

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 292**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/30** (2006.01)

**C08G 18/08** (2006.01)

**A61L 15/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08785446 .9**

96 Fecha de presentación: **08.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2183309**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2010**

54 Título: **COPOLÍMEROS DE BLOQUES DE OE/OP COMO ESTABILIZADORES PARA ESPUMAS DE PUR.**

30 Prioridad:  
**23.08.2007 EP 07016532**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2011**

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

72 Inventor/es:  
**SCHÖNBERGER, Jan**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 368 292 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**

Copolímeros de bloques de OE/OP como estabilizadores para espumas de PUR

La invención se refiere a composiciones para la preparación de espumas de poliuretano hidrofílicas, especialmente para el tratamiento de heridas, en la que una composición que contiene una dispersión de poliuretano y aditivos especiales se espuma y se seca.

El uso de vendajes para heridas de espumas para el tratamiento de heridas supurantes es estado de la técnica. Debido a su alta capacidad de absorción y sus buenas propiedades mecánicas, generalmente se usan espumas de poliuretano que se preparan mediante reacción de mezclas de diisocianatos y polioles o prepolímeros de poliuretano con funcionalidad NCO con agua en presencia de determinados catalizadores, así como aditivos (de espuma). Generalmente, en este caso se usan diisocianatos aromáticos ya que éstos pueden espumar mejor. Se conocen numerosas formas de realización de estos procedimientos, por ejemplo, se describen en los documentos US 3.978.266, US 3.975.567 y EP-A 0 059 048. Sin embargo, los procedimientos previamente mencionados presentan la desventaja de que deben usarse mezclas reactivas que contienen diisocianatos o prepolímeros con funcionalidad NCO correspondientes cuya manipulación es técnicamente costosa ya que se necesitan, por ejemplo, medidas de protección correspondientes.

Una alternativa al procedimiento anteriormente descrito en la que se usan diisocianatos o prepolímeros de poliuretano con funcionalidad NCO es un procedimiento basado en dispersiones de poliuretano (que están esencialmente libres de grupos isocianato) en el que mediante agitación vigorosa se incorpora aire en presencia de aditivos (de espuma) adecuados. Después del secado y el curado se obtienen las llamadas espumas mecánicas de poliuretano. Tales espumas se han descrito en relación con vendajes para heridas en los documentos EP-A 0 235 949 y EP-A 0 246 723 añadiéndose a la espuma o a un polímero autoadhesivo o aplicándose la espuma sobre una película de un polímero autoadhesivo. En el documento US 4.655.210 se describe el uso de las espumas mecánicas previamente mencionadas para vendajes para heridas que presentan una estructura especial de soportes, espuma y capa de contacto de película. Como se describe en los documentos EP-A 0 235 949, EP-A 0 246 723 y US 4.655.210, para la preparación de las espumas a partir de las dispersiones de poliuretano siempre se usan mezclas de aditivos que contienen estearato de amonio. Sin embargo, esto es una gran desventaja ya que el estearato de amonio en las cantidades normalmente usadas conduce a una clara hidrofobización de las espumas y mediante esto se reduce considerablemente la capacidad de absorción de líquido. Esto no es aceptable especialmente en espumas para vendajes para heridas. Además, el estearato de amonio se descompone térmicamente y el amoniaco formado debe desecharse con un gasto técnico correspondiente. Por otra parte, se ha mostrado que el estearato de amonio no puede sustituirse fácilmente por otros estearatos o aditivos (de espuma) completamente diferentes ya que no se obtiene ninguna estructura de espuma comparativamente buena, caracterizada sobre todo por poros muy finos.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar aditivos (de espuma) adecuados que pudieran espumarse en combinación con dispersiones acuosas de poliuretano y proporcionaran después del secado espumas homogéneas de poros finos y también en grandes espesores de capa que, en comparación con las espumas estabilizadas con estearato de amonio, presentaran una hidrofilia mejorada y asociada a la misma una buena absorción de agua y permeabilidad al vapor de agua, así como que estuvieran libres en gran parte de componentes (térmicamente) disociables como aminas.

Se ha encontrado ahora que el objetivo subyacente puede alcanzarse mediante copolímeros de bloques de OE/OP como aditivo (de la espuma).

Por tanto, es objeto de la invención el uso de copolímeros de bloques de OE/OP como estabilizadores para espumas de poliuretano. Preferiblemente, mediante el uso según la invención, también se consigue una hidrofílica adicional de las espumas, además de la estabilización. En el caso de las espumas de poliuretano previamente mencionadas se trata de aquellas que se obtienen mediante secado físico de dispersiones de poliuretano acuosas.

Además, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de estas espumas de poliuretano en el que una composición, que también es objeto de la invención, que contiene una dispersión de poliuretano (I) acuosa aniónicamente hidrofílica y aditivos (II) se espuma y se seca, comprendiendo los aditivos de espuma (II) por lo menos un copolímero de bloques de OE/OP.

