

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 785**

51 Int. Cl.:
A61L 31/10 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09778051 .4**
96 Fecha de presentación: **22.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2331156**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2011**

54 Título: **Dispersiones de poliuretanos hidrófilas basadas en TCD**

30 Prioridad:
04.09.2008 EP 08015574

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2012

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

72 Inventor/es:
KÖCHER, Jürgen y
WAMPRECHT, Christian

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 380 785 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

Soluciones de poliuretano hidrófilas basadas en TCD

La presente invención se refiere a soluciones de poliuretano urea novedosas que pueden usarse para la preparación de recubrimientos hidrófilos sobre los sustratos más variados.

5 Especialmente en el sector médico son importantes los recubrimientos hidrófilos de superficies de aparatos médico-técnicos ya que de esta manera puede mejorarse enormemente su uso. El uso y el desplazamiento de catéteres urinarios o para vasos sanguíneos se facilitan por el hecho de que las superficies hidrófilas adsorben una película de agua en contacto con sangre u orina. Mediante esto se reduce el rozamiento de la superficie del catéter con las paredes de los vasos, de manera que el catéter puede colocarse y moverse más fácilmente. También pueden
10 mojarse directamente los aparatos antes de la intervención para reducir el rozamiento mediante la formación de una película de agua homogénea. Los pacientes afectados tienen menos dolores, y de esta manera se reduce el riesgo de lesionar las paredes de los vasos. Además, en la aplicación de catéteres siempre existe el riesgo de que se formen coágulos de sangre. En este contexto, los recubrimientos hidrófilos se consideran en general útiles para recubrimientos antitrombogénicos.

15 Para la preparación de superficies correspondientes son adecuados en principio recubrimientos de poliuretano que se preparan a partir de soluciones o dispersiones de poliuretanos correspondientes.

Así, el documento US 5.589.563 describe el uso de recubrimientos con grupos terminales superficialmente modificados para polímeros usados el sector de la biomedicina que también pueden usarse para el recubrimiento de aparatos médicos. Los recubrimientos resultantes se preparan a partir de soluciones o dispersiones y los
20 recubrimientos poliméricos comprenden diferentes grupos terminales que se seleccionan de aminas, alcoholes fluorados, polidimetilsiloxanos y poli(óxidos de etileno) terminados en amina. Sin embargo, estos polímeros no presentan propiedades satisfactorias como recubrimiento para aparatos médicos, especialmente en cuanto a la hidrofilia necesaria.

Una desventaja de las dispersiones acuosas, como se describe, entre otros, en el documento US 5.589.563, es
25 además que, debido al tamaño de la partícula dispersada, los recubrimientos son relativamente rugosos. Además, los recubrimientos resultantes de dispersiones acuosas se forman generalmente con estabilidad insuficiente. Por tanto, existe una necesidad en lo referente a sistemas de recubrimiento hidrófilos que presenten una hidrofilia excelente y al mismo tiempo una superficie relativamente lisa y una alta estabilidad.

Las soluciones de poliuretano por sí mismas son conocidas por el estado de la técnica, pero, con excepción de las
30 soluciones de poliuretano ya mencionadas según el documento US 5.589.563, no se usan para el recubrimiento de aparatos médicos.

Así, por ejemplo, el documento DE 22 21 798 A describe un procedimiento para la preparación de soluciones de poliuretano ureas estables y resistentes a la luz a partir de prepolímeros con grupos isocianato terminales y diaminas en disolventes pocos polares haciendo reaccionar prepolímeros de

35 a) compuestos polihidroxílicos esencialmente lineales con pesos moleculares de aproximadamente 500 a 5000,

b) dado el caso compuestos dihidroxílicos de bajo peso molecular y

c) diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, encontrándose la relación molar de grupos hidroxilo e isocianato entre aproximadamente 1:1,5 y 1:5,

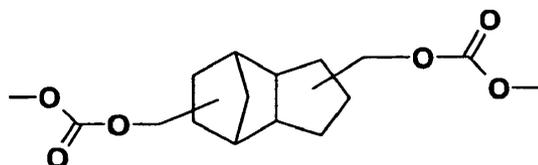
40 en un disolvente (mezcla de disolventes) de hidrocarburos dado el caso aromáticos clorados y/o alifáticos clorados y alcoholes alifáticos y/o cicloalifáticos primarios, secundarios y/o terciarios con diaminas como extensores de cadena, siendo al menos el 80 % en moles del extensor de cadena 1,4-diamino-ciclohexano con una relación de isómeros cis/trans entre 10/90 y 60/40. Estas soluciones de poliuretano urea se usan para la preparación de láminas y revestimientos resistentes a la luz.

45 Además, el documento DE 22 52 280 A describe un procedimiento para el recubrimiento de sustratos textiles según el procedimiento de inversión con capas de adhesión y de cubrición de soluciones de elastómeros de poliuretano segmentados alifáticos que contienen policarbonato.

Además, el documento EP 0 125 466 A describe un procedimiento para el recubrimiento por inversión de varias
50 capas de sustratos textiles, preferiblemente en forma de banda, para la preparación de cuero sintético a partir de al menos una solución de capa de cubrición y al menos una solución de capa de adhesión basada en poliuretanos.

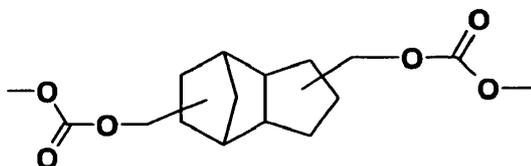
Por la solicitud europea no previamente publicada nº 08153055.2 se conocen recubrimientos hidrófilos de poliuretano que se basan en una combinación especial de poliolicarbonatos como componentes estructurales y copolímeros de óxido de etileno y de propileno como grupos terminales.

5 Se ha encontrado ahora que las propiedades mecánicas de estos recubrimientos pueden mejorarse cuando en el componente de poliolicarbonato según la solicitud europea no previamente publicada nº 08153055.2 se usan poliolicarbonatos que presentan unidades estructurales de fórmula (I)



Fórmula (I)

Por tanto, son objeto de la presente invención soluciones de poliuretano que comprenden al menos una poliuretano que presenta unidades estructurales de fórmula (I)



Fórmula (I)

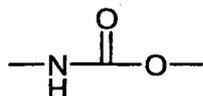
10

y está terminada con por lo menos una unidad de copolímero de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

Los recubrimientos superficiales que pueden obtenerse mediante las soluciones según la invención destacan por una alta hidrofilia, una superficie lisa y una alta estabilidad y así pueden reducir, por ejemplo, la formación de coágulos de sangre durante el tratamiento con el aparato médico.

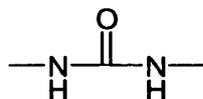
15 Las poliuretano que en el sentido de la presente invención son compuestos poliméricos que presentan

(a) al menos dos unidades de repetición que contienen grupos uretano de la siguiente estructura general



y

(b) al menos una unidad de repetición que contiene grupos urea



20

Las soluciones según la invención se basan en poliuretano del tipo previamente mencionado que esencialmente no presentan ninguna modificación iónica o ionógena. En el marco de la presente invención se entiende por esto que las poliuretano que van a usarse según la invención no presentan esencialmente grupos iónicos como especialmente grupos sulfonato, carboxilato, fosfato y fosfonato.

