante, en un vendaje para heridas tal es desventajoso que no siempre se conduzca a un revestimiento adaptado con precisión de la herida, tampoco en la dimensión de la profundidad. Además, un vendaje para heridas tal es complicado de manipular y eventualmente es difícil de mantener estéril.

El documento DE 36 38 379 da a conocer un procedimiento para la fabricación de un vendaje para heridas médico que se basa en una composición de poliorganosiloxanos de dos componentes de curado a temperatura ambiente, por lo que se obtiene una masa de espuma de polisiloxano elástica que puede adaptarse a los contornos de una herida. Sin embargo, la masa de espuma de polisiloxano así formada no es fuertemente absorbente y, por tanto, no puede utilizarse para heridas que segregan grandes cantidades de líquido de la herida.

Por tanto, existe la necesidad de un novedoso apósito para heridas que se adapte óptimamente a las formas de heridas frecuentemente profundas y/o complejas que son típicas de muchas heridas crónicas mediante su conformación que se adapta en superficie y profundidad. Un apósito para heridas tal será además fácil e higiénico de aplicar, además de desarrollar preferiblemente una acción antibacteriana, analgésica y/o aceleradora de la cicatrización de heridas. Otras propiedades importantes son un curado rápido, así como una captación de líquidos (absorción) suficiente del material que forma el apósito para heridas.

Una condición previa para una utilización efectiva es un curado rápido (es decir, solidificación del polímero líquido dando un artículo de espuma sólido determinado por comprobación sensorial de la viscosidad) del artículo de espuma biomédico en un tiempo de no más de cinco minutos, preferiblemente no más de 2 minutos, con especial preferencia no más de un minuto, de manera muy especialmente preferida menos de 30 segundos.

Otra condición previa es una capacidad de absorción de solución salina fisiológica del 100 al 2.500%, preferiblemente del 100% al 2.000%, con especial preferencia del 100 al 1500% y de manera muy especialmente preferida del 300 al 1500% (determinación según DIN EN 13726-1, parte 3,2), así como una permeabilidad al vapor de agua de 2.000 a 12.000 g/m² en 24 h, preferiblemente 3.000 a 10.000 g/m² en 24 h, con especial preferencia 3.000 a 5000 g/m² en 24 h (determinación según DIN EN 13726-2, parte 3,2). Para esto se necesita que la espuma presente una celularidad abierta al menos parcial.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que este objetivo se alcanza mediante los artículos de espuma biomédicos según la invención anteriormente descritos.

Un primer objeto de la presente invención es un artículo de espuma biomédico que puede obtenerse mediante la pulverización de una composición que comprende al menos una dispersión o emulsión iónica de polímeros, al

5 menos un coagulante y un coadyuvante de espumación, así como opcionalmente al menos un principio activo seleccionado del grupo de los antibióticos de amplio espectro, antisépticos, de los principios activos antivíricos, de los principios activos antifúngicos, de los péptidos antipatogénicos, de los anestésicos locales, de los antiflogísticos no esteroideos, de los opiáceos, así como de los principios activos de acción hemostática, cicatrizante, promotora de la granulación, sobre un sustrato.

Un sustrato preferido es la piel humana o animal que presente uno o varios sitios de herida.

10 Las ventajas de la aplicación por pulverización radican especialmente en la manipulación del producto. Mediante la aplicación de una disolución preparada de un bote de pulverización estéril se obvia el desempaquetado, el cortar a tamaño y la colocación de los materiales convencionales, es decir, la aplicación puede incluso ser realizada por el propio paciente, se acelera el proceso de cambio de vendaje y es más higiénico ya que se obvia el contacto manual directo con la herida en el cambio de vendaje.

Se prefieren dispersiones iónicas de polímeros que poseen como fase continua un medio que contiene agua.

15 Dispersiones iónicas de polímeros adecuadas del tipo previamente mencionado son, por ejemplo, dispersiones iónicas de látex de caucho, dispersiones iónicas de poliuretano, dispersiones de copolímeros iónicos de (met)acrilato, así como dispersiones de biopolímeros iónicos de procedencia natural basados en hidratos de carbono como derivados de celulosa, por ejemplo, acetato ftalato de celulosa (CAP), acetato succinato de celulosa (CAS), acetato trimelitato de celulosa (CAT), ftalato de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMCP), carboximetilcelulosa (CMC), quitosano, también quitina, hialuronano, celulosa, dextrina o almidón, así como otros biopolímeros naturales como, por ejemplo, lignina o caseína.

20 El copolímero de (met)acrilato adecuado es preferiblemente un copolímero de (met)acrilato del 40 al 95% en peso de ésteres de alquilo C₁ a C₄ radicalmente polimerizados de ácido acrílico o metacrílico y que contiene 5 al 60% en peso de monómeros de (met)acrilato con un grupo aniónico en el resto alquilo. El copolímero de (met)acrilato está constituido por 40 al 100, preferiblemente por 45 al 99, especialmente por 85 al 95% en peso de ésteres de alquilo C₁ a C₄ radicalmente polimerizados de ácido acrílico o metacrílico y puede contener 0 al 60, preferiblemente 1 al 55, especialmente 5 al 15% en peso de monómeros de (met)acrilato con un grupo aniónico en el resto alquilo.

25 Generalmente se añaden las proporciones mencionadas hasta el 100% en peso. Sin embargo, adicionalmente pueden estar contenidas pequeñas cantidades en el intervalo del 0 al 10, por ejemplo, 1 al 5% en peso de otros monómeros vinílicamente copolimerizables como, por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxietilo, sin que esto conduzca a un perjuicio o cambio de las propiedades esenciales.

30 Las dispersiones iónicas de polímeros preferidas son dispersiones iónicas acuosas de poliuretano, dispersiones de poliuretanos alifáticos, así como emulsiones híbridas de poliuretanos. Las dispersiones de polímeros especialmente preferidas son dispersiones hidrófilas aniónicas acuosas de poliuretano.

Se prefieren muy especialmente dispersiones hidrófilas aniónicas acuosas de poliuretano que pueden obtenerse

35 A) preparando prepolímeros con funcionalidad isocianato a partir de

A1) poliisocianatos orgánicos

A2) polioles poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente de 400 a 6000 g/mol y con especial preferencia de 600 a 3000 g/mol, y funcionalidades OH de 1,5 a 6, preferiblemente de 1,8 a 3, con especial preferencia de 1,9 a 2,1, y

40 A3) dado el caso compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de 62 a 399 g/mol y

A4) agentes hidrofizantes dado el caso reactivos con isocianatos, aniónicos o potencialmente aniónicos y/o dado el caso no iónicos,

B) haciendo reaccionar luego sus grupos NCO libres completamente o parcialmente

B1) dado el caso con compuestos aminofuncionales con pesos moleculares de 32 a 400 g/mol y

45 B2) con agentes hidrofizantes reactivos con isocianatos, preferiblemente aminofuncionales, aniónicos o potencialmente aniónicos,

con alargamiento de cadena y los prepolímeros se dispersan antes, durante o después de la etapa B) en agua, transformándose los grupos potencialmente iónicos dado el caso contenidos en la forma iónica mediante reacción parcial o completa con un agente de neutralización.

