

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 528**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C09D 175/12** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01)  
**C09J 175/12** (2006.01)  
**A61L 24/04** (2006.01)  
**C09J 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09015401 .4**  
96 Fecha de presentación: **12.12.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2336212**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **Sistema de material compuesto de adhesivo para cubrir, cerrar o pegar tejido celular**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.05.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Dörr, Sebastian;**  
**Heckroth, Heike y**  
**Eggert, Christoph**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

**ES 2 381 528 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

Sistema de material compuesto de adhesivo para cubrir, cerrar o pegar tejido celular

La presente invención se refiere a un sistema de material compuesto de adhesivo. Otros objetos de la invención son un procedimiento para la producción del sistema de material compuesto de adhesivo, un sistema de material compuesto de adhesivo que puede obtenerse según el procedimiento, un sistema de material compuesto de adhesivo para su uso como medio para cubrir, cerrar o pegar tejido celular y el uso del sistema de material compuesto de adhesivo para la producción de un medio para cubrir, cerrar o pegar tejido celular.

Por el documento EP 2 011 808 A1 se conocen adhesivos de tejido que se basan en un sistema de poliuretano de 2 componentes hidrófilo. Estos adhesivos de tejido pueden usarse para cubrir, cerrar o pegar tejido celular y en particular para pegar heridas. Los adhesivos de tejido descritos se caracterizan a este respecto por una fuerte unión al tejido, una alta flexibilidad del empalme de unión obtenido, una fácil capacidad de aplicación, un tiempo de endurecimiento que puede ajustarse en un amplio intervalo y una alta biocompatibilidad.

No obstante, durante el uso de los adhesivos de tejido conocidos aparecen también determinados problemas. De este modo, debido a la hidrofiliía de los sistemas de poliuretano en el caso de una exposición durante más tiempo con agua, puede producirse un hinchamiento del adhesivo de tejido. Por ello se reduce la adherencia del adhesivo de tejido al tejido, lo que puede repercutir negativamente en la durabilidad del pegado.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar un sistema de material compuesto de adhesivo que pudiera usarse para la producción de un pegado elástico fácilmente aplicable, biocompatible, que pudiera adherirse fuertemente al tejido, que además no se hinchase con agua en el caso de una exposición durante más tiempo y por lo tanto que pudiera conservarse también de forma duradera en estas condiciones.

Este objetivo se soluciona mediante un sistema de material compuesto de adhesivo que comprende una capa de adhesivo de un adhesivo de tejido y una capa protectora aplicada superficialmente sobre la capa de adhesivo, en el que el adhesivo de tejido se basa en polímeros de poliuretano hidrófilos y la capa protectora es impermeable al agua.

Como "impermeable al agua" en el sentido de la presente invención se denomina una capa protectora que protege frente al hinchamiento a una capa de adhesivo subyacente durante un tiempo de al menos 30 minutos, cuando el sistema de material compuesto de adhesivo de capa de adhesivo y capa protectora se sumerge en un baño de agua con una temperatura de hasta 40 °C.

La capa impermeable al agua se caracteriza preferentemente porque durante el almacenamiento de una capa de este tipo como película libre, con un espesor de capa de 100 micrómetros, en un exceso de agua desmineralizada a 23 °C, durante un periodo de tiempo de 2 horas, las masas de agua absorbida, con respecto a la masa inicial de la película, asciende a menos del 100 %, preferentemente menos del 50 %, de manera especialmente preferente menos del 20 % y de manera muy especialmente preferente menos del 10 %.

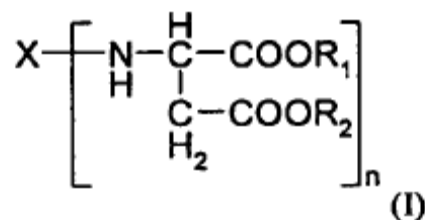
El adhesivo de tejido comprende

A) prepolímeros isocianato-funcionales que pueden obtenerse a partir de

A1) isocianatos alifáticos y

A2) polioles con pesos moleculares promedio en número de  $\geq 400$  g/mol y funcionalidades OH medias de 2 a 6,

B) ésteres de ácido aspártico aminofuncionales de fórmula general (I)



en la que

X es un resto orgánico n-valente, que se obtiene mediante la eliminación de un grupo amino primario de una amina n-valente,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> son restos orgánicos iguales o diferentes que no presentan ningún hidrógeno activo de Zerewitinoff y

n es un número entero de al menos 2,

y/o

C) productos de reacción de prepolímeros isocianato-funcionales A) con ésteres de ácido aspártico B).