25 Por el término "esencialmente ninguna modificación iónica" se entiende en el marco de la presente invención que el recubrimiento de poliuretano resultante presenta grupos iónicos con una proporción de en general como máximo el 2,50 % en peso, especialmente de como máximo el 2,00 % en peso, preferiblemente de como máximo el 1,50 % en peso, con especial preferencia de como máximo el 1,00 % en peso, especialmente de como máximo el 0,50 % en peso, lo más especial ningún grupo iónico. Por tanto, se prefiere especialmente que la poliuretano no presente ningún grupo iónico, ya que la alta concentración de iones en solución orgánica conduce a que el polímero ya no sea suficientemente soluble y, por tanto, no puedan obtenerse soluciones estables. En caso de que el poliuretano usado según la invención presente grupos iónicos, entonces se trata preferiblemente de carboxilatos y sulfonatos.

30

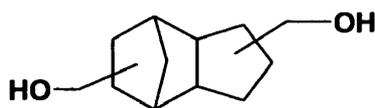
Las poliuretanoideas del tipo previamente mencionado esenciales en la invención son preferiblemente moléculas esencialmente lineales, pero también pueden ser ramificadas, lo que sin embargo se prefiere menos. Por moléculas esencialmente lineales se entiende en el marco de la presente invención sistemas ligeramente reticulados, presentando el componente de poliolcarbonato subyacente una funcionalidad hidroxilo promedio de preferiblemente 1,7 a 2,3, con especial preferencia de 1,8 a 2,2, muy especialmente preferido de 1,9 a 2,1.

El peso molecular numérico medio de las poliuretanoideas esenciales en la invención asciende preferiblemente a 1000 a 200000, con especial preferencia a 5000 a 100000. A este respecto, el peso molecular numérico medio se mide contra poliestireno como patrón en dimetilacetamida a 30 °C.

Las soluciones según la invención se preparan mediante reacción de componentes estructurales que comprenden al menos un componente de poliolcarbonato a), al menos un componente de poliisocianato b), al menos un componente de éter de polioxialquileo c), al menos un componente de diamina y/o aminoalcohol d) y dado el caso otro componente de poliol.

Por tanto, también es un objeto de la invención un procedimiento para la preparación de las soluciones según la invención en el que se hacen reaccionar entre sí un componente de poliolcarbonato a), al menos un componente de poliisocianato b), al menos un componente de éter de polioxialquileo c), al menos un componente de diamina y/o aminoalcohol d) y dado el caso otro componente de poliol.

El componente a) comprende por lo menos un poliolcarbonato a1) que se obtiene mediante reacción de derivados de ácido carbónico como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con alcoholes difuncionales de fórmula (II)



Fórmula (II)

Para la preparación, en un reactor a presión se hacen reaccionar a elevada temperatura TCD-alcohol DM [3(4),8(9)-bis(hidroximetil)-tricyclo(5.2.1.0/2.6)decano/triciclododecanodimetanol] con carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno. Se prefiere la reacción con carbonato de dimetilo. En caso de uso de carbonato de dimetilo, el producto de disociación metanol se elimina por destilación en mezcla con carbonato de dimetilo excedente.

Estos poliolcarbonatos a1) a base de dioles de fórmula (II) tienen pesos moleculares determinados por el índice de OH de preferiblemente 200 a 10000 g/mol, con especial preferencia de 300 a 8000 g/mol y de manera muy especialmente preferida de 400 a 6000 g/mol.

Preferiblemente, el componente a) es una mezcla de poliolcarbonatos a1) previamente mencionados a base de dioles de fórmula (II) y otros poliolcarbonatos a2).

Aquellos otros poliolcarbonatos a2) tienen preferiblemente funcionalidades hidroxilo medias de 1,7 a 2,3, con especial preferencia de 1,8 a 2,2, de manera muy especialmente preferida de 1,9 a 2,1.

Además, los poliolcarbonatos a2) presentan pesos moleculares determinados por índice de OH de preferiblemente 400 a 6000 g/mol, con especial preferencia de 500 a 5000 g/mol, especialmente de 600 a 3000 g/mol, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de derivados de ácido carbónico como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con polioles, preferiblemente dioles. Como dioles de este tipo se consideran, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, di-, tri- o tetraetilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, pero también dioles modificados con lactona.

Estos poliolcarbonatos a2) contienen preferiblemente del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, preferiblemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, preferiblemente aquellos que, además de grupos OH terminales, presentan grupos éter o éster, por ejemplo, productos que se obtuvieron por reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferiblemente 1 a 2 moles, de caprolactona o por esterificación de hexanodiol consigo mismo dando di- o trihexilenglicol, como componentes estructurales. También pueden usarse poliéter-poliolcarbonatos. Los policarbonatos de hidroxilo serán esencialmente lineales. Sin embargo, dado el caso pueden ramificarse ligeramente por la incorporación de componentes polifuncionales, especialmente polioles de bajo peso molecular. Para esto son adecuados, por ejemplo, glicerina, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetilolpropano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglucósido o 1,3,4,6-dianhidrohexitoles. Se prefieren aquellos policarbonatos a2) a base de 1,6-hexanodiol, así como co-dioles de acción modificadora como, por ejemplo, 1,4-butanodiol o también de

ϵ -caprolactona. Otros polidiolcarbonatos a2) preferidos son aquellos a base de mezclas de 1,6-hexanodiol y 1,4-butanodiol.

En una forma de realización preferida, en a) se usa una mezcla de los poliolcarbonatos a1) y aquellos poliolcarbonatos a2) a base de 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol o sus mezclas.

- 5 En el caso de mezclas de los constituyentes a1) y a2), la proporción de a1) en la mezcla asciende preferiblemente a al menos el 5 % en moles, con especial preferencia a al menos el 10 % en moles, referido a la cantidad molar total de policarbonato.

Las poliuretanoes esenciales en la invención presentan además unidades que tienen su origen en al menos un poliisocianato como componente estructural b).

- 10 Como poliisocianatos b) pueden usarse todos los isocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos conocidos para el experto de una funcionalidad NCO promedio ≥ 1 , preferiblemente ≥ 2 , por separado o en mezclas discretionales entre sí, siendo irrelevante si éstos se prepararon según el procedimiento con fosgeno o libre de fosgeno. Éstos también pueden presentar estructuras de iminooxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o de carbodiimida. Los poliisocianatos pueden usarse por separado o en mezclas discretionales entre sí.

Preferiblemente se usan isocianatos de la serie de los representantes alifáticos o cicloalifáticos, presentando éstos un esqueleto básico de carbono (sin los grupos NCO contenidos) de 3 a 30, preferiblemente de 4 a 20 átomos de carbono.

- 20 Compuestos especialmente preferidos del componente b) se corresponden con el tipo previamente mencionado con grupos NCO alifática y/o cicloalifáticamente unidos como, por ejemplo, éter bis-(isocianatoalquílico), bis- y tris-(isocianatoalquil)bencenos, bis- y tris-(isocianatoalquil)toluenos, así como bis- y tris-(isocianatoalquil)xilenos, propanodiisocianatos, butanodiisocianatos, pentanodiisocianatos, hexanodiisocianatos (por ejemplo, hexametilendiisocianato, HDI), heptanodiisocianatos, octanodiisocianatos, nonanodiisocianatos (por ejemplo, trimetil-HDI (TMDI) generalmente como mezcla de los isómeros 2,4,4 y 2,2,4), nonanotriisocianatos (por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato), decanodiisocianatos, decanotriisocianatos, undecanodiisocianatos, undecanotriisocianatos, dodecanodiisocianatos, dodecanotriisocianatos, 1,3-, así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexanos (H_6XDI), 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforondiisocianato, IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)metano ($H_{12}MDI$) o bis-(isocianatometil)norbornano (NBDI).