50 Para conseguir una hidrofización aniónica, en A4) y/o B2) deben utilizarse agentes hidrofizantes que presenten por lo menos un grupo reactivo con grupos NCO como grupos amino, hidroxilo o tiol y además -COO⁻ o -SO₃⁻ o -PO₃²⁻

como grupos aniónicos o sus formas ácidas completa o parcialmente protonadas como grupos potencialmente aniónicos.

Las dispersiones de poliuretano acuosas aniónicas (I) preferidas tiene un bajo grado de grupos aniónicos hidrófilos, preferiblemente de 0,1 a 15 miliequivalentes por 100 g de resina sólida.

- 5 Para conseguir una buena estabilidad a la sedimentación, el tamaño de partícula medio en número de las dispersiones de poliuretano especiales se encuentra preferiblemente en menos de 750 nm, con especial preferencia en menos de 500 nm, determinado mediante espectroscopía de correlación láser.

10 En la preparación del prepolímero con funcionalidad NCO, la relación de grupos NCO de los compuestos del componente A1) con respecto a los grupos reactivos con NCO como grupos amino, hidroxí o tiol de los compuestos de los componentes A2) a A4) asciende a 1,05 a 3,5, preferiblemente a 1,2 a 3,0 con especial preferencia a 1,3 a 2,5.

15 Los compuestos aminofuncionales en la etapa B) se utilizan en una cantidad tal que la relación de equivalentes de grupos amino reactivos con isocianatos de estos compuestos con respecto a los grupos isocianato libres del prepolímero asciende al 40 al 150%, preferiblemente entre el 50 y el 125%, con especial preferencia entre el 60 y el 120%.

Los poliisocianatos adecuados del componente A1) son los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos en sí conocidos para el experto de una funcionalidad de NCO de ≥ 2 .

20 Ejemplos de tales poliisocianatos adecuados son 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas de contenido de isómeros discrecional, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI), así como alquil-2,6-diisocianatohexanoato (lisinadiisocianato) con grupos alquilo C₁-C₈.

25 Además de los poliisocianatos previamente mencionados, en parte también pueden utilizarse conjuntamente diisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona, así como poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula como, por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato) o trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato.

30 Preferiblemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo previamente mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente y de una funcionalidad NCO media de la mezcla de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 2,6 y con especial preferencia de 2 a 2,4.

En A1) se utilizan con especial preferencia 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas.

35 En A2) se utilizan polioles poliméricos con un peso molecular promedio en número M_n preferiblemente de 400 a 8000 g/mol, especialmente de 400 a 6000 g/mol y con especial preferencia de 600 a 3000 g/mol. Estos presentan preferiblemente una funcionalidad OH de 1,5 a 6, con especial preferencia de 1,8 a 3, de manera muy especialmente preferida de 1,9 a 2,1.

40 Tales polioles poliméricos son los poliésteres, poliolacrilatos, poliuretanos, poliolcarbonatos, poliésteres, poliéster-poliolacrilatos, poliuretano-poliolacrilatos, poliuretano-poliésteres, poliuretano-poliésteres, poliuretano-poliolcarbonatos y poliéster-poliolcarbonatos en sí conocidos en la tecnología de los barnices de poliuretano. Estos pueden utilizarse en A2) por separado o en mezclas discrecionales entre sí.

45 Tales poliésteres son los policondensados en sí conocidos a partir de di-, así como dado el caso tri y tetraoles y ácidos dicarboxílicos, así como dado el caso tri y tetracarboxílicos, o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

50 Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles como polietilenglicol, además de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, (1,3-)butanodiol, (1,4-)butanodiol, (1,6-)hexanodiol e isómeros, neopentilglicol o éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico prefiriéndose (1,6-)hexanodiol e isómeros, neopentilglicol y éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico. Además, también pueden utilizarse polioles como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo.

Como ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico. Como fuentes de ácido también pueden

usarse los anhídridos correspondientes.

Siempre y cuando la funcionalidad media del poliol que va a esterificarse sea > 2 , adicionalmente también pueden usarse conjuntamente ácidos monocarboxílicos como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

5 Los ácidos preferidos son ácidos alifáticos o aromáticos del tipo previamente mencionado. Se prefieren especialmente ácido adípico, ácido isoftálico y dado el caso ácido trimelítico.

Los ácidos hidroxicarboxílicos que pueden usarse conjuntamente como participantes de reacción en la preparación de un poliéster con grupos hidroxilo en posición terminal son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Las lactonas adecuadas son caprolactona, butirolactona y homólogos. Se prefiere caprolactona.

10 En A2) también pueden utilizarse policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, preferiblemente polidiolcarbonatos, con pesos moleculares promedio en número M_n de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente de 600 a 3000 g/mol. Éstos pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferiblemente dioles.

15 Ejemplos de dioles de este tipo son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y dioles modificados con lactonas del tipo previamente mencionado.

20 El polidiolcarbonato contiene preferiblemente del 40 al 100% en peso de hexanodiol, preferiblemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Tales derivados de hexanodiol se basan en hexanodiol y presentan, además de grupos OH en posición terminal, grupos éster o éter. Tales derivados pueden obtenerse mediante reacción de hexanodiol con caprolactona en exceso o mediante esterificación de hexanodiol consigo mismo para dar di o trihexilenglicol.

En lugar de o adicionalmente a los polidiolcarbonatos puros, en A2) también pueden utilizarse poliéter-polidiolcarbonatos.

Los policarbonatos que presentan grupos hidroxilo están contruidos preferiblemente de forma lineal.

25 En A2) también pueden utilizarse poliésteres.

Son adecuados, por ejemplo, los poliésteres de politetrametilenglicol en sí conocidos en la química de los poliuretanos como pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano mediante apertura de anillo catiónica.

30 También son poliésteres adecuados los aductos de adición en sí conocidos de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y/o epíclorhidrina a moléculas de iniciador di o polifuncionales. Los poliésteres basados en la adición al menos en parte de óxido de etileno a moléculas de iniciador di o polifuncionales también pueden utilizarse como componente A4) (agentes hidrofílicos no iónicos).