5 El adhesivo de tejido mencionado anteriormente se caracteriza por una fuerte unión al tejido, una alta flexibilidad del empalme de unión obtenido, una fácil capacidad de aplicación, un tiempo de endurecimiento que puede ajustarse en un amplio intervalo y una alta biocompatibilidad.

Para la definición de hidrógeno activo de Zerewitinoff se remite a la entrada correspondiente "*aktiver Wasserstoff*" "hidrógeno activo" en Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart. Preferentemente, por grupos con hidrógeno activo de Zerewitinoff se entienden OH, NH o SH.

10 Como isocianatos A1) pueden usarse por ejemplo di- o trisocianatos monoméricos alifáticos o cicloalifáticos tales como 1,4-butilendiisocianato (BDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos, isómeros o sus mezclas de cualquier contenido discrecional en isómeros, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (nonan-trisocianato), así como alquil-2,6-diisocianatohexanoatos (lisindiisocianato) con grupos alquilo C1-C8.

15 En una forma de realización especialmente preferida se usa exclusivamente hexametildiisocianato.

Además de los isocianatos monoméricos mencionados anteriormente pueden usarse también sus productos secundarios de mayor peso molecular con estructura de uretdiona, de isocianurato, de uretano, de alofanato, de biuret, de iminooxadiazindiona o de oxadiazintriona así como sus mezclas.

20 Preferentemente los isocianatos A1) pueden presentar exclusivamente grupos isocianato unidos de forma alifática o de forma cicloalifática.

Los isocianatos o mezclas de isocianatos A1) tienen preferentemente una funcionalidad NCO media de 2 a 4, de manera especialmente preferente de 2 a 2,6 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 2,4.

25 Como polioles A2) pueden usarse en principio todos los polihidroxi-compuestos conocidos en sí para el experto con 2 o más funciones OH por molécula. Éstos pueden ser por ejemplo poliesterpolioles, poliacrilatopolioles, poliuretanopolioles, policarbonatopolioles, polieterpolioles, poliesterpoliacrilatopolioles, poliuretanopoliacrilatopolioles, poliuretanopoli esterpolioles, poliuretanopolieterpolioles, poliuretano policarbonato-polioles, poliesterpolicarbonato polioles o cualquiera de sus mezclas entre sí.

Los polioles A2) tienen preferentemente una funcionalidad OH media de 3 a 4.

30 Los polioles A2) tienen también preferentemente un peso molecular promedio en número de 400 a 20000 g/mol, de manera especialmente preferente de 2000 a 10000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 4000 a 8500.

Los polieterpolioles especialmente preferidos son poli(óxido de alquileo)-poliéteres a base de óxido de etileno y opcionalmente óxido de propileno.

35 Estos polieterpolioles se basan preferentemente en moléculas iniciadoras de funcionalidad doble o superior tales como alcoholes o aminas bifuncionales o de funcionalidad superior.

Los ejemplos de tales iniciadores son agua (interpretado como diol), etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerina, TMP, sorbitol, pentaeritritol, trietanolamina, amoniaco o etilendiamina.

40 Asimismo se prefiere que los polioles A2) sean poli(óxido de alquileo)-poliéteres que presenten en particular un contenido en unidades a base de óxido de etileno del 60 al 90 % en peso, con respecto a las cantidades contenidas en total de unidades de óxido de alquileo.

Los poliesterpolioles preferidos son policondensados de di- así como opcionalmente tri- y tetraoles y ácidos di- así como opcionalmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, pueden usarse también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores para la producción de los poliésteres.