- 30 Compuestos muy especialmente preferidos del componente b) son hexametilendiisocianato (HDI), trimetil-HDI (TMDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato (MPDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,3-, así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H_6XDI), bis(isocianatometil)norbornano (NBDI), 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI) y/o 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano ($H_{12}MDI$) o mezclas de estos isocianatos. Otros ejemplos son derivados de los diisocianatos anteriores con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o de oxadiazintriona con más de dos grupos NCO.

- 35 La cantidad de constituyente b) en la preparación de las poliuretanoes esenciales en la invención asciende preferiblemente a 1,0 a 3,5 moles, con especial preferencia a 1,0 a 3,3 moles, especialmente a 1,0 a 3,0 moles, respectivamente referidos a la cantidad de los compuestos del componente a).

- 40 Las poliuretanoes esenciales en la invención presentan unidades que tienen su origen en un copolímero de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) como componente estructural c). Estas unidades de copolímero están presentes en la poliuretanoes como grupos terminales y provocan una hidrofiliación especialmente ventajosa.

- 45 Compuestos no iónicamente hidrofiliantes c) de este tipo son, por ejemplo, poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) monohidroxílicos que presentan de media estadística 5 a 70, preferiblemente 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula como son accesibles de forma en sí conocida por alcoxilación de moléculas de iniciador adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38).

- 50 Moléculas de iniciador adecuadas son, por ejemplo, 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 cinamílico,

monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitclohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas de iniciador preferidas son monoalcoholes saturados. Como molécula de iniciador se usa con especial preferencia éter monobutílico de dietilenglicol.

5 Los óxidos de alquileo óxido de etileno y óxido de propileno pueden usarse en orden discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

En el caso de los poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) se trata de poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas preferiblemente por al menos el 30 % en moles, con especial preferencia por al menos 40 % en moles, de unidades de óxido de etileno. Compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno referido a la proporción total de unidades de óxido de alquileo.

El peso molar numérico medio del éter de polioxialquileo asciende preferiblemente a 500 g/mol a 5000 g/mol, con especial preferencia a 1000 g/mol a 4000 g/mol, especialmente a 1000 a 3000 g/mol.

15 La cantidad de constituyente c) en la preparación de las poliuretanoideas esenciales en la invención asciende preferiblemente a 0,01 a 0,5 moles, con especial preferencia a 0,02 a 0,4 moles, especialmente a 0,04 a 0,3 moles, respectivamente referidos a la cantidad de los compuestos del componente a).

Además, según la invención pudo mostrarse que las poliuretanoideas con grupos terminales que se basan en éteres de polioxialquileo mixtos de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) son especialmente adecuadas para generar recubrimientos con una alta hidrofilia.

Las poliuretanoideas esenciales en la invención presentan unidades que tienen su origen en al menos una diamina o un aminoalcohol como componente estructural y que sirven de los llamados extensores de cadena d).

Extensores de cadena de este tipo son, por ejemplo, di- o poliaminas, así como hidrazidas, por ejemplo, hidracina, etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, mezclas de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodicitclohexilmetano, dimetiletildiamina, hidracina, dihidrazida de ácido adípico, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildicitclohexilmetano y otros di- y tetraalquil (C_1-C_4)-dicitclohexilmetanos, por ejemplo, 4,4'-diamino-3,5-dietil-3',5'-diisopropildicitclohexilmetano.

30 Como diaminas o aminoalcoholes se consideran en general diaminas o aminoalcoholes de bajo peso molecular que contienen hidrógeno activo con diferente reactividad hacia grupos NCO como compuestos que, además de un grupo amino primario, también presentan grupos amino secundarios, o además de un grupo amino (primario o secundario) también grupos OH. Ejemplos de éstas son aminas primarias y secundarias como 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, además de aminoalcoholes como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina y con especial preferencia dietanolamina.

El constituyente d) de las poliuretanoideas esenciales en la invención puede usarse en su preparación como extensor de cadena.

40 La cantidad de constituyente d) en la preparación de las poliuretanoideas esenciales en la invención asciende preferiblemente a 0,1 a 1,5 moles, con especial preferencia a 0,2 a 1,3 moles, especialmente a 0,3 a 1,2 moles, respectivamente referidos a la cantidad de los compuestos del componente a).

En otra forma de realización, las poliuretanoideas esenciales en la invención comprenden unidades adicionales que tienen su origen en al menos otro poliol como componente estructural.

45 Los otros polioles de bajo peso molecular usados para la síntesis de las poliuretanoideas e) producen generalmente un refuerzo y o una ramificación de la cadena polimérica. El peso molecular asciende preferiblemente a 62 a 500 g/mol, con especial preferencia a 62 a 400 g/mol, especialmente a 62 a 200 g/mol.

Polioles adecuados pueden contener grupos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Aquí son de mencionar, por ejemplo, los polioles de bajo peso molecular con hasta aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula como, por ejemplo, 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), así como trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol y mezclas de éstos, y dado el caso también otros polioles de bajo peso molecular. También pueden usarse ésterdioles como, por ejemplo, éster de ácido α -hidroxibutil- ϵ -hidroxi-caproico, éster de ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, éster (β -hidroxietílico) de ácido adípico o éster bis(β -hidroxietílico) de ácido tereftálico.

5 La cantidad de constituyente e) en la preparación de las poliuretanoideas esenciales en la invención asciende preferiblemente a 0,05 a 1,0 moles, con especial preferencia a 0,05 a 0,5 moles, especialmente a 0,1 a 0,5 moles, respectivamente referidos a la cantidad de los compuestos del componente a).

10 La reacción del componente que contienen isocianato b) con los compuestos con funcionalidad hidroxilo o amina a), c), d) y dado el caso e) se realiza normalmente manteniendo un ligero exceso de NCO en comparación con los compuestos hidroxílicos o de amina reactivos. En el punto final de la reacción, al alcanzar una viscosidad objetivo, siempre quedan todavía restos de isocianato activo. Estos restos deben bloquearse para que no tenga lugar una reacción con grandes cadenas de polímero. Una reacción de este tipo conduce a la reticulación tridimensional y a la gelificación del lote. Ya no es posible el procesamiento de una solución de este tipo. Normalmente, los lotes contienen altas cantidades de alcoholes. En el transcurso de varias horas de reposo o de agitación del lote a 15 temperatura ambiente, estos alcoholes bloquean los grupos isocianato todavía restantes.

Si en la preparación de las poliuretanoideas esenciales en la invención se bloqueó el contenido de isocianato residual, éstas también presentan monómeros f) como componentes estructurales que se encuentran respectivamente en los extremos de cadena y terminan éstas.