35 Como moléculas de iniciador adecuadas pueden utilizarse todos compuestos conocidos según el estado de la técnica como, por ejemplo, agua, butildiglicol, glicerina, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, sorbitol, etilendiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol. Las moléculas de iniciador preferidas son agua, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol y butildiglicol.

40 Las formas de realización especialmente preferidas de las dispersiones de poliuretano (I) contienen como componente A2) una mezcla de poliolcarbonatos y polioltetrametilenglicoles ascendiendo en esta mezcla la proporción de poliolcarbonatos en la mezcla a del 20 al 80% en peso y la proporción de polioltetrametilenglicoles a del 80 al 20% en peso. Se prefiere una proporción del 30 al 75% en peso de polioltetrametilenglicoles y una proporción del 25 al 70% en peso de poliolcarbonatos. Se prefiere especialmente una proporción del 35 al 70% en peso de polioltetrametilenglicoles y una proporción del 30 al 65% en peso de poliolcarbonatos, respectivamente con la condición de que la suma de los porcentajes en peso de los poliolcarbonatos y los polioltetrametilenglicoles dé el 100% y la proporción de la suma de los poliolcarbonatos y poliésteres de politetrametilenglicol en el componente

45 A2) ascienda a al menos el 50% en peso, preferiblemente al 60% en peso y con especial preferencia a al menos el 70% en peso.

Los compuestos del componente A3) poseen pesos moleculares de 62 y 400 g/mol.

50 En A3) pueden utilizarse polioles del intervalo de peso molecular mencionado con hasta 20 átomos de carbono como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, éter dihidroxietílico de hidroquinona, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, así como sus mezclas discrecionales entre sí.

También son adecuados ésterdioles del intervalo de peso molecular mencionado como éster de ácido α -hidroxibutil-

ε -hidroxicaproico, éster de ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, (β -hidroxietil)éster de ácido adipico o bis(β -hidroxietil)éster de ácido tereftálico.

Además, en A3) también pueden utilizarse compuestos monofuncionales reactivos con isocianatos que contienen grupos hidroxilo. Ejemplos de tales compuestos monofuncionales son etanol, n-butanol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter monopropílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monobutílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de tripropilenglicol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol.

Los compuestos preferidos del componente A3) son 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y trimetilolpropano.

Por compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos del componente A4) se entiende todos los compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos como un grupo hidroxilo, así como al menos una funcionalidad como, por ejemplo, $-\text{COO}^-M^+$, $-\text{SO}_3^-M^+$, $-\text{PO}(\text{O}^-M^+)_2$ con M^+ , por ejemplo, igual a catión metálico, H^+ , NH_4^+ , NHR_3^+ , en la que R puede ser respectivamente un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, resto cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_6$ y/o un resto hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ que en la interacción con medios acuosos entra en un equilibrio de disociación dependiente del valor de pH y de esta manera puede cargarse negativa o neutramente. Los compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos son ácidos mono y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono y dihidroxisulfónicos, así como ácidos mono y dihidroxifosfónicos y sus sales. Ejemplos de tales agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos son ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO_3 , como se describe en el documento DE-A 2 446 440, página 5 - 9, fórmula I-III. Los agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos preferidos del componente A4) son los del tipo previamente mencionado que disponen de grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato.

Los agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilato o ácido carboxílico como grupos iónicos o potencialmente iónicos como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico y ácido hidroxipiválico o sus sales.

Los compuestos hidrofílicos no iónicos adecuados del componente A4) son, por ejemplo, polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino, preferiblemente al menos un grupo hidroxilo.

Ejemplos son los poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) monohidroxifuncionales que en media estadística presentan de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula como están accesibles de una manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas de iniciador adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim, pág. 31-38).

Éstos son o poli(éteres de óxido de etileno) puros o poli(éteres de óxido de alquileo) mixtos, conteniendo al menos el 30% en moles, preferiblemente al menos el 40% en moles, referido a todas las unidades de óxido de alquileo contenidas, de unidades de óxido de etileno.

Los poli(éteres de óxido de etileno) preferidos del tipo previamente mencionado son poli(éteres de óxido de etileno) mixtos monofuncionales que presentan del 40 al 100% en moles de óxido de etileno y del 0 al 60% en moles de unidades de óxido de propileno.

Los compuestos hidrofílicos no iónicos preferidos del componente A4) son aquellos del tipo previamente mencionado, tratándose de (co)polímeros de bloque que se preparan mediante adición en forma de bloques de óxidos de alquileo a iniciadores adecuados.

Las moléculas de iniciador adecuadas para tales agentes de hidrofílicación no iónicos son monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, éteres monoalquílicos de dietilenglicol como, por ejemplo, éter monobutílico de dietilenglicol, alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas de iniciador preferidas son monoalcoholes saturados del tipo previamente mencionado. Como moléculas de iniciador se usan con especial preferencia éter monobutílico de dietilenglicol o n-butanol.

Para la reacción de alcoxilación, los óxidos de alquileo adecuados son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden utilizarse en un orden discrecional o también en mezcla durante la reacción de alcoxilación.

Como componente B1) pueden utilizarse di o poliaminas como 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-

diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, mezclas isoméricas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, triaminononano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodiecilohexilmetano y/o dimetiletilendiamina. También es posible, pero menos preferido, el uso de hidracina, así como hidrazidas como dihidrazida de ácido adípico.

- 5 Además, como componente B1) también pueden utilizarse compuestos que, además de un grupo amino primario, también presentan grupos amino secundarios o, además de un grupo amino (primario o secundario), también presentan grupos OH. Ejemplos de esto son aminas primarias/secundarias como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas como N-aminoetilanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina.
- 10 Además, como componente B1) también pueden utilizarse compuestos de amina reactivos con isocianatos monofuncionales como, por ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina o derivados sustituidos adecuados de las mismas, amidaminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias como N,N-dimetilaminopropilamina.
- 15

Los compuestos preferidos del componente B1) son 1,2-etilendiamina, 1,4-diaminobutano e isoforondiamina.

- Por compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos del componente B2) se entienden todos los compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos, preferiblemente un grupo amino, así como al menos una funcionalidad como, por ejemplo, $-\text{COO}^-\text{M}^+$, $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ con M^+ , por ejemplo, igual a catión metálico, H^+ , NH_4^+ , NHR_3^+ , en la que R puede ser respectivamente un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, resto cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_6$ y/o un resto hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ que en la interacción con medios acuosos entra en un equilibrio de disociación dependiente del valor de pH y de esta manera puede cargarse negativa o neutramente.
- 20

- Los compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados son ácidos mono y diaminocarboxílicos, ácidos mono y diaminosulfónicos, así como ácidos mono y dihidroxifosfónicos y sus sales. Ejemplos de tales agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos son N-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiaminopropilsulfónico o etilendiaminobutilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin- β -etilsulfónico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico y el producto de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1). Además, puede usarse ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPS) del documento WO-A 01/88006 como agente de hidrofílicación aniónico o potencialmente aniónico.
- 25
- 30

Los agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos preferidos del componente B2) son los del tipo previamente mencionado que disponen de grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato como las sales de N-(2-aminoetil)- β -alanina, de ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o del producto de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1).