Las dispersiones de poliuretano (I) acuosas aniónicamente hidrofílicas contenidas en las composiciones según la invención pueden obtenerse preparando

A) prepolímeros con funcionalidad de isocianato al menos a partir de

- A1) poliisocianatos orgánicos
- A2) polioles poliméricos con pesos moleculares numéricos medios de 400 a 8000 g/mol y funcionalidades OH de 1,5 a 6 y
- A3) dado el caso compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de 62 a 399 g/mol y
- 5 A4) dado el caso agentes de hidrofiliación reactivos con isocianatos, aniónicos o potencialmente aniónicos y/o dado el caso no iónicos,
- B) haciendo reaccionar luego sus grupos NCO libres completa o parcialmente
- B1) dado el caso con compuestos aminofuncionales con pesos moleculares de 32 a 400 g/mol y/o
- 10 B2) agentes de hidrofiliación reactivos con isocianatos, preferiblemente aminofuncionales, aniónicos o potencialmente aniónicos

con alargamiento de cadenas y dispersando los prepolímeros en agua antes, durante o después de la etapa B), convirtiéndose en la forma iónica los grupos potencialmente iónicos dado el caso contenidos mediante reacción parcial o completa con un neutralizante.

15 En este caso es importante que los compuestos de los componentes A1) a A4) no presenten grupos amino primarios o secundarios.

Para conseguir una hidrofiliación aniónica, en A4) y/o B2) deben usarse agentes de hidrofiliación que por lo menos presenten un grupo reactivo frente a grupos NCO como grupos amino, hidroxilo o tiol y además presenten  $\text{-COO}^-$  o  $\text{-SO}_3^-$  o  $\text{-PO}_3^{2-}$  como grupos aniónicos o sus formas de ácido completa o parcialmente protonadas como grupos potencialmente aniónicos.

20 Las dispersiones de poliuretano acuosas aniónicas (1) preferidas tienen un bajo grado de grupos aniónicos hidrófilos, preferiblemente de 0,1 a 15 miliequivalentes por 100 g de sólido.

Para conseguir una buena estabilidad a la sedimentación, el tamaño de partícula numérico medio de las dispersiones especiales de poliuretano se encuentra preferiblemente a menos de 750 nm, con especial preferencia a menos de 550 nm, determinado mediante espectroscopía de correlación láser.

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

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

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

35 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 isómero discrecional, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidilendiisocianato, 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), alquil-2,6-diisocianatohexanoato (diisocianatos de lisina) con grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , así como 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato) y trifenilmetano-4,4'-triisocianato.

Además de los poliisocianatos previamente mencionados, en parte también pueden usarse conjuntamente diisocianatos o triisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintrona.

45 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 promedio 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 usan con especial preferencia 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas.

5 En A2) se usan polioles poliméricas con un peso molecular numérico medio  $M_n$  preferiblemente de 400 a 6000 g/mol y con especial preferencia de 600 a 3000 g/mol. Estos presentan preferiblemente una funcionalidad OH de 1,8 a 3, con especial preferencia de 1,9 a 2,1.

Polioles poliméricas de este tipo son los poliésteres, poliácridatos, poliuretanos, poliolicarbonatos, poliéteres, poliéster-poliácridatos, poliuretano-poliácridatos, poliuretano-poliésteres, poliuretano-poliéteres, poliuretano-poliolicarbonatos y poliéster-poliolicarbonatos en sí conocidos en la tecnología de los barnices de poliuretano. Éstos pueden usarse en A2) por separado o en mezclas discrecionales entre sí.

10 Poliolésteres de este tipo 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.

15 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 usarse polioles como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo.

20 Como ácidos dicarboxílicos pueden usarse ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, 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.

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

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

30 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 hidroxiproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Lactonas adecuadas son caprolactona, butirólactona y homólogos. Se prefiere caprolactona.

35 En A2) también pueden usarse policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, preferiblemente polidiolcarbonatos, con pesos moleculares numéricos medios  $M_n$  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.

40 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. El polidiolcarbonato contiene preferiblemente del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, preferiblemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol referidos a los dioles subyacentes. 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.

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

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

50 En A2) también pueden usarse poliéteres. Son adecuados, por ejemplo, los poliéteres de politetrametilenglicol en sí conocidos en la química de los poliuretanos como pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano mediante apertura de anillo catiónica.

También son poliéteres adecuados los aductos de adición en sí conocidos de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y/o epiclohidrina a moléculas de iniciador di o polifuncionales.

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

10 Formas de realización especialmente preferidas de las dispersiones de poliuretano (I) contienen como componente A2) una mezcla de poliolkarbonatos y polioltetrametilenglicoles ascendiendo en esta mezcla la proporción de poliolkarbonatos 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 poliolkarbonatos. Se prefiere especialmente una proporción del 35 al 70 % en peso de polioltetrametilenglicoles y una proporción del 30 al 65 % en peso de poliolkarbonatos, respectivamente con la condición de que la suma de los porcentajes en peso de los poliolkarbonatos y los polioltetrametilenglicoles dé el 100 % y la proporción de la suma de los poliolkarbonatos y los politetrametilenglicolpoliéteres del componente 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.