20 Estos componentes estructurales se derivan, por una parte, de compuestos monofuncionales reactivos con grupos NCO como monoaminas, especialmente aminas mono-secundarias, o monoalcoholes. Aquí son de mencionar, por ejemplo, etanol, n-butanol, éter monobutílico de etilenglicol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina y derivados sustituidos adecuados de los mismos.

25 Como las unidades estructurales f) se usan esencialmente en las poliuretanoideas esenciales en la invención para destruir el exceso de NCO, la cantidad requerida depende esencialmente de la cantidad del exceso de NCO y no puede especificarse en general.

30 Preferiblemente, durante la síntesis se renuncia a estas unidades estructurales. A este respecto, el isocianato todavía no reaccionado se hace reaccionar preferiblemente a uretanos terminales mediante los alcoholes disolventes contenidos a concentraciones muy grandes.

Para la preparación de las soluciones de poliuretano según la invención, el componente de poliols carbonato a), el poliisocianato, el poliéteralcohol monofuncional y dado el caso el poliols se mezclan entre sí en la masa fundida o en solución hasta que se consumen todos los grupos hidroxilo.

35 La estequiometría usada a este respecto entre los componentes estructurales individuales que participan en la reacción resulta de las relaciones cuantitativas previamente mencionadas.

40 La reacción se realiza a una temperatura de preferiblemente 60 a 110 °C, con especial preferencia de 75 a 110 °C, especialmente de 90 a 110 °C, prefiriéndose temperaturas de 110 °C debido a la velocidad de la reacción. También pueden aplicarse mayores temperaturas, aunque en ese caso existe el riesgo, en ciertos casos y en función de los constituyentes individualmente usados, de que se produzcan procesos de descomposición y cambios en la coloración en el polímero formado.

45 En el prepolímero de isocianato y todos los componentes que presentan grupos hidroxilo se prefiere la reacción en masa fundida, aunque existe el riesgo de que se produzcan viscosidades demasiado altas de las mezclas completamente reaccionadas. En estos casos también se recomienda añadir disolventes. Pero a ser posible no estará contenido más de aproximadamente el 50 % en peso de disolvente, ya que en caso contrario la dilución ralentiza claramente la velocidad de reacción.

En la reacción de isocianato y los componentes que presentan grupos hidroxilo, la reacción en la masa fundida puede realizarse en un periodo de tiempo de 1 hora a 24 horas. Adiciones pequeñas de cantidades de disolvente conducen a una ralentización, encontrándose sin embargo los periodos de reacción en los mismos periodos.

50 El orden de adición o reacción de los constituyentes individuales puede diferir del orden previamente especificado. Entonces, éste puede ser especialmente ventajoso cuando deban cambiarse las propiedades mecánicas de los recubrimientos mecánicos. Si, por ejemplo, todos los componentes que presentan grupos hidroxilo se hacen reaccionar al mismo tiempo, se forma una mezcla de segmentos rígidos y blandos. Si, por ejemplo, el poliols de bajo

peso molecular se añade después del componente de poliisocianato, se obtienen bloques definidos, lo que puede traer consigo otras propiedades de los recubrimientos resultantes. Por tanto, la presente invención no se limita a un orden discrecional de adición o reacción de los constituyentes individuales del recubrimiento de poliuretano.

5 Luego se añade más disolvente y se añaden la diamina de extensión de cadena dado el caso disuelta o el aminoalcohol de extensión de cadena disuelto (componente estructural (d)).

10 La posterior adición del disolvente se realiza preferiblemente escalonadamente para no ralentizar innecesariamente la reacción, lo que pasaría en una adición completa de la cantidad de disolvente, por ejemplo, al principio de la reacción. Además, en el caso de un alto contenido de disolvente al principio de la reacción se está ligado a una temperatura relativamente baja que se determina al menos conjuntamente por el tipo de disolvente. Esto también conduce a una ralentización de la reacción.

Después de alcanzarse la viscosidad objetivo, los restos de NCO todavía restantes pueden bloquearse por una amina alifática monofuncional. Los grupos isocianato todavía restantes se bloquean preferiblemente mediante reacción con los alcoholes contenidos en la mezcla de disolventes.

15 Como disolvente para la preparación y la aplicación de las soluciones de poliuretano según la invención se consideran todos los disolventes y mezclas de disolventes posibles como dimetilformamida, N-metilacetamida, tetrametilurea, N-metilpirrolidona, disolventes aromáticos como tolueno, ésteres lineales y cíclicos, éteres, cetonas y alcoholes. Ejemplos de ésteres y cetonas son, por ejemplo, acetato de etilo, acrilato de butilo, acetona, γ -butirolactona, metiletilcetona y metilisobutilcetona.

20 Se prefieren mezclas de alcoholes con tolueno. Ejemplos de los alcoholes que se usan conjuntamente con el tolueno son etanol, n-propanol, iso-propanol y 1-metoxi-2-propanol.

En general, en la reacción se usa tal cantidad de disolvente que se obtenga aproximadamente el 10 al 50 % en peso de soluciones, con especial preferencia aproximadamente el 15 al 45 % en peso de soluciones, con especial preferencia aproximadamente el 20 al 40 % en peso de soluciones.

25 El contenido de sólidos de las soluciones de poliuretano se encuentra en general en el intervalo del 5 al 60 % en peso, preferiblemente del 10 al 40 % en peso. Para los experimentos de recubrimientos, las soluciones de poliuretano pueden diluirse discrecionalmente con mezclas de tolueno/alcohol para poder ajustar variablemente el espesor del recubrimiento. Son posibles todas las concentraciones del 1 al 60 % en peso, se prefieren concentraciones en el intervalo del 1 al 40 % en peso.

30 A este respecto pueden alcanzarse espesores de capa discrecionales como, por ejemplo, de algunos 100 nm hasta algunos 100 μ m, siendo también posibles en el marco de la presente invención espesores mayores y menores.

Las soluciones de poliuretano según la invención pueden contener además constituyentes y aditivos habituales para el fin de uso respectivamente deseado.

Un ejemplo de éstos son principios activos farmacológicos, fármacos y aditivos que promueven la liberación de principios activos farmacológicos (aditivos eluyentes de fármacos, de "drug-eluting-additives").

35 Principios activos farmacológicos o fármacos que pueden usarse en los recubrimientos según la invención sobre los aparatos médicos y que, por tanto, pueden estar contenidos en las soluciones según la invención son, por ejemplo, agentes tromborresistentes, agentes antibióticos, agentes antitumorales, hormonas de crecimiento, agentes antivíricos, agentes antiangiogénicos, agentes angiogénicos, agentes antimitóticos, agentes antiinflamatorios, agentes reguladores del ciclo celular, agentes genéticos, hormonas, así como sus homólogos, derivados, fragmentos, sales farmacéuticas y combinaciones de los mismos.

40 Por tanto, ejemplos específicos de principios activos farmacológicos o fármacos de este tipo incluyen agentes tromborresistentes (no trombogénicos) u otros agentes para suprimir una trombosis aguda, estenosis o reestenosis tardía de las arterias, por ejemplo, heparina, estreptocinasa, urocinasa, activador del plasminógeno tisular, agente anti-tromboxano- B_2 ; agente anti-B-tromboglobulina, prostaglandina E, aspirina, dipiridimol, agente anti-tromboxano- A_2 , anticuerpo monoclonal murino 7E3, triazolpirimidina, ciprosteno, hirudina, ticlopidina, nicorandilo, etc. Un factor de crecimiento también puede usarse como fármaco para suprimir hiperplasia fibromuscular en el sitio de estenosis arterial, o puede usarse cualquier otro inhibidor discrecional del crecimiento celular en el sitio de estenosis.