- 35 Para la hidrofílicación también pueden usarse mezclas de agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos y agentes de hidrofílicación no iónicos.

En una forma de realización preferida para la preparación de las dispersiones de poliuretano especiales, los componentes A1) a A4) y B1) a B2) se utilizan en las siguientes cantidades, sumando siempre las cantidades individuales el 100% en peso:

- 40 5 al 40% en peso del componente A1),
55 al 90% en peso de A2),
0,5 al 20% en peso de la suma de los componentes A3) y B1)
0,1 al 25% en peso de la suma de los componentes A4) y B2), usándose referido a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) del 0,1 al 5% en peso de agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2).
- 45

En una forma de realización con especial preferencia para la preparación de las dispersiones de poliuretano especiales, los componentes A1) a A4) y B1) a B2) se utilizan en las siguientes cantidades, sumando siempre las cantidades individuales el 100% en peso:

- 50 5 al 35% en peso del componente A1),
60 al 90% en peso de A2),
0,5 al 15% en peso de la suma de los componentes A3) y B1)
0,1 al 15% en peso de la suma de los componentes A4) y B2), usándose referido a las cantidades totales de

los componentes A1) a A4) y B1) a B2) del 0,2 al 4% en peso de agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2).

5 En una forma de realización muy especialmente preferida para la preparación de las dispersiones de poliuretano especiales, los componentes A1) a A4) y B1) a B2) se utilizan en las siguientes cantidades, sumando siempre las cantidades individuales el 100% en peso:

10 al 30% en peso del componente A1),

65 al 85% en peso de A2),

0,5 al 14% en peso de la suma de los componentes A3) y B1)

10 0,1 al 13,5% en peso de la suma de los componentes A4) y B2), usándose referido a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) del 0,5 al 3,0% en peso de agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2).

15 La preparación de las dispersiones de poliuretano aniómicamente hidrofiliadas (I) puede realizarse en una o varias etapas en una reacción homogénea, o de varias etapas, parcialmente en fase dispersa. Después de realizarse la poliadición completa o parcial de A1) a A4) se realiza una etapa de dispersión, emulsión o disolución. A continuación se realiza dado el caso otra poliadición o modificación en fase dispersa.

A este respecto pueden usarse todos los procedimientos conocidos del estado de la técnica como, por ejemplo, procedimiento de mezcla de prepolímeros, procedimiento de acetona o procedimiento de dispersión en masa fundida. Preferiblemente se utiliza el procedimiento de acetona.

20 Normalmente, para la preparación según el procedimiento de acetona, los constituyentes A2) a A4) y el componente de poliisocianato A1) se disponen completa o parcialmente para la preparación de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad de isocianato y dado el caso se diluyen con un disolvente miscible con agua, pero inerte frente a grupos isocianato, y se calienta a temperaturas en el intervalo de 50 a 120°C. Para acelerar la reacción de adición de isocianatos pueden utilizarse los catalizadores conocidos en la química del poliuretano.

25 Los disolventes adecuados son los disolvente cetofuncionales alifáticos habituales como acetona, 2-butanona, que pueden añadirse no sólo al inicio de la preparación, sino dado el caso también en partes posteriormente. Se prefieren acetona y 2-butanona.

30 Adicionalmente pueden utilizarse otros disolventes como xileno, tolueno, ciclohexano, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, disolvente con unidades de éter o éster y separarse completa o parcialmente por destilación o permanecer completamente en la dispersión en el caso de N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona. Pero preferiblemente no se usan otros disolventes, excepto los disolventes cetofuncionales alifáticos habituales.

A continuación se dosifican los constituyentes de A1) a A4) todavía no añadidos dado el caso al principio de la reacción.

35 En la preparación del prepolímero de poliuretano a partir de A1) a A4), la relación de cantidad de sustancias de grupos isocianato respecto a grupos reactivos con isocianatos asciende a de 1,05 a 3,5, preferiblemente de 1,2 a 3,0, con especial preferencia de 1,3 a 2,5.

La reacción de los componentes A1) a A4) respecto al prepolímero se realiza parcialmente o completamente, pero preferiblemente completamente. Así se obtienen prepolímeros de poliuretano en sustancia o en disolución que contienen grupos isocianato libres.

40 En la etapa de neutralización para la conversión parcial o completa de grupos potencialmente aniónicos en grupos aniónicos se utilizan bases como aminas terciarias, por ejemplo, trialkilaminas con 1 a 12, preferiblemente 1 a 6 átomos de C, con especial preferencia 2 a 3 átomos de C en cada resto alquilo o bases de metales alcalinos como los hidróxidos correspondientes.

45 Ejemplos de éstas son trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropilamina, N-metilmorfolina, metildiisopropilamina, etildiisopropilamina y diisopropiletilamina. Los restos alquilo también pueden llevar, por ejemplo, grupos hidroxilo como en las dialquilmonoalcohol, alquildialcohol y trialcoholaminas. Como neutralizantes también pueden utilizarse dado el caso bases inorgánicas como disolución acuosa de amoniaco o hidróxido de sodio o potasio.

50 Se prefieren amoniaco, trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina, así como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, se prefieren especialmente hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

La cantidad de sustancias de las bases asciende al 50 y al 125% en moles, preferiblemente entre el 70 y el 100% en moles de la cantidad de sustancias de los grupos de ácido que van a neutralizarse. La neutralización también puede

realizarse simultáneamente a la dispersión, ya conteniendo el agua de dispersión el neutralizante.

A continuación, el prepolímero obtenido se disuelve con ayuda de cetonas alifáticas como acetona o 2-butanona en otra etapa de procedimiento, en caso de que todavía no se haya realizado o sólo parcialmente.

5 En el alargamiento de cadenas en la etapa B) se hacen reaccionar parcialmente o completamente componentes con funcionalidad NH₂ y/o NH con los grupos isocianato del prepolímero todavía restantes. Preferiblemente, el alargamiento/terminación de cadenas se realiza antes de la dispersión en agua.

10 Para la terminación de cadenas se usan normalmente aminas B1) con un grupo reactivo con isocyanatos como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina o derivados sustituidos adecuados de las mismas, amidaminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias como N,N-dimetilaminopropilamina.