20 En A3) pueden usarse polioles del intervalo de peso molecular mencionado con hasta 20 átomos de carbono tales 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 ésterdiores del intervalo de peso molecular mencionado tales como éster de ácido  $\alpha$ -hidroxibutil- $\epsilon$ -hidroxicaproico, éster de ácido  $\omega$ -hidroxihexil- $\gamma$ -hidroxibutírico, ( $\beta$ -hidroxietil)éster de ácido adípico o bis( $\beta$ -hidroxietil)éster de ácido tereftálico.

25 Además, en A3) también pueden usarse compuestos que contienen grupos hidroxilo monofuncionales. 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.

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

35 Por compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos del componente A4) se entienden 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,  $-\text{COO}^- \text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ ,  $-\text{PO}(\text{O}^- \text{M}^+)_2$  con  $\text{M}^+$ , por ejemplo, igual a catión metálico,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NHR}_3^+$ , en la que R puede ser respectivamente un resto alquilo C1-C12, resto cicloalquilo C5-C6 y/o un resto hidroxialquilo C2-C4 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. 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 dimetilopropiónico, ácido dimetilobutírico, ácido hidroxipiválico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y  $\text{NaHSO}_3$ , como se describe en el documento DE-A 2 446 440, página 5 - 9, fórmula I-III. 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.

45 Agentes de hidrofílicación aniónicos o potencialmente aniónicos especialmente preferidos del componente A4) son aquellos que contienen grupos carboxilato o ácido carboxílico como grupos iónicos o potencialmente iónicos como ácido dimetilopropiónico, ácido dimetilobutírico y ácido hidroxipiválico o sus sales.

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

50 Ejemplos son los poliéteralcoholes de poli(óxido de alquilo) monohidroxifuncionales que en media estadística presentan de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula tal 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, pero 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.

5 Compuestos no iónicos especialmente preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan del 40 al 100 % en moles de unidades de óxido de etileno y del 0 al 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

10 Moléculas de iniciador adecuadas para agentes de hidrofiliación no iónicos de este tipo 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 tetrahidrofurfúrico, 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 dicitoclohexilamina, 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.

20 Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden usarse en un orden discrecional o también en mezcla durante la reacción de alcoxilación.

25 Como componente B1) pueden usarse 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-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, triaminononano, 1,3- y 1,4-xililendiamina,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodicitoclohexilmetano y/o dimetiletilendiamina. También es posible, pero menos preferido, el uso de hidracina, así como hidrazidas como dihidrazida de ácido adípico.

30 Además, como componente B1) también pueden usarse 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.

35 Además, como componente B1) también pueden usarse 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.

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

40 Por compuestos hidrofiliantes 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  $\text{M}^+$ , por ejemplo, igual a catión metálico,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NHR}_3^+$ , en la que R puede ser respectivamente un resto alquilo C1-C12, resto cicloalquilo C5-C6 y/o un resto hidroxialquilo C2-C4 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.

45 Compuestos hidrofiliantes 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 hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos son N-(2-aminoetil)- $\beta$ -alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiaminpropilsulfónico o etilendiaminbutilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin- $\beta$ -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 hidrofiliación aniónico o potencialmente aniónico.

Agentes de hidrofiliación 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).

Para la hidrofiliación también pueden usarse mezclas de agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos y agentes de hidrofiliación no iónicos.

5 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 usan en las siguientes cantidades, sumando siempre las cantidades individuales el 100 % en peso:

5 al 40 % en peso del componente A1),

55 al 90 % en peso de A2),

10 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 hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2).

15 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 usan en las siguientes cantidades, sumando siempre las cantidades individuales el 100 % en peso:

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)

20 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).

25 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 usan 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)

30 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).

35 La preparación de las dispersiones de poliuretano aniómicamente hidrofiliadas (II) 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 o disuelta (homogénea).

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 trabaja según el procedimiento de acetona.

40 Para la preparación según el procedimiento de acetona, los constituyentes A2) a A4) y el componente de poliisocianato A1) se disponen normalmente completa o parcialmente para la preparación de un prepólmero 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 usarse los catalizadores conocidos en la química del poliuretano.

45 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.

Adicionalmente pueden usarse 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.

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 isocyanatos 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.

En la etapa de neutralización para la conversión parcial o completa de grupos potencialmente aniónicos en grupos aniónicos se usan 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.

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 dialquilmonoalcanol, alquildialcanol y trialcanolaminas. Como neutralizantes también pueden usarse dado el caso bases inorgánicas como disolución acuosa de amoniaco o hidróxido de sodio o potasio.

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 a del 50 al 125 % en moles, preferiblemente a del 70 al 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.

En el alargamiento de cadenas en la etapa B) se hacen reaccionar parcialmente o completamente componentes con funcionalidad NH<sub>2</sub> 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.

Para la terminación de cadenas se usan normalmente aminas B1) con un grupo reactivo frente a isocyanatos tales 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.

Si para el alargamiento de cadenas parcial o completo se usan agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos correspondientemente a la definición B2) con grupos NH<sub>2</sub> o NH, el alargamiento de cadenas de los prepolímeros se realiza preferiblemente antes de la dispersión.