50 El principio activo farmacológico o el fármaco también puede estar constituido por un vasodilatador para contrarrestar vasoespasmos, por ejemplo, un agente antiespasmolítico como papaverina. El fármaco puede ser en sí un agente vasoactivo como antagonistas del calcio, o agonistas o antagonistas α - y β -adrenérgicos. Adicionalmente, el agente terapéutico puede ser un agente adherente biológico como cianoacrilato de calidad

médica o fibrina que se usa, por ejemplo, para pegar una válvula de tejido a la pared de una arteria coronaria. El agente terapéutico puede ser además un agente antineoplásico como 5-fluorouracilo, preferiblemente con un vehículo de liberación controlada para el agente (por ejemplo, para la aplicación de un agente antineoplásico de liberación controlada continua en un sitio de tumor).

- 5 El agente terapéutico puede ser un antibiótico, preferiblemente en combinación con un vehículo de liberación controlada para la liberación continua del recubrimiento de un aparato médico en un foco de infección localizado dentro del cuerpo. Similarmente, el agente terapéutico puede contener esteroides con el fin de suprimir una inflamación en tejido localizado o por otros motivos.

Ejemplos específicos de fármacos adecuados comprenden:

- 10 (a) heparina, sulfato de heparina, hirudina, ácido hialurónico, sulfato de condroitina, sulfato de dermatano, sulfato de queratano, agentes líticos, incluidos urocinasa y estreptocinasa, sus homólogos, análogos, fragmentos, derivados y sales farmacéuticas de los mismos;
- (b) agentes antibióticos como penicilinas, cefalosporinas, vacomicinas, aminoglucósidos, quinolonas, polimixinas, eritromicinas; tetraciclinas, cloranfenicoles, clindamicinas, lincomicinas, sulfonamidas, sus homólogos, análogos, derivados, sales farmacéuticas y mezclas de los mismos;
- 15 (c) paclitaxel, docetaxel, inmunosupresores como sirolimus o everolimus, agentes alquilantes incluidos mecloretamina, clorambucilo, ciclofosfamida, melfalan e ifosfamida; antimetabolitos incluidos metotrexato, 6-mercaptopurina, 5-fluorouracilo y citarabina; alcaloides de las plantas incluidos vinblastina; vincristina y etopósido; antibióticos incluidos doxorubicina, daunomicina, bleomicina y mitomicina; nitrosourea incluidos carmustina y lomustina; iones inorgánicos incluido cisplatino; modificadores de la reacción biológica incluido interferón; agentes angiostatínicos y agentes endostatínicos; enzimas incluida asparaginasa; y hormonas incluidos tamoxifeno y flutamida, sus homólogos, análogos, fragmentos, derivados, sales farmacéuticas y mezclas de los mismos;
- 20 (d) agentes antivíricos como amantadina, rimantadina, rabavirina, idoxuridina, vidarabina, trifluridina, aciclovir, ganciclovir, zidovudina, fosfonoformiatos, interferones, sus homólogos, análogos, fragmentos, derivados, sales farmacéuticas y mezclas de los mismos; y
- 25 (e) agentes antiinflamatorios como, por ejemplo, ibuprofeno, dexametasona o metilprednisolona.

- 30 Para la generación de superficies con propiedades inhibitoras de las incrustaciones, las composiciones de recubrimiento según la invención pueden contener los principios activos inhibidores de las incrustaciones conocidos por el estado de la técnica. Su presencia refuerza generalmente las ya excelentes propiedades inhibitoras de las incrustaciones de las superficies autogeneradas con las composiciones de recubrimiento según la invención.

También pueden usarse otros aditivos como, por ejemplo, antioxidantes o pigmentos. Además, dado el caso todavía pueden usarse otros aditivos como coadyuvantes para el tacto, colorantes, agentes de mateado, estabilizadores de UV, fotoestabilizadores, agentes de hidrofobización y/o agentes nivelantes.

- 35 Las soluciones de poliuretano urea según la invención pueden usarse además para formar un recubrimiento, por ejemplo, sobre un aparato médico.

- 40 El término "aparato médico" debe entenderse ampliamente en el marco de la presente invención. Ejemplos no limitantes adecuados de aparatos médicos (incluidos instrumentos) son lentes de contacto; cánulas; catéteres, por ejemplo, catéteres urológicos como catéteres urinarios o catéteres ureterales; catéteres venosos centrales; catéteres venosos o catéteres de entrada o salida; globos de dilatación; catéteres para angioplastia y biopsia; catéteres que se usan para introducir una prótesis endovascular, un filtro de embolia o un filtro en la vena cava; catéteres con globo u otros aparatos médicos expansibles; endoscopios; laringoscopios; aparatos traqueales como tubos endotraqueales, respiradores y otros aparatos de aspiración traqueal; catéteres de lavado broncoalveolar; catéteres que se usan en la angioplastia coronaria; varillas de guía, guías de inserción y similares; tapones vasculares; componentes de marcapasos; implantes cocleares; tubos de implante dental para la alimentación, tubos de drenaje; y alambres de guía.
- 45

- 50 Además, las soluciones según la invención pueden usarse para la preparación de recubrimientos protectores, por ejemplo, para guantes, prótesis endovasculares y otros implantes; tubos para sangre extracorporal (fuera del cuerpo) (tubos de conducción de sangre); membranas, por ejemplo, para diálisis; filtros para sangre; aparatos para apoyar la circulación; material de vendaje para el cuidado de heridas; bolsas de orina y bolsas colectoras para estoma. También se incluyen implantes que contienen un agente médicamente eficaz como agentes médicamente

eficaces para prótesis endovasculares o para superficies de globos o para anticonceptivos.

Normalmente, el aparato médico está formado por catéteres, endoscopios, laringoscopios, tubos endotraqueales, sondas de alimentación, varillas de guía, prótesis endovasculares y otros implantes.

5 Adicionalmente a las propiedades hidrófilas de la mejora de la capacidad de deslizamiento, las composiciones de recubrimiento previstas según la invención también destacan por una alta compatibilidad con la sangre. A causa de esto, un trabajo con estos recubrimientos también es especialmente ventajoso en contacto con la sangre. En comparación con los polímeros del estado de la técnica, los materiales muestran una tendencia a la coagulación reducida en contacto con la sangre.

10 Los sistemas que liberan principio activo basados en los materiales de recubrimiento hidrófilos según la invención también son posibles fuera de la técnica médica, por ejemplo, para aplicaciones en fitoprotección como material de vehículo para principios activos. El recubrimiento total puede entonces considerarse como un sistema que libera principio activo y usarse, por ejemplo, para el recubrimiento de semilla (granos). Debido a las propiedades hidrófilas del recubrimiento, el principio activo contenido puede emerger en la tierra húmeda y desarrollar su acción convencional sin que se perjudique la capacidad de germinación de la semilla. Sin embargo, en estado seco, el agente de recubrimiento une el principio activo con seguridad a la semilla, de manera que, por ejemplo, en la
15 inclusión del grano de semilla con la sembradora en la tierra, el principio activo no se desprende, por lo que podría desarrollar acciones no deseadas, por ejemplo, sobre la fauna existente (peligro para las abejas por insecticidas que prevendrán el ataque por insectos de la semilla en el suelo).