15 Si para el alargamiento de cadenas parcial o completo se utilizan agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos correspondientemente a la definición B2) con grupos NH₂ o NH, el alargamiento de cadenas de los prepolímeros se realiza preferiblemente antes de la dispersión.

Los componentes amínicos B1) y B2) pueden utilizarse en el procedimiento según la invención por separado o en mezclas en forma dado el caso diluida con agua o disolvente, siendo posible en principio cualquier orden de la adición.

20 Si se usan conjuntamente agua o disolventes orgánicos como diluyentes, entonces el contenido de diluyente en el componente utilizado en B) para el alargamiento de cadenas asciende preferiblemente a del 70 al 95% en peso.

25 La dispersión se realiza preferiblemente a continuación del alargamiento de cadenas. Para esto, el polímero de poliuretano disuelto y de cadenas alargadas o se incorpora dado el caso con fuerte cizallamiento como, por ejemplo, fuerte agitación, en el agua de dispersión o, por el contrario, el agua de dispersión se agita en las disoluciones de polímero de poliuretano de cadenas alargadas. Preferiblemente, el agua se añade al polímero de poliuretano de cadenas alargadas disuelto.

A continuación, el disolvente todavía contenido en las dispersiones después de la etapa de dispersión se elimina normalmente por destilación. También es posible una eliminación durante la dispersión.

El contenido residual de disolventes orgánicos en las dispersiones de poliuretano (I) asciende normalmente a menos del 1,0% en peso, preferiblemente a menos del 0,5% en peso, referido a toda la dispersión.

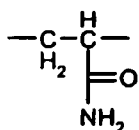
30 El valor de pH de las dispersiones de poliuretano (I) esenciales según la invención asciende normalmente a menos de 9,0, preferiblemente a menos de 8,5, con especial preferencia a menos de 8,0 y se encuentra de manera muy especialmente preferida en 6,0 a 7,5.

El contenido de sólidos de las dispersiones de poliuretano (I) asciende al 40 al 70, con especial preferencia al 50 al 65, de forma muy especialmente preferida al 55 al 65% en peso.

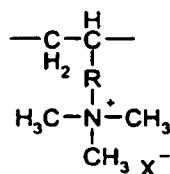
35 **Los coagulantes respectivamente adecuados para la dispersión o emulsión de polímeros realmente usada son los conocidos de la bibliografía; éstos son familiares para el experto.**

40 Como coagulantes (II) se utilizan normalmente compuestos orgánicos que contienen al menos 2 grupos catiónicos, preferiblemente todos los floculantes y precipitantes catiónicos conocidos del estado de la técnica como homo o copolímeros catiónicos de sales de poli[acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamino)etilo], polietilenimina, poli[N-(dimetilaminometil)acrilamida], acrilamidas sustituidas, metacrilamidas sustituidas, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilimidazol, 2-vinilpiridina o 4-vinilpiridina.

Los coagulantes catiónicos (II) preferidos son copolímeros de acrilamida que presentan unidades estructurales de fórmula general (2), con especial preferencia de fórmulas generales (1) y (2)



Fórmula (1)



Fórmula (2)

en las que

R es C=O, -COO(CH₂)₂- o -COO(CH₂)₃- y

X⁻ es un ión halogenuro, preferiblemente cloruro,

5 Preferiblemente, los coagulantes (II) presentan pesos moleculares promedio en número de 500.000 a 50.000.000 g/mol.

10 Tales coagulantes (II) se comercializan, por ejemplo, bajo el nombre comercial Praestol[®] (Degussa Stockhausen, Krefeld, GE) como floculante para lodos de clarificación. Los coagulantes preferidos del tipo Praestol[®] son Praestol[®] K111L, K122L, K133L, BC 270L, K 144L, K 166L, BC 55L, 185K, 187K, 190K, K222L, K232L, K233L, K234L, K255L, K332L, K 333L, K 334L, E 125, E 150, así como sus mezclas. Los coagulantes muy especialmente preferidos son Praestol[®] 185K, 187K y 190K, así como sus mezclas.

Los contenidos residuales de monómeros, especialmente monómeros de acrilato y de acrilamida, se encuentran en los coagulantes preferiblemente en menos del 1% en peso, con especial preferencia en menos del 0,5% en peso y de manera muy especialmente preferida en menos del 0,025% en peso.

15 Los coagulantes pueden utilizarse en forma sólida o como disoluciones acuosas o dispersiones. Se prefiere el uso de dispersiones o disoluciones acuosas.

Preferiblemente se utilizan coadyuvantes de espumación como formadores y estabilizadores de espumas. Son adecuados, por ejemplo, compuestos habituales en el comercio como amidas de ácidos grasos, sulfosuccinamidas, sulfonatos, sulfatos de hidrocarburo o sales de ácidos grasos, conteniendo el resto lipófilo preferiblemente 12 a 24 átomos de carbono.

20 Los coadyuvantes de espumación preferidos son alcanosulfonatos o alcanosulfatos con 12 a 22 átomos de carbono en el resto de hidrocarburo, alquilbencenosulfonatos o alquilbencenosulfatos con 14 a 24 átomos de carbono en el resto de hidrocarburo o amidas de ácidos grasos o sales de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono.

25 Tales amidas de ácidos grasos son preferiblemente aquellas basadas en mono o di(alcanol C₂₋₃)aminas. Las sales de ácidos grasos pueden ser, por ejemplo, sales de metales alcalinos, sales de amina o sales de amonio sin sustituir.

Tales derivados de ácidos grasos se basan normalmente en ácidos grasos como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido ricinoleico, ácido behénico o ácido araquidónico, ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido graso de soja y sus productos de hidrogenación.

30 Los coadyuvantes de espumación especialmente preferidos son mezclas de sulfosuccinamidas y estearatos de amonio, estando éstas contenidas preferiblemente del 20 al 60% en peso, con especial preferencia del 30 al 50% en peso de estearatos de amonio y preferiblemente del 80 al 40% en peso, con especial preferencia 70 al 50% en peso de sulfosuccinamidas.

Además de las dispersiones de poliuretano (I) y los coagulantes (II) también pueden usarse conjuntamente otros coadyuvantes y aditivos (III).

35 Ejemplos de tales coadyuvantes y aditivos (III) son espesantes o agentes tixotrópicos, antioxidantes, agentes fotoprotectores, emulsionantes, plastificantes, pigmentos, cargas y/o coadyuvantes de nivelación.

40 Como espesantes pueden utilizarse espesantes habituales en el comercio como, por ejemplo, derivados de dextrina, almidón o celulosa como éteres de celulosa o hidroxietilcelulosa, espesantes orgánicos completamente sintéticos basados en ácidos poliacrílicos, polivinilpirrolidonas, compuestos de poli(met)acrilato o poliuretanos (espesantes asociativos), así como espesantes inorgánicos como bentonitas o ácidos silícicos.