Los componentes amínicos B1) y B2) pueden usarse 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.

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

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 la disolución



de polímero de poliuretano de cadenas alargadas. Preferiblemente, el agua se añade al polímero de poliuretano de cadenas alargadas disuelto.

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

5 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.

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.

10 El contenido de sólidos de las dispersiones de poliuretano (II) asciende normalmente a del 40 al 70, preferiblemente del 50 al 65, con especial preferencia del 55 al 65 % en peso.

En el caso de los copolímeros de bloques de OE/OP contenidos en los aditivos de espuma (II) se trata de los productos de adición de óxido de etileno y óxido de propileno a moléculas de iniciador con funcionalidad OH o NH en sí conocidos en la técnica.

15 Como moléculas de iniciador son en principio adecuadas agua, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilendiamina, toluidendiamina, sorbitol, sacarosa y mezclas de los mismos.

Como iniciadores se usan preferiblemente compuestos di- o trifuncionales del tipo previamente mencionado. Se prefieren especialmente polietilenglicol o polipropilenglicol.

20 Mediante la cantidad de óxido de alquileo respectiva y el número de bloques de OE y OP pueden obtenerse copolímeros de bloques de diferente tipo.

En principio también es posible que los copolímeros en sí construidos estrictamente por bloques de óxido de etileno u óxido de propileno también presenten bloques mixtos individuales de OE y OP.

Se obtienen bloques mixtos de este tipo cuando en la reacción de poliadición se usan mezclas de OE y OP de manera que, referido a este bloque, resulte una distribución estadística de OE y OP en este bloque.

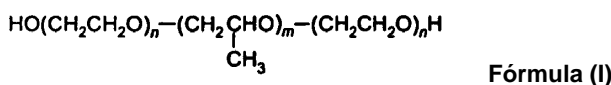
25 Los copolímeros de bloques de OE/OP esenciales según la invención presentan preferiblemente contenidos de unidades de óxido de etileno de al menos el 5 % en peso, con especial preferencia de al menos el 20 % en peso, de manera muy especialmente preferida de al menos el 40 % en peso referido a la suma de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno presentes en el copolímero.

30 Los copolímeros de bloques de OE/OP esenciales según la invención presentan preferiblemente contenidos de unidades de óxido de etileno de cómo máximo el 95 % en peso, con especial preferencia de cómo máximo el 90 % en peso, de manera muy especialmente preferida de cómo máximo el 85 % en peso referido a la suma de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno presentes en el copolímero.

35 Los copolímeros de bloques de OE/OP esenciales según la invención presentan preferiblemente pesos moleculares numéricos medios de al menos 1000 g/mol, con especial preferencia de al menos 2000 g/mol, de manera muy especialmente preferida de al menos 5000 g/mol.

Los copolímeros de bloques de OE/OP esenciales según la invención presentan preferiblemente pesos moleculares numéricos medios de cómo máximo 10000 g/mol, con especial preferencia de cómo máximo 9500 g/mol, de manera muy especialmente preferida de cómo máximo 9000 g/mol.

40 Los copolímeros de bloques de OE/OP esenciales según la invención se corresponden con especial preferencia con aquellos del tipo previamente mencionado y satisfacen la fórmula (I):



en la que

n es un número entero de 2 a 200, preferiblemente de 60 a 180, con especial preferencia de 130 a 160 y

m es un número entero de 10 a 60, preferiblemente de 25 a 45, con especial preferencia de 25 a 35.

Se prefieren especialmente copolímeros de bloques de OE/OP del tipo previamente mencionado, poseyendo éstos un valor de HLB de más de 4, con especial preferencia de más de 8 y de manera muy especialmente preferida de más de 14, calculándose el HLB según la fórmula  $HLB = 20 - M_h/M$  en la que  $M_h$  es la masa molar numérica media de la proporción hidrófila de la molécula formada por óxido de etileno y M la masa molar numérica media de la molécula completa (Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949).

Sin embargo, el valor de HLB no se encuentra por encima de 19, preferiblemente no por encima de 18.

Para mejorar la formación de espuma, la estabilidad de la espuma o las propiedades de la espuma de poliuretano resultante, además de los copolímeros de bloques de OE/OP, en el componente (II) todavía pueden estar contenidos otros aditivos. Tales otros aditivos pueden ser en principio todos los tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos en sí conocidos. Sin embargo, como componente (II) sólo se usan preferiblemente los copolímeros de bloques de OE/OP.

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

Ejemplos de tales coadyuvantes y aditivos (III) son reticulantes, espesantes o agentes tixotrópicos, otros aglutinantes acuosos, antioxidantes, agentes protectores contra la luz, emulsionantes, plastificantes, pigmentos, cargas y/o coadyuvantes de nivelación.

Como reticulantes pueden añadirse, por ejemplo, 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.

Como espesantes pueden usarse espesantes habituales en el comercio como derivados de dextrina, de almidón o de 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.