20 Más allá de la aplicación como recubrimiento para aparatos médicos, las soluciones de poliuretano según la invención también pueden usarse para otras aplicaciones técnicas en el sector no médico.

Así, las soluciones de poliuretano según la invención sirven para la preparación de recubrimientos como protección de superficies del empañamiento con humedad, para la preparación de superficies fáciles de limpiar o de superficies autolimpiantes. Estos recubrimientos hidrófilos también reducen la captación de suciedad y evitan la formación de manchas de agua. Aplicaciones posibles en exteriores son, por ejemplo, cristales para ventanas y claraboyas, fachadas de cristal o techos de plexiglas. En interiores, aquellos materiales para el recubrimiento de superficies pueden usarse en el sector de los sanitarios. Otras aplicaciones son el recubrimiento de cristales para gafas o de materiales de envasado como envases para alimentos para evitar el empañamiento con humedad o la formación de gotas por agua condensada.

30 Las soluciones de poliuretano según la invención son igualmente adecuadas para el acabado de superficies en contacto con agua para evitar la incrustación. Este efecto también se llama efecto antiincrustante. Una aplicación muy importante de este efecto antiincrustante está en el sector de las pinturas submarinas de cascos de buque. Los cascos de buque sin acabado antiincrustante se cubren muy rápidamente de organismos marinos, lo que conduce a una reducción de la posible velocidad y a un mayor consumo de combustible debido a la elevada fricción. Los materiales de recubrimiento según la invención reducen o evitan la incrustación con organismos marinos y evitan las desventajas anteriormente descritas de esta incrustación. Otras aplicaciones en el sector de los recubrimientos antiincrustantes son artículos para la pesca como redes para pescar, así como todos los sustratos metálicos en el uso submarina como tuberías, plataformas de perforación, cuencos y puertas de esclusas, etc. Los cascos de buque que presentan superficies generadas con los materiales de recubrimiento según la invención, especialmente por debajo de la línea del agua, también poseen una resistencia a la fricción reducida, de manera que los barcos acabados esta forma presentan o bien un consumo de combustible reducido o bien alcanzan mayores velocidades. Esto es especialmente interesante en el sector de los barcos deportivos y la construcción de yates.

45 Otro campo de aplicación importante de los materiales de recubrimiento hidrófilos anteriormente mencionados es la industria gráfica. Las superficies hidrófobas pueden hidrofilizarse mediante los recubrimientos según la invención y de esta manera pueden imprimirse con tintas de imprenta polares o pueden aplicarse mediante la técnica de chorro de tinta.

Otro sector de aplicación de los recubrimientos hidrófilos según la invención son formulaciones para aplicaciones cosméticas.

50 Los recubrimientos de las soluciones de poliuretano según la invención pueden aplicarse mediante distintos procedimientos. Técnicas de recubrimiento adecuadas para esto son, por ejemplo, aplicación con rasqueta, impresión, recubrimiento por transferencia, pulverización, recubrimiento por centrifugación o inmersión.

A este respecto pueden recubrirse muchos sustratos como metales, textiles, cerámicas y plásticos. Se prefiere el recubrimiento de aparatos médicos que están hechos de plástico o de metales. Como metales pueden mencionarse, por ejemplo: acero inoxidable quirúrgico y aleaciones de níquel-titanio. Son concebibles muchos

5 materiales poliméricos a partir de los cuales puede construirse el aparato médico, por ejemplo, poliamida; poliestireno; policarbonato; poliéter; poliéster; poli(acetato de vinilo); cauchos naturales y sintéticos; copolímeros de bloques de estireno y compuestos insaturados como etileno, butileno e isopreno; polietileno o copolímeros de polietileno y polipropileno; silicona; poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poliuretanos. Para la mejor adhesión del poliuretano hidrófilo sobre el aparato médico, otros recubrimientos adecuados pueden aplicarse como sustrato antes de la aplicación de estos materiales de recubrimiento hidrófilos.

Ejemplos

La determinación del contenido de NCO de las resinas descritas en los ejemplos y ejemplos de comparación se realizó por valoración según DIN EN ISO 11909.

10 La determinación de los contenidos de sólidos se realizó según DIN-EN ISO 3251. Se secó 1 g de dispersión de poliuretano a 115 °C hasta constancia de peso (15-20 min) mediante un secadero por infrarrojos.

La medición del tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano se realiza con ayuda de High Performance Particle Sizer (HPPS 3.3) de la empresa Malvern Instruments.

15 A menos que se observe de otro modo, los datos de cantidades especificados en % se entienden como % en peso y se refieren a la dispersión acuosa obtenida.

Las resistencias a la tracción se determinaron según DIN 53504.

Las mediciones de la viscosidad se realizaron con el reómetro Physics MCR 51 de la empresa Anton Paar GmbH, Ostfildern, Alemania.

Sustancias y abreviaturas usadas:

20 Desmophen C2200: poliolcarbonato, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio 2000 g/mol (Bayer, MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

Desmophen C1200: poliolcarbonato, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

25 Desmophen XP 2613: poliolcarbonato, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

Poliéter LB 25: (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno, peso molecular numérico medio 2250 g/mol, índice de OH 25 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

30 TCD-Alcohol DM 3(4),8(9)-bis(hidroximetil)tricyclo(5.2.1,0/2.6)decano/triciclododecanodimetanol de la empresa Celanese Corp., Dallas, EE.UU.

Ejemplo 1:

Preparación de un polidiolcarbonato cicloalifático a base de TCD-alcohol DM con un peso molecular numérico medio de 1.300 g/mol

35 En un reactor a presión de 16 l con cabeza de destilación, agitador y recipiente se dispusieron 5.436 g de TCD-alcohol DM con 1,2 g de acetilacetato de itrio (III), así como 3.810 g de carbonato de dimetilo a 80 °C. A continuación, la mezcla de reacción se calentó 2 h a 135 °C bajo atmósfera de nitrógeno y allí se mantuvo con agitación 24 h ascendiendo la presión a 6,3 bar (0,63 MPa) (absolutos). Después se enfrió a 60 °C y se aireó. Después, el producto de escisión metanol se eliminó por destilación en mezcla con carbonato de dimetilo, elevándose la temperatura escalonadamente a 150 °C. Luego se agitó otras 4 horas a 150 °C, a continuación se calentó a 180 °C y luego se agitó otras 4 h a 180 °C. La temperatura se redujo luego a 90 °C y una corriente de nitrógeno (5 l/h) se pasó por la mezcla de reacción, mientras que la presión se reducía a 20 mbar (2 kPa). Después, la temperatura se elevó a 180 °C en el plazo de 4 h y allí se mantuvo 6 h. A este respecto, la posterior eliminación del metanol en mezcla con carbonato de dimetilo se realizó a partir de la mezcla de reacción.