45 En principio, aunque no se prefiera, las composiciones esenciales según la invención también pueden contener reticulantes como poliisocianatos sin bloquear, resinas de amida y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de aldehído y cetona como, por ejemplo, resinas de fenol-formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de éster de ácido carbámico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida o resinas de anilina.

Las composiciones esenciales según la invención normalmente contienen, referido a sustancia seca, 80 a 99,5 partes en peso de la dispersión (I), 0,5 a 5 partes en peso del coagulante catiónico (II), 0 a 10 partes en peso de coadyuvante de espumación, 0 a 10 partes en peso de reticulante y 0 al 10% en peso de espesante.

50 Preferiblemente, las composiciones esenciales según la invención contienen, referido a sustancia seca, 85 a 97 partes en peso de la dispersión (I), 0,75 a 4 partes en peso del coagulante catiónico (II), 0,5 a 6 partes en peso de coadyuvante de espumación, 0 a 5 partes en peso de reticulante y 0 al 5% en peso de espesante.

Con especial preferencia, las composiciones esenciales según la invención contienen, referido a sustancia seca, 89 a 97 partes en peso de la dispersión (I), 0,75 a 3 partes en peso del coagulante catiónico (II), 0,5 a 5 partes en peso de coadyuvante de espumación, 0 a 4 partes en peso de reticulante y 0 a 4 partes en peso de espesante.

5 Además de los componentes (I), (II) y dado el caso (III), en las composiciones esenciales según la invención también pueden utilizarse otros aglutinantes acuosos. Tales aglutinantes acuosos pueden sintetizarse, por ejemplo, a partir de polímeros de poliéster, poliacrilato, poliepóxido u otros poliuretanos. También es posible la combinación con aglutinantes curables por radiación como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-0 753 531. Además, también pueden utilizarse otras dispersiones aniónicas o no iónicas como dispersiones de poli(acetato de vinilo), polietileno, poliestireno, polibutadieno, poli(cloruro de vinilo), poliacrilato y copolímeros.

10 La espumación en el procedimiento según la invención se produce mediante agitación mecánica de la composición a alto número de revoluciones o mediante descompresión de un gas impulsor.

La espumación mecánica puede realizarse con técnicas de agitación, mezcla y dispersión mecánicas discretionales. Generalmente, a este respecto se incorpora aire, pero para esto también pueden utilizarse nitrógeno y otros gases.

15 La espuma así obtenida se aplica durante la espumación o inmediatamente después sobre un sustrato o se añade a un molde y se seca.

La aplicación puede realizarse, por ejemplo, mediante vertido o aplicación con rasqueta, pero también son posibles otras técnicas en sí conocidas. En principio también es posible una aplicación de varias capas con etapas de secado intercaladas.

20 A 20°C ya se observa una velocidad de secado satisfactoria de las espumas, de manera que es posible sin problemas un secado sobre tejido humano o animal herido. Sin embargo, para un secado y fijación más rápido de las espumas se utilizan preferiblemente temperaturas superiores a 30°C. Sin embargo, en el secado no deberán superarse temperaturas de 200°C, preferiblemente 150°C, con especial preferencia 130°C, ya que en caso contrario puede producirse, entre otras cosas, un amarilleamiento no deseado. También es posible un secado de dos o más etapas.

25 La dispersión o emulsión de polímeros utilizada según la invención puede contener adicionalmente o añadirse sustancias fisiológicamente activas en cantidades efectivas. Los artículos de espuma biomédicos según la invención pueden contener, por ejemplo, anestésicos locales, enzimas, principios activos antibacterianos o fungicidas o compuestos hormonales.

30 La dispersión o emulsión de polímeros utilizada según la invención contiene preferiblemente al menos un principio activo seleccionado del grupo de los antisépticos, factores de crecimiento, inhibidores de proteasa y antiflogísticos no esteroideos/opiáceos.

Los artículos de espuma biomédicos según la invención son especialmente adecuados para el tratamiento de heridas de la piel, especialmente heridas crónicas como úlceras diabéticas, venosas, de decúbito, pero también de heridas por quemaduras y heridas agudas, especialmente heridas agudas mínimas.

35 Garantizan un revestimiento de la herida completo y adaptado con precisión también en la dimensión de la profundidad, presentan un rápido curado y buena absorción de líquidos y son fáciles de manipular.

Ejemplos:

Siempre y cuando no se señale lo contrario, todos los datos en porcentaje se refieren al peso.

La determinación de los contenidos de sólidos se realizó según DIN-EN ISO 3251.

40 Los contenidos de NCO se determinaron, si no se menciona explícitamente lo contrario, volumétricamente según DIN-EN ISO 11909.

Sustancias usadas y abreviaturas:

Diaminosulfonato:	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45% en agua)
45 Desmophen [®] C2200:	poliisocianato, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número 2000 g/mol (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, GE)
PolyTHF [®] 2000:	poliisocianato, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, GE)
PolyTHF [®] 1000:	poliisocianato, índice de OH 112 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, GE)

	Poliether LB 25:	poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno, peso molecular promedio en número 2250 g/mol, índice de OH 25 mg de KOH/g (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, GE)
5	Stokal [®] STA:	coadyuvante de espumación basado en estearato de amonio, contenido de principio activo: 30% (Bozzetto GmbH, Krefeld, GE)
	Stokal [®] SR:	coadyuvante de espumación basado en succinamato, contenido de principio activo: aproximadamente 34% (Bozzetto GmbH, Krefeld, GE)
	Simulsol [®] SL 26:	alquilpoliglucósido basado en alcohol dodecílico, aproximadamente del 52% en agua, Seppic GmbH, Colonia, GE
10	Praestol [®] 185 K:	floculante catiónico que contiene las estructuras de fórmulas (1) y (2), contenido de sólidos 25% (Degussa AG, GE)

La determinación del tamaño promedio de partícula (se especifica el promedio en número) de las dispersiones de poliuretano (1) se realizó mediante espectroscopía de correlación láser (LCS) (instrumento: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Inst. Limited).