Otros 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 usarse otras dispersiones aniónicas o no iónicas como dispersiones de poli(acetato de vinilo), polietileno, poliestireno, polibutadieno, poli(cloruro de vinilo), poliacrilato y copolímeros.

Las composiciones esenciales según la invención contienen normalmente, referidas a sustancia seca, de 80 a 99,9 partes en peso de la dispersión de poliuretano (I) y de 0,1 a 20 partes en peso del aditivo de espuma (II). Preferiblemente, las composiciones contienen, referidas a sustancia seca, de 85 a 99,5 partes en peso de la dispersión de poliuretano y de 0,5 a 15 partes en peso del aditivo de espuma (II), con especial preferencia de 90 a 99 partes en peso de la dispersión de poliuretano (I) y de 1 a 10 partes en peso del aditivo de espuma (II) y de manera muy especialmente preferida de 94 a 99 partes en peso de la dispersión (I) y de 1 a 6 partes en peso del aditivo de espuma (II).

Los otros aditivos añadidos como coadyuvantes y aditivos (III) se usan normalmente en cantidades de 0 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso y con especial preferencia de 0,1 a 1,5 partes en peso con respecto a la composición según la invención.

La adición de los aditivos de espuma (II) y de los otros aditivos que dado el caso también van a usarse a la dispersión de poliuretano puede realizarse en un orden discrecional. En este caso, los aditivos previamente mencionados pueden usarse dado el caso disueltos o dispersos en un disolvente como agua.

En principio también es posible provocar una coagulación de la espuma mediante la adición de coagulantes en el marco de los coadyuvantes y aditivos. Para esto son fundamentalmente adecuados todos los compuestos multicatiómicamente funcionales.

La espumación en el procedimiento según la invención puede realizarse sacudiendo la composición, mediante agitación mecánica o mediante descompresión de un gas impulsor.

La espumación mecánica puede realizarse con técnicas de agitación, mezcla y dispersión mecánicas discretas aplicando la energía necesaria para la espumación. Generalmente, en este caso se incorpora aire,

pero para esto también pueden usarse nitrógeno y otros gases.

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

5 La aplicación puede realizarse, por ejemplo, mediante colada 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.

10 A 20 °C ya se observa una velocidad de secado satisfactoria de las espumas. Sin embargo, para un secado y fijación más rápido de las espumas, preferiblemente se usan temperaturas superiores a 30 °C. Sin embargo, en el secado no deberán superarse temperaturas de 200 °C ya que en caso contrario puede producirse, entre otras cosas, un amarilleamiento no deseado de las espumas. También es posible un secado de dos o más etapas.

El secado se realiza generalmente usando aparatos de calefacción y de secado en sí conocidos como estufas de secado (con circulación de aire), aire caliente o fuentes de radiación de IR. El secado también es posible mediante la conducción del sustrato recubierto sobre superficies calentadas, por ejemplo, rodillos.

15 La aplicación, así como el secado, pueden realizarse respectivamente discontinua o continuamente, sin embargo se prefiere un procedimiento completamente continuo.

Como sustratos son especialmente adecuados papeles o láminas que hacen posible un fácil desprendimiento de las espumas antes de su uso, por ejemplo, como vendaje para heridas para cubrir una zona herida.

20 Las espumas de poliuretano tienen normalmente antes de su secado densidades de espuma de 50 a 800 g/litro, preferiblemente de 100 a 500 g/litro, con especial preferencia de 100 a 350 g/litro (masa de todas las sustancias usadas [en g] referida al volumen de espuma en un litro).

Las espumas de poliuretano poseen después de su secado una estructura microporosa, al menos de poros parcialmente abiertos, con células que se comunican entre sí. La densidad de las espumas secadas se encuentra en este caso normalmente por debajo de 0,4 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente es inferior a 0,35 g/cm<sup>3</sup>, con especial preferencia de 0,01 a 0,3 y de manera muy especialmente preferida de 0,15 a 0,3 g/cm<sup>3</sup>.

25 Mediante el uso de los aditivos (II) especiales se consigue una absorción muy rápida de líquido, especialmente de solución salina fisiológica. Generalmente, 1 ml de la disolución de prueba A preparada según DIN EN 13726-1, parte 3.2, se absorbe completamente en menos de 25 segundos, preferiblemente en menos de 10 segundos, y de manera muy especialmente preferida en menos de 3 segundos.

30 En las espumas de poliuretano, la capacidad de absorción en comparación con solución salina fisiológica asciende normalmente a del 100 al 1500 %, preferiblemente del 300 al 1500 %, con especial preferencia del 300 al 800 % (masa del líquido absorbido referida a la masa de la espuma seca; determinación según DIN EN 13726-1, parte 3.2). La permeabilidad frente al vapor de agua asciende normalmente a de 2000 a 8000 g/24 h \* m<sup>2</sup>, preferiblemente de 3000 a 8000 g/24 h \* m<sup>2</sup>, con especial preferencia de 3000 a 5000 g/24 h \* m<sup>2</sup> (determinación según DIN EN 13726-2, parte 3.2).