45 Después de airearse y enfriarse el lote de reacción a temperatura ambiente se obtuvo un polidiolcarbonato sólido amarillento con los siguientes valores característicos:

$M_n = 1.290 \text{ g/mol}$; índice de OH = 87 mg de KOH/g;

Ejemplo 2:

Preparación de un polidiolcarbonato cicloalifático a base de TCD-alcohol DM con un peso molecular numérico medio de 1.000 g/mol

5 Procedimiento como en el Ejemplo 1, usándose 5.436 g de TCD-alcohol DM, 1,2 g de acetilacetato de itrio (III) y 2.931 g de carbonato de dimetilo.

Se obtiene un polidiolcarbonato amarillento altamente viscoso con los siguientes valores característicos: $M_n = 1000$ g/mol; índice de OH = 112 mg de KOH/g

Ejemplo 3:

10 Preparación de un polidiolcarbonato cicloalifático a base de TCD-alcohol DM con un peso molecular numérico medio de aproximadamente 500 g/mol

Procedimiento como en el Ejemplo 1, usándose 7790 g de TCD-alcohol DM, 1,68 g de acetilacetato de itrio (III) y 3096 g de carbonato de dimetilo.

Se obtiene un polidiolcarbonato amarillento altamente viscoso con los siguientes valores característicos: $M_n = 496$ g/mol; índice de OH = 226 mg de KOH/g; viscosidad a 75 °C = 138.400 mPas.

Ejemplo 4:

Preparación de un polidiolcarbonato (ciclo)alifático a base de TCD-alcohol DM y 1,4-butanodiol con un peso molecular numérico medio de aproximadamente 1.000 g/mol

Procedimiento como en el Ejemplo 1, usándose 5951 g de TCD-alcohol DM, 2732 g de 1,4-butanodiol, 2,0 g de acetilacetato de itrio (III) y 6842 g de carbonato de dimetilo.

20 Se obtiene un polidiolcarbonato incoloro con los siguientes valores característicos: $M_n = 943$ g/mol; índice de OH = 119 mg de KOH/g; viscosidad a 75 °C = 15.130 mPas.

Ejemplo 5: (comparación)

25 195,4 g de Desmophen C 2200, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,4 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 350,0 g de tolueno y 200 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 11,8 g de isoforondiamina en 94,0 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 5 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 929 g de una solución de poliuretanoúrea al 31,9 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 37100 mPas a 22 °C.

Ejemplo 6: (según la invención)

30 175,8 g de Desmophen C 2200, 12,7 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 1, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,5 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 340,0 g de tolueno y 200 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,4 g de isoforondiamina en 93,0 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 4 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 912 g de una solución de poliuretanoúrea al 30,8 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 28500 mPas a 22 °C.

Ejemplo 7: (según la invención)

40 146,6 g de Desmophen C 2200, 31,7 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 1, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,5 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 330,0 g de tolueno y 200 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,5 g de isoforondiamina en 98,0 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 4 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 897 g de una solución de poliuretanoúrea al 30,4 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 20600 mPas a 22 °C.

Ejemplo 8: (según la invención)

5 97,8 g de Desmophen C 2200, 63,6 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 1, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,7 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 335,0 g de tolueno y 185 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,7 g de isoforondiamina en 99,0 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 2 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 871 g de una solución de poliuretanoúrea al 29,3 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 17000 mPas a 22 °C.

Ejemplo 9: (según la invención)

10 175,8 g de Desmophen C 2200, 9,8 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 4, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,5 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 350,0 g de tolueno y 200 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,3 g de isoforondiamina en 98,0 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 5 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 924 g de una solución de poliuretanoúrea al 30,1 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 18900 mPas a 22 °C.

Ejemplo 10: (según la invención)

20 146,6 g de Desmophen C 2200, 24,4 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 4, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,6 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 335,0 g de tolueno y 190 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,5 g de isoforondiamina en 100,0 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 4 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 886 g de una solución de poliuretanoúrea al 30,1 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 20600 mPas a 22 °C.

Ejemplo 11: (según la invención)

25 97,8 g de Desmophen C 2200, 48,9 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 4, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,8 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 325,0 g de tolueno y 175 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,7 g de isoforondiamina en 98,0 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 4 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 835 g de una solución de poliuretanoúrea al 29,0 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 27400 mPas a 22 °C.

Ejemplo 12: Ángulos de contacto y módulos al 100 % del Ejemplo comparativo 4 en comparación con los Ejemplos 5-10 según la invención

1. Preparación de los recubrimientos para la medición del ángulo de contacto estático

35 Los recubrimientos para la medición del ángulo de contacto estático se prepararon sobre portaobjetos de vidrio de 25 x 75 mm de tamaño con ayuda de una recubridora por centrifugación (RC5 Gyrset 5, Karl Süß, Garching, Alemania). Para esto, un portaobjetos se sujetó sobre la placa de muestra de la recubridora por centrifugación y se cubrió homogéneamente con aproximadamente 2,5 - 3 g de solución de poliuretano al 15 % orgánica. Todas las soluciones de poliuretano orgánicas se diluyeron con una mezcla de disolventes de 65 % en peso de tolueno y 35 % en peso de iso-propanol a un contenido de polímero del 1 % en peso. Mediante la rotación de la placa de muestra durante 20 s a 1300 revoluciones por minuto se obtuvo un recubrimiento homogéneo que se secó 1 h a 100 °C y después 24 h a 50 °C. Los portaobjetos recubiertos obtenidos se sometieron directamente a una medición del ángulo de contacto.

45 Se realiza una medición del ángulo de contacto estático de los recubrimientos obtenidos sobre los portaobjetos. Mediante el aparato de medición del ángulo de contacto de vídeo OCA20 de la empresa Dataphysics con inyección controlada con ordenador, sobre la muestra se aplican 10 gotas de agua Millipore y se mide su ángulo de contacto de humectación estático. Previamente se elimina la carga estática (en caso de que esté presente) sobre la superficie de la muestra mediante un secador antiestático.

2. Preparación de recubrimientos para la medición del módulo al 100 %

50 Sobre papel antiadherente se preparan capas con una rasqueta de 200 µm que se secan 15 min a 100 °C. Después se realiza el secado durante 15 min a 100 °C. Se investigan cuerpos moldeados punzonados según DIN 53504.

3. Resultados de la investigación

Tabla 1: Ángulos de contacto y módulos al 100 % de las películas de los materiales de los Ejemplos 5-11

Ejemplo nº	Ángulo de contacto (°)	Módulo al 100 % (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 5	21	2,3
Ejemplo 6	33	2,5
Ejemplo 7	33	2,6
Ejemplo 8	24	6,4
Ejemplo 9	30	2,5
Ejemplo 10	30	2,9
Ejemplo 11	41	4,3

5 Los Ejemplos 6 a 11 según la invención se diferencian en comparación con el Ejemplo comparativo 5 en que una parte del polidiolcarbonato Desmophen C2200 se sustituyó con el polidiolcarbonato esencial en la invención. Los materiales muestran como recubrimiento propiedades hidrófilas similares a las del Ejemplo comparativo 5. Los módulos al 100 % son todos superiores a los del Ejemplo comparativo 5.

Ejemplo 13: (comparación)

10 195,4 g de Desmophen C 1200, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,4 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 350,0 g de tolueno y 200 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 13,3 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 4,5 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 936 g de una solución de poliuretanoúrea al 30,6 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 10200 mPas a 22 °C.