15 **Ejemplo 1: Dispersión de poliuretano 1**

Se calentaron 987,0 g de PolyTHF[®] 2000, 375,4 g de PolyTHF[®] 1000, 761,3 g de Desmophen[®] C2200 y 44,3 g de Polyether LB 25 en un aparato de agitación habitual hasta 70°C. A continuación se añadió a 70°C en el transcurso de 5 min una mezcla de 237,0 g de hexametildiisocianato y 313,2 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120°C hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero preparado se disolvió con 4830 g de acetona y a este respecto se enfrió hasta 50°C y a continuación se dosificó una disolución de 25,1 g de etilendiamina, 116,5 g de isoforondiamina, 61,7 g de diaminosulfonato y 1030 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación ascendió a 10 min. Luego se dispersó mediante la adición de 1250 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	61%
Tamaño de partícula (LCS):	312 nm
Viscosidad (viscosímetro, 23°C):	241 mPas
pH (23°C):	6,02

25

Ejemplo 2: Dispersión de poliuretano 2

Se calentaron 223,7 g de PolyTHF[®] 2000, 85,1 g de PolyTHF[®] 1000, 172,6 g de Desmophen[®] C2200 y 10,0 g de Polyether LB 25 en un aparato de agitación habitual hasta 70°C. A continuación se añadió a 70°C en el transcurso de 5 min una mezcla de 53,7 g de hexametildiisocianato y 71,0 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120°C hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero preparado se disolvió con 1005 g de acetona y a este respecto se enfrió hasta 50°C y a continuación se dosificó una disolución de 5,70 g de etilendiamina, 26,4 g de isoforondiamina, 9,18 g de diaminosulfonato y 249,2 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación ascendió a 10 min. Luego se dispersó mediante la adición de 216 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío.

35 La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	63%
Tamaño de partícula (LCS):	495 nm
Viscosidad (viscosímetro, 23°C):	133 mPas
pH (23°C):	6,92

Ejemplo 3: Dispersión de poliuretano 3

5 Se calentaron 987,0 g de PolyTHF[®] 2000, 375,4 g de PolyTHF[®] 1000, 761,3 g de Desmophen[®] C2200 y 44,3 g de Polyether LB 25 en un aparato de agitación habitual hasta 70°C. A continuación se añadió a 70°C en el transcurso de 5 min una mezcla de 237,0 g de hexametildiisocianato y 313,2 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120°C hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero preparado se disolvió con 4830 g de acetona y a este respecto se enfrió hasta 50°C y a continuación se dosificó una disolución de 36,9 g de 1,4-diaminobutano, 116,5 g de isoforondiamina, 61,7 g de diaminosulfonato y 1076 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación ascendió a 10 min. Luego se dispersó mediante la adición de 1210 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	59%
Tamaño de partícula (LCS):	350 nm
Viscosidad (viscosímetro, 23°C):	126 mPas
pH (23°C):	7,07

Ejemplo 4: Dispersión de poliuretano 4

15 Se calentaron 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 y 10,0 g de Polyether LB 25 en un aparato de agitación habitual hasta 70°C. A continuación se añadió a 70°C en el transcurso de 5 min una mezcla de 53,7 g de hexametildiisocianato y 71,0 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120°C hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero preparado se disolvió con 1010 g de acetona y a este respecto se enfrió hasta 50°C y a continuación se dosificó una disolución de 5,70 etilendiamina, 26,4 g de isoforondiamina, 14,0 g de diaminosulfonato y 250 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación ascendió a 10 min. Luego se dispersó mediante la adición de 243 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	62%
Tamaño de partícula (LCS):	566 nm
Viscosidad (viscosímetro, 23°C):	57 mPas
pH (23°C):	6,64

Ejemplo 5: Dispersión de poliuretano 5

25 Se calentaron 201,3 g de PolyTHF[®] 2000, 76,6 g de PolyTHF[®] 1000, 155,3 g de Desmophen[®] C2200, 2,50 g de trimetilolpropano y 10,0 g de Polyether LB 25 en un aparato de agitación habitual hasta 70°C. A continuación se añadió a 70°C en el transcurso de 5 min una mezcla de 53,7 g de hexametildiisocianato y 71,0 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120°C hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero preparado se disolvió con 1010 g de acetona y a este respecto se enfrió hasta 50°C y a continuación se dosificó una disolución de 5,70 etilendiamina, 26,4 g de isoforondiamina, 14,0 g de diaminosulfonato y 250 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación ascendió a 10 min. Luego se dispersó mediante la adición de 293 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	56%
Tamaño de partícula (LCS):	440 nm
Viscosidad (viscosímetro, 23°C):	84 mPas
pH (23°C):	6,91

Ejemplo 6: Dispersión de poliuretano 6

5 Se calentaron 1072 g de PolyTHF[®] 2000, 407,6 g de PolyTHF[®] 1000, 827 g de Desmophen[®] C2200 y 48,1 g de Polyether LB 25 en un aparato de agitación habitual hasta 70°C. A continuación se añadió a 70°C en el transcurso de 5 min una mezcla de 257,4 g de hexametilendiisocianato y 340 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120°C hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero preparado se disolvió con 4820 g de acetona y a este respecto se enfrió hasta 50°C y a continuación se dosificó una disolución de 27,3 g de etilendiamina, 126,5 g de isoforondiamina, 67,0 g de diaminosulfonato y 1090 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación ascendió a 10 min. Luego se dispersó mediante la adición de 1180 g de agua. Siguió la
10 eliminación del disolvente mediante destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	60%
Tamaño de partícula (LCS):	312 nm
Viscosidad (viscosímetro, 23°C):	286 mPas
pH (23°C):	7,15

Ejemplos 7-12: Espumas preparadas a partir de las dispersiones de poliuretano de los Ejemplos 1-6

15 Las cantidades especificadas en la Tabla 1 de las dispersiones de poliuretano preparadas como se ha descrito en los Ejemplos 1-6 se mezclaron con los coadyuvantes de espumación como allí igualmente se ha especificado y se espumaron usando un aparato de agitación manual habitual en el comercio (agitador de alambre curvado) a 1 litro de volumen de espuma. Con posterior agitación, las espumas obtenidas se coagularon finalmente mediante la adición de Praesto[®] 185 K; mediante la coagulación el volumen de espuma permaneció invariable (ligero aumento de la viscosidad). Después, las espumas se aplicaron mediante un aplicador de películas (rasqueta), altura del
20 espacio especificada en la Tabla 1, sobre papel recubierto de silicona. En la Tabla 1 se indican igualmente las condiciones de secado de las espumas preparadas como se ha especificado. Se obtuvieron sin excepción espumas blancas puras con buenas propiedades mecánicas y una fina estructura porosa.