35 Las espumas de poliuretano presentan una buena resistencia mecánica y alta elasticidad. Normalmente, los valores para la resistencia a la rotura son superiores a 0,2 N/mm<sup>2</sup> y el alargamiento a la rotura es superior al 250 %. Se prefiere la resistencia a la rotura superior a 0,4 N/mm<sup>2</sup> y el alargamiento a la rotura al 350 % (determinación según DIN 53504).

40 Las espumas de poliuretano tienen después del secado normalmente un espesor de 0,1 mm a 50 mm, preferiblemente de 0,5 mm a 20 mm, con especial preferencia de 1 mm a 10 mm, de manera muy especialmente preferida de 1 mm a 5 mm.

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

45 Además, a las espumas de poliuretano pueden añadirse principios activos que influyen en, por ejemplo, la cicatrización de heridas.

50 Debido a sus ventajosas propiedades, las espumas de poliuretano según la invención se usan preferiblemente como vendajes para heridas o para fines cosméticos. Los vendajes para heridas de espumas de poliuretano en el sentido de la invención son materiales porosos, preferiblemente con celularidad abierta al menos parcialmente presente, que están esencialmente constituidos por poliuretanos y protegen las heridas de gérmenes e influencias medioambientales en el sentido de una cubierta estéril, presentan una rápida y alta absorción de solución salina

fisiológica o líquido de la herida, proporciona un clima adecuado para la herida debido a una permeabilidad adecuada de la humedad y presentan una suficiente resistencia mecánica.

Por tanto, otro objeto de la presente invención son las espumas de poliuretano que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención, así como su uso como vendaje para heridas, así como en el sector cosmético.

5 **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.

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

10 **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)

Desmophen<sup>®</sup> C2200: poliisocianato, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio 2000 g/mol (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, Alemania)

15 PolyTHF<sup>®</sup> 2000: polioltetrametilenglicol, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania)

PolyTHF<sup>®</sup> 1000: polioltetrametilenglicol, índice de OH 112 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania)

20 Poliéter LB 25: poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno, peso molecular numérico medio 2250 g/mol, índice de OH 25 mg de KOH/g (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, Alemania)

Impranil<sup>®</sup> DLU: dispersión de policarbonato-poliéter-poliuretano alifático, contenido de sólidos 60 %, valor de pH 8,0 (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, Alemania)

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

La determinación de la "capacidad de aspiración libre" se realizó mediante absorción de solución salina fisiológica según DIN EN 13726-1, parte 3.2. La MVTR ("moisture vapour transmission rate", permeabilidad del vapor de agua) se determinó según DIN EN 13726-2, parte 3.2.

Los contenidos especificados para los aditivos de espuma se refieren a disoluciones acuosas.

30 **Ejemplo 1: Preparación de la dispersión de poliuretano 1**

35 Se calentaron 1077,2 g de PolyTHF<sup>®</sup> 2000, 409,7 g de PolyTHF<sup>®</sup> 1000, 830,9 g de Desmophen<sup>®</sup> C2200 y 48,3 g de poliéter LB 25 en un aparato de agitación habitual hasta 70 °C. A continuación se añadió a 70 °C en el plazo de 5 min una mezcla de 258,7 g de hexametilendiisocianato y 341,9 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 4840 g de acetona y a este respecto se enfrió hasta 50 °C y a continuación se dosificó una disolución de 27,4 g de etilendiamina, 127,1 g de isoforondiamina, 67,3 g de diaminosulfonato y 1200 g de agua en el plazo de 10 min. El tiempo de agitación ascendió a 10 min. Luego se dispersó mediante la adición de 654 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío.

La dispersión de poliuretano obtenida tenía las siguientes propiedades:

40	Contenido de sólidos:	61,6 %
	Tamaño de partícula (LCS):	528 nm
	pH (23 °C):	7,5

**Ejemplos comparativos C1-C10: Preparación de espumas a partir de la dispersión de poliuretano 1 e Impranil® DLU**

5 Como se especifica en la Tabla 1, la dispersión de poliuretano 1, preparada según el Ejemplo 1, o Impranil® DLU se mezcló con distintos aditivos (de espuma) y se espumó usando un agitador manual habitual en el comercio (agitador de alambre doblado) hasta un volumen de espuma de 0,5 ó 1 litro. Después, las espumas se aplicaron sobre papel no adhesivo mediante un aplicador de películas (rasqueta) con altura del espacio de 6 mm y se secaron bajo las condiciones especificadas.

10 Sólo pudieron obtenerse espumas que fueron adecuadas para otro ensayo con las combinaciones de aditivos que contienen estearato de amonio, Ejemplos comparativos C1, C2, C3 y C 10. Sin embargo, como puede deducirse de la Tabla 2, estas espumas mostraron una fuerte hidrofobia y, por tanto, una velocidad de absorción muy baja de solución salina fisiológica (todas > 60 s o > 20 s). La permeabilidad del vapor de agua (MVTR) es comparativamente baja. No pudo prepararse absolutamente ninguna espuma con ninguno de los otros aditivos (Experimentos comparativos C4-C8) (capacidad de formación de espuma demasiado baja de los aditivos).