Ejemplo 14: (según la invención)

20 97,8 g de Desmophen C 1200, 24,5 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 3, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 3,3 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 250,0 g de tolueno y 150 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 13,1 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 3 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 713 g de una solución de poliuretanoúrea al 30,4 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 29200 mPas a 22 °C.

Ejemplo 15: (según la invención)

25 130,2 g de Desmophen C 1200, 16,3 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 3, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,9 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 320,0 g de tolueno y 170 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 13,2 g de isoforondiamina en 99 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 3 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 827 g de una solución de poliuretanoúrea al 29,0 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 31900 mPas a 22 °C.

Ejemplo 16: Ángulos de contacto y módulos al 100 % del Ejemplo comparativo 13 en comparación con los Ejemplos 14 y 15 inventivos

35 La preparación de los recubrimientos, así como la determinación de los ángulos de contacto y los módulos al 100 %, se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 12.

Tabla 2: Ángulos de contacto y módulos al 100 % de las películas de los materiales de los Ejemplos 13, 14 y 15

Ejemplo nº	Ángulo de contacto (°)	Módulo al 100 % (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 13	11	1,8
Ejemplo 14	18	6,1
Ejemplo 15	18	5,0

5 Los Ejemplos 14 y 15 según la invención contienen en comparación con el Ejemplo comparativo 13 proporciones del polidiolcarbonato esencial en la invención. La superficie del recubrimiento es al igual que antes muy hidrófila, mientras que el módulo al 100 % casi se triplica.

Ejemplo 17: (comparación)

10 195,4 g de Desmophen C 2200, 40,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,2 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 350,0 g de tolueno y 200 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,0 g de isoforondiamina en 100,0 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 4 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 945 g de una solución de poliuretanoúrea al 31,6 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 19300 mPas a 22 °C.

Ejemplo 18: (según la invención)

15 97,8 g de Desmophen C 2200, 48,9 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 4, 40,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,7 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 320,0 g de tolueno y 180 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,3 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 4 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 847 g de una solución de poliuretanoúrea al 29,6 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 9600 mPas a 22 °C.

Ejemplo 19: (según la invención)

25 97,8 g de Desmophen C 2200, 24,5 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 3, 40,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 3,0 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 300,0 g de tolueno y 180 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,5 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 4,5 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 803 g de una solución de poliuretanoúrea al 28,4 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 3250 mPas a 22 °C.

30 **Ejemplo 20:** (según la invención)

35 97,8 g de Desmophen C 2200, 48,9 g de polidiolcarbonato del Ejemplo 2, 40,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) se hicieron reaccionar a 110 °C hasta un contenido de NCO constante del 2,7 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 320,0 g de tolueno y 200 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,3 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de terminar la formación del peso molar y de alcanzarse el intervalo de viscosidad deseado se agitó otras 3,5 horas para bloquear el contenido restante de isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 867 g de una solución de poliuretanoúrea al 28,9 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxi-2-propanol con una viscosidad de 6200 mPas a 22 °C.

Ejemplo 21: Ángulos de contacto y módulos al 100 % del Ejemplo comparativo 17 en comparación con los Ejemplos 18, 19 y 20 inventivos

40 La preparación de los recubrimientos, así como la determinación de los ángulos de contacto y los módulos al 100 %, se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 12.

Tabla 2: Ángulos de contacto y módulos al 100 % de las películas de los materiales de los Ejemplos 17, 18, 19 y 20

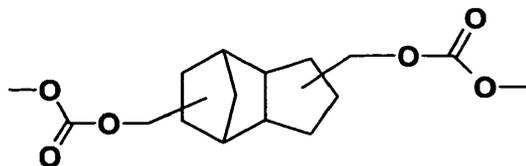
Ejemplo nº	Ángulo de contacto (°)	Módulo al 100 % (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 17	14	2,7
Ejemplo 18	20	4,6
Ejemplo 19	21	6,0
Ejemplo 20	18	6,3

Los Ejemplos 18, 19 y 20 según la invención contienen en comparación con el Ejemplo comparativo 17 proporciones de un polidiolcarbonato esencial en la invención. La superficie del recubrimiento es al igual que antes muy hidrófila, mientras que el módulo al 100 % casi se triplica.

5

REIVINDICACIONES

1.- Soluciones de poliuretano que comprenden al menos una poliuretano que presenta unidades estructurales de fórmula (I)



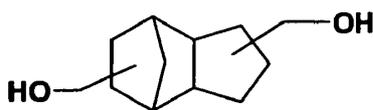
Fórmula (I)

5 y está terminada con por lo menos una unidad de copolímero de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

2.- Soluciones de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizadas porque las poliuretano contenidas en ellas están libres de grupos iónicos o ionógenos.

10 3.- Soluciones de poliuretano según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque las poliuretano contenidas en ellas se basan en un componente de poliols que presenta una funcionalidad hidroxilo promedio de preferiblemente 1,7 a 2,3.

4.- Soluciones de poliuretano según la reivindicación 3, caracterizadas porque el componente de poliols presenta poliols a1) que se obtienen mediante reacción de derivados de ácido carbónico con alcoholes difuncionales de fórmula (II)



Fórmula (II)

15 5.- Soluciones de poliuretano según la reivindicación 4, caracterizadas porque el componente de poliols también presenta otros poliols a2), además de los poliols a1).

20 6.- Soluciones de poliuretano según la reivindicación 5, caracterizadas porque en el caso de los poliols a2) se trata de compuestos con funcionalidades hidroxilo promedio de 1,7 a 2,3 y pesos moleculares determinados por el índice de OH de 400 a 6000 g/mol a base de 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol o sus mezclas.

25 7.- Soluciones de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque la unidad de copolímero de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) usada para la terminación se basa en un poliéter de poli(óxido de alquileo) mixto monohidroxifuncional de al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno referido a la proporción total de unidades de óxido de alquileo con un peso molecular numérico medio de 500 g/mol a 5000 g/mol.

8.- Soluciones de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque las poliuretano contenidas en ellas presentan pesos moleculares numéricos medios de 5000 a 100000 g/mol medidos en dimetilacetamida a 30 °C.

30 9.- Soluciones de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque éstas contienen como disolvente dimetilformamida, N-metilacetamida, tetrametilurea, N-metilpirrolidona, tolueno, ésteres lineales y cíclicos, éteres, cetonas, alcoholes o sus mezclas.

10.- Soluciones de poliuretano según la reivindicación 9, caracterizadas porque éstas contienen como disolvente mezclas de tolueno y etanol, n-propanol, iso-propanol y/o 1-metoxi-2-propanol.

35 11.- Soluciones de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque éstas comprenden principios activos farmacológicos.

12.- Procedimiento para la preparación de soluciones de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que se hacen reaccionar entre sí un componente de poliols a), al menos un componente de poliisocianato b), al menos un componente de éter de polioalquileo c), al menos un componente de diamina y/o aminoalcohol d) y dado el caso otro componente de poliols.

40 13.- Poliuretano que pueden obtenerse a partir de soluciones de poliuretano según una de las

reivindicaciones 1 a 11.

14.- Recubrimientos que pueden obtenerse usando poliuretanoareas según la reivindicación 13.

15.- Sustratos recubiertos con recubrimientos según la reivindicación 14.