Tabla 1

Espuma nº	Cantidad [g]				SH ¹⁾ [mm]	Curado
	Dispersión de poliuretano (ejemplo)	Stokal [®] STA	Stokal [®] SR	Praestol [®] 185 K		
1a	235,0 (1)	4,2	5,6	5,0	2	2 h / 37°C
1b	235,0 (1)	4,2	5,6	5,0	4	18 h / 37°C
1c	235,0 (2)	4,2	5,6	5,0	6	18 h / 37°C
1d	235,0 (2)	4,2	5,6	5,0	4	18 h / 37°C, 30 min / 120°C
1e	235,0 (2)	4,2	5,6	5,0	6	18 h / 37°C, 30 min / 120°C
2	235,0 (2)	4,2	5,6	5,0	4	2 h / 37°C, 30 min / 120°C
3	235,0 (3)	4,2	5,6	5,0	4	18 h / 37°C
4	235,0 (4)	4,2	5,6	5,0	4	2 h / 37°C, 30 min / 120°C
5	235,0 (5)	4,2	5,6	5,0	4	2 h / 37°C, 30 min / 120°C
6	235,0 (6)	4,2	5,6	5,0	4	2 h / 37°C, 30 min / 120°C
¹⁾ Altura del espacio de la rasqueta						

5 Como puede deducirse de la Tabla 2, todas las espumas mostraron una absorción muy rápida de agua, una alta absorción de solución salina fisiológica ("Capacidad de succión con posibilidad de hinchamiento libre"), una permeabilidad al vapor de agua muy buena ("MVTR") y además una buena resistencia mecánica, especialmente también después del almacenamiento en húmedo.

Tabla 2

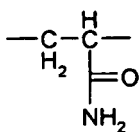
Espuma nº	Velocidad de absorción ¹⁾ [s]	Capacidad de succión libre ²⁾ [g/100 cm ²]	MVTR ³⁾ [g/m ² *24 h]
1a	no se determina	13,4	6500
1b	no se determina	23,6	6300
1c	no se determina	33,0	5100
1d	9	20,1	4400
1e	9	29,6	4200
2	7	21,4	4100
3	7	23,4	3700
4	18	20,2	4100
5	11	25,8	4300
6	17	22,1	4400
1) tiempo hasta la penetración completa de una gota de agua destilada en la espuma (ensayo del lado orientado hacia el papel); ²⁾ absorción de solución salina fisiológica determinada según DIN EN 13726-1, parte 3.2 (5 en lugar de 9 muestras de ensayo); ³⁾ "moisture vapour transition rate" (permeabilidad al vapor de agua) determinada según DIN EN 13726-2, parte 3.2			

Ejemplo 13:

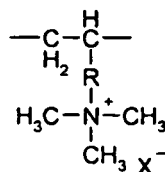
5 54 g de una dispersión de poliuretano preparada según el Ejemplo 2 se mezclaron con 1,37 g de Simulsol[®] SL 26. Esta mezcla se añadió a una cámara de una lata de aerosol de 2 componentes adecuada; la otra cámara se llenó de 1,69 g de Praestol[®] 185 K. Los componentes se mezclaron finalmente con 6 g de una mezcla de agentes de expansión de i-butano/propano/n-butano. Después de la pulverización (aproximadamente 1 cm de espesor de película húmeda) y el secado a condiciones ambiente se obtuvo una espuma de celularidad fina blanca pura.

REIVINDICACIONES

- 1.- Artículo biomédico de espuma para el sector de las heridas que puede obtenerse mediante pulverización de una composición que comprende al menos una dispersión o emulsión iónica de polímeros, al menos un coagulante, así como un coadyuvante de espumación directamente sobre la piel, especialmente sobre una herida.
- 5 2.- Artículo biomédico de espuma según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión o emulsión iónica de polímeros se selecciona de dispersiones iónicas de látex de caucho, dispersiones iónicas de poliuretano, dispersiones de copolímeros iónicos de (met)acrilato, así como dispersiones de biopolímeros iónicos de procedencia natural basados en hidratos de carbono como derivados de celulosa, por ejemplo, acetato ftalato de celulosa (CAP), acetato succinato de celulosa (CAS), acetato trimelitato de celulosa (CAT), ftalato de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMCP), carboximetilcelulosa (CMC), quitosano, también quitina, hialuronano, dextrina, celulosa o almidón, así como otros biopolímeros naturales como, por ejemplo, lignina o caseína.
- 10 3.- Artículo biomédico de espuma según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la dispersión o emulsión iónica de polímeros se selecciona de dispersiones acuosas de poliuretano, dispersiones de poliuretanos alifáticos y emulsiones híbridas de poliuretanos.
- 15 4.- Artículo biomédico de espuma según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la dispersión o emulsión iónica de polímeros es una dispersión hidrófila aniónica acuosa de poliuretano.
- 5.- Artículo biomédico de espuma según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la dispersión o emulsión iónica de polímeros es una dispersión hidrófila aniónica acuosa de poliuretano que puede obtenerse
- A) preparando prepolímeros con funcionalidad isocianato a partir de
- 20 A1) poliisocianatos orgánicos
- A2) polioles poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente de 400 a 6000 g/mol y con especial preferencia de 600 a 3000 g/mol, y funcionalidades OH de 1,5 a 6, preferiblemente de 1,8 a 3, con especial preferencia de 1,9 a 2,1, y
- A3) dado el caso compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de 62 a 399 g/mol y
- 25 A4) agentes hidrofizantes dado el caso reactivos con isocianatos, aniónicos o potencialmente aniónicos y/o dado el caso no iónicos,
- B) haciendo reaccionar luego sus grupos NCO libres completamente o parcialmente
- B1) dado el caso con compuestos aminofuncionales con pesos moleculares de 32 a 400 g/mol y
- 30 B2) con agentes hidrofizantes reactivos con isocianatos, preferiblemente aminofuncionales, aniónicos o potencialmente aniónicos,
- con alargamiento de cadena y los prepolímeros se dispersan antes, durante o después de la etapa B) en agua, transformándose los grupos potencialmente iónicos dado el caso contenidos en la forma iónica mediante reacción parcial o completa con un agente de neutralización.
- 35 6.- Artículo biomédico de espuma según la reivindicación 5, caracterizado porque en la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano aniónicamente hidrofizadas (I) se utiliza en A1) 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas, y en A2) una mezcla de poliocarbonatos y polioltetrametilenglicoles en la que la proporción de la suma de los poliocarbonatos y los polioléteres de politetrametilenglicol en el componente A2) asciende a al menos el 70% en peso.
- 40 7.- Artículo biomédico de espuma según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque el coagulante catiónico (II) es un copolímero de acrilamida que presenta unidades estructurales de fórmula general (1) y (2)



Fórmula (1)



Fórmula (2)

en las que

R es C=O, -COO(CH₂)₂- o -COO(CH₂)₃- y

X⁻ es un ión halogenuro.

5 8.- Artículo biomédico de espuma según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la dispersión o emulsión iónica de polímeros contiene adicionalmente al menos un principio activo seleccionado del grupo de los antisépticos, factores de crecimiento, inhibidores de proteasa y antiflogísticos no esteroideos/opiáceos.