**Tabla 1**

Espuma nº	Dispersión de poliuretano 1 [g]	Aditivos (de espuma)				Curado
		Tipo <sup>3)</sup>	Cantidad [g]	Tipo <sup>3)</sup>	Cantidad [g]	
C1	235,0 <sup>1)</sup>	A	8,5	B	11,3	60 min 60 °C, 10 min 120 °C
C2	como en C1					30 min 60 °C, 10 min 120 °C
C3	235,0 <sup>1)</sup>	A	8,5	C	0,9	60 min 60 °C, 10 min 120 °C
C4	117,5 <sup>2)</sup>	C	0,5	D	2,5	
C5	117,5 <sup>2)</sup>	C	0,5	E	2,5	
C6	117,5 <sup>2)</sup>	C	0,5	F	2,5	
C7	117,5 <sup>2)</sup>	C	0,5	G	2,5	
C8	117,5 <sup>2)</sup>	C	0,5	H	2,5	
C9	117,5 <sup>2)</sup>	C	0,5	I	2,5	
Espuma nº	Impranil® DLU [g]	Aditivos (de espuma)				Curado
		Tipo <sup>3)</sup>	Cantidad [g]	Tipo <sup>3)</sup>	Cantidad [g]	
C10	117,5 <sup>2)</sup>	A	4,2	B	5,6	10 min 120 °C

<sup>1)</sup> Volumen de espuma 1000 ml; <sup>2)</sup> Volumen de espuma 500 ml; <sup>3)</sup> A: estearato de amonio (aproximadamente 30 %, Stokal® STA, Bozzetto GmbH, Krefeld, Alemania); B: sulfosuccinamato (aproximadamente 34 %, Stokal® SR, Bozzetto GmbH, Krefeld, Alemania); C: bis(2-etilhexil)sulfosuccinato, sal de Na; D: alquilarilpoliglicoléter sulfato, sal de Na (Disponil® AES 25, Cognis Deutschland GmbH & Co.KG, Düsseldorf, Alemania); E: poliglicoléter de alcohol graso modificado (aproximadamente 75 %, Disponil® AFX 2075, Cognis Deutschland GmbH & Co.KG, Düsseldorf, Alemania); F: poliglicoléter sulfato de alcohol graso, sal de Na (Disponil® FES 61, Cognis Deutschland GmbH & Co.KG, Düsseldorf, Alemania); G: poliglicoléter sulfato de alcohol graso, sal de Na (Disponil® FES 993, Cognis Deutschland GmbH & Co.KG, Düsseldorf, Alemania); H: etoxilato de alcohol graso C<sub>13</sub> (aproximadamente 70 %, Emulan® TO 4070, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania); I: monolaurato de polioxietilensorbitano

**Tabla 2**

Espuma nº	Velocidad de absorción <sup>1)</sup> [s]	Capacidad de aspiración libre [g/100 cm <sup>2</sup> ]	MVTR [g/m <sup>2</sup> *24 h]
C1	> 60 <sup>2)</sup>	33,6	1493
C2	> 60 <sup>3)</sup>	26,7	s.d.
C3	> 60 <sup>4)</sup>	31,1	s.d.
C10	> 20 <sup>4)</sup>	s.d.	s.d.

<sup>1)</sup> tiempo hasta la penetración completa de un mililitro de disolución de prueba A preparada como se describe en DIN EN 13726-1, parte 3.2; comprobación del lado orientado hacia el papel; <sup>2)</sup> medición inmediata; <sup>3)</sup> medición después de 4 d de almacenamiento; <sup>4)</sup> medición después de 1 d de almacenamiento

**Ejemplos S1-S4: Preparación de espumas a partir de la dispersión de poliuretano 1 e Impranil<sup>®</sup> DLU**

5 Como se especifica en la Tabla 3, la dispersión de poliuretano 1, preparada según el Ejemplo 1, o Impranil<sup>®</sup> DLU se mezcló con distintos aditivos (de espuma) y se espumó usando un agitador manual habitual en el comercio (agitador de alambre doblado) hasta un volumen de espuma de 0,4 litros. Después, las espumas se aplicaron sobre papel no adhesivo mediante un aplicador de películas (rasqueta) con altura del espacio de 6 mm y se secaron bajo las condiciones especificadas.

10 Se obtuvieron en su totalidad espumas de color blanco puro con buenas propiedades mecánicas y una fina estructura porosa. Como puede deducirse de la Tabla 4, mediante el uso de los aditivos (de espuma) especiales pudo mejorarse considerablemente la velocidad de absorción de la solución salina fisiológica (todas < 5 s). Todas las espumas muestran además una buena capacidad de aspiración libre, así como alta permeabilidad de vapor de agua.

**Tabla 3**

Espuma nº	Dispersión de poliuretano 1 [g]	Aditivos (de espuma)				Curado
		Tipo <sup>3)</sup>	Cantidad [g]	Tipo <sup>3)</sup>	Cantidad [g]	
S1	120,0 <sup>1)</sup>	B	2,5	---	---	20 min 120 °C
S2	120,0 <sup>1)</sup>	B	5,0	---	---	
S3	120,0 <sup>1)</sup>	B	3,8	A	0,3	
S4	120,0 <sup>1)</sup>	C	5,1	---	---	
Espuma nº	Impranil <sup>®</sup> [g]	Aditivos (de espuma)				Curado
		Tipo DLU <sup>3)</sup>	Cantidad [g]	Tipo	Cantidad [g]	
S5	120,0 <sup>2)</sup>	B	4,9	---	---	20 min 120 °C

<sup>1)</sup> Volumen de espuma 400 ml; <sup>2)</sup> volumen de espuma 600 ml; <sup>3)</sup> A: estearato de amonio (aproximadamente 30 %, Stokal<sup>®</sup> STA, Bozzetto GmbH, Krefeld, Alemania); B: copolímero de bloques de OE/OP (Pluronic<sup>®</sup> PE 6800, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania); C: copolímero de bloques de OE/OP (Pluronic<sup>®</sup> PE 10500, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania)

15

**Tabla 4**

Espuma nº	Velocidad de absorción <sup>1)</sup> [s]	Capacidad de aspiración libre [g/100 cm <sup>2</sup> ]	MVTR [g/m <sup>2</sup> *24 h]
S1	3	35,3	2700
S2	3	44,2	2900
S3	3-5	43,1	2100
S4	3	43,3	2700
S5	3	46,2	3400

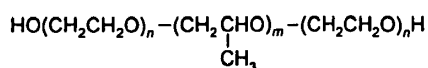
<sup>1)</sup> Tiempo hasta la penetración completa de un mililitro de disolución de prueba A preparada como se describe en DIN EN 13726-1, parte 3.2; comprobación del lado orientado hacia el papel

## REIVINDICACIONES

1.- Uso de copolímeros de bloques de OE/OP como estabilizadores para espumas de poliuretano, caracterizado porque en el caso de las espumas de poliuretano se trata de aquellas que se obtienen mediante secado físico de dispersiones de poliuretano acuosas.

5 2.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros de bloques de OE/OP presentan del 5 al 95 % en peso de unidades de óxido de etileno referido a la suma de todas las unidades de óxido de etileno y de propileno y un peso molecular numérico medio de 1000 a 10000 g/mol.

3.- Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como copolímeros de bloques de OE/OP se usan aquellos de fórmula (I):



$$\begin{aligned} n &= 2 \text{ a } 160 \\ m &= 10 \text{ a } 60 \end{aligned}$$

Fórmula (I)

10

4.- Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque además de la estabilización también se consigue una hidrofiliación de las espumas.

15 5.- Composiciones que contienen una dispersión de poliuretano acuosa aniómicamente hidrofiliada (I) y aditivos de espuma (II) en las que estos aditivos de espuma (II) comprenden por lo menos un copolímero de bloques de OE/OP.

6.- Composiciones según la reivindicación 5, caracterizadas porque los copolímeros de bloques de OE/OP presentan del 5 al 95 % en peso de unidades de óxido de etileno referido a la suma de todas las unidades de óxido de etileno y de propileno y un peso molecular numérico medio de 1000 a 10000 g/mol.

20 7.- Composiciones según la reivindicación 5 ó 6, caracterizadas porque la dispersión de poliuretano acuosa aniómicamente hidrofiliada (I) contenida en ellas puede obtenerse preparando

A) prepolímeros con funcionalidad de isocianato al menos a partir de

A1) poliisocianatos orgánicos

A2) polioles poliméricos con pesos moleculares numéricos medios de 400 a 8000 g/mol y funcionalidades OH de 1,5 a 6 y

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

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

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

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

30 B2) agentes de hidrofiliación reactivos con isocianatos, preferiblemente aminofuncionales, aniónicos o potencialmente aniónicos

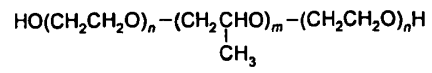
con alargamiento de cadenas y dispersando los prepolímeros en agua antes, durante o después de la etapa B), convirtiéndose en la forma iónica los grupos potencialmente iónicos dado el caso contenidos mediante reacción parcial o completa con un agente neutralizante.

35 8.- Composiciones según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizadas porque en la preparación de la dispersión de poliuretano acuosa aniómicamente hidrofiliada (I) se usan en A1) 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas, y en A2) una mezcla de poliolicarbonatos y polioltetrametilenglicoles, ascendiendo la proporción de la suma de los poliolicarbonatos y los politetrametilenglicolpolioléteres en el componente A2) a al menos el 70 % en peso.

40 9.- Composiciones según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizadas porque como copolímeros de bloques de



OE/OP se usan aquellos de fórmula (I):



**n = 2 a 160**  
**m = 10 a 60**

**Fórmula (I)**

- 10.- Procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano en el que una composición según una de las reivindicaciones 5 a 9 se espuma y se seca.
- 5 11.- Espumas de poliuretano que pueden obtenerse según un procedimiento según la reivindicación 10.
- 12.- Uso de las espumas de poliuretano según la reivindicación 11 como vendaje para heridas.