45 Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-(1,3)-diol, butano-(1,4)-diol, hexano-(1,6)-diol e isómeros, neopentilglicol o neopentilglicol-éster del ácido hidroxipiválico, prefiriéndose hexano-(1,6)-diol e isómeros, butano-(1,4)-diol, neopentilglicol y neopentilglicol-éster del ácido hidroxipiválico. Además pueden usarse también polioles tales como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o tris-  
50 hidroxietilisocianurato.

5 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 fuente de ácido pueden usarse también los anhídridos correspondientes.

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

Los ácidos preferidos son ácidos alifáticos o aromáticos del tipo mencionado anteriormente. Se prefieren especialmente ácido adípico, ácido isoftálico y ácido ftálico.

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

15 Asimismo pueden usarse policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, preferentemente policarbonatodíoles, con pesos moleculares promedio en número Mn de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 600 a 3000 g/mol. Éstos pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente díoles.

20 Los ejemplos de díoles de este tipo son etilenglicol, propano-1,2- y -1,3-diol, butano-1,3- y 1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y díoles modificados con lactona del tipo mencionado anteriormente.

25 Para la producción del prepolímero A) pueden hacerse reaccionar isocianatos A1) con polioles A2) a una relación de NCO/OH de preferentemente 4:1 a 12:1, de manera especialmente preferente de 8:1. A continuación puede separarse el porcentaje de isocianatos A1) que no haya reaccionado por medio de métodos adecuados. Habitualmente para ello se usa la destilación en capa fina, obteniéndose productos pobres en monómeros residuales con contenidos en monómeros residuales inferiores al 1 % en peso, preferentemente inferiores al 0,5 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferiores al 0,1 % en peso.

Eventualmente, durante la preparación pueden añadirse estabilizadores tales como cloruro de benzoílo, cloruro de isoftaloilo, fosfato de dibutilo, ácido 3-cloropropiónico o tosilato de metilo.

30 La temperatura de reacción asciende a este respecto en particular a 20 a 120 °C, preferentemente a 60 a 100 °C.

Se prefieren los ésteres de ácido aspártico aminofuncionales en los que en la fórmula (I):

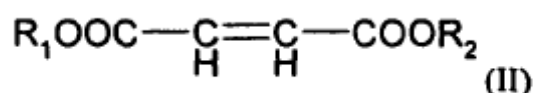
R1, R2 son restos orgánicos iguales o diferentes opcionalmente ramificados o cíclicos, que no presentan ningún hidrógeno activo de Zerewitinoff, con 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, de manera especialmente preferente grupos metilo o etilo,

35 n un número entero de 2 a 4 y

X un resto orgánico n-valente orgánico opcionalmente ramificado o cíclico con 2 a 20, preferentemente de 5 a 10 átomos de carbono, que se obtiene mediante la eliminación de un grupo amino primario de una amina primaria n-valente.

40 Naturalmente pueden usarse también mezclas de varios ésteres de ácido aspártico, de modo que n en la fórmula (I) puede representar también un valor medio que no es un número entero.

La preparación de los ésteres de poli(ácido aspártico) aminofuncionales B1) puede realizarse de manera conocida mediante la reacción de las aminas correspondientes primarias al menos difuncionales X(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> con ésteres de ácido maleico o de ácido fumárico de fórmula general (II)



45 Los ésteres de ácido maleico o de ácido fumárico preferidos son éster dimetílico de ácido maleico, éster dietílico de ácido maleico, éster dibutílico de ácido maleico y los ésteres de ácido fumárico correspondientes.

Las aminas primarias al menos difuncionales X(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> preferidas son etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2-metil-1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-

diaminododecano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4-y/o 2,6-hexahidrotoluidiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 2,4,4'-triamino-5-metil-diciclohexilmetano y polietaminas con grupos amino primarios unidos de forma alifática con un peso molecular promedio en número Mn de 148 a 6000 g/mol.

- 5 Las aminas primarias al menos difuncionales especialmente preferidas son 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2-metil-1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano. Se prefiere muy especialmente 2-metil-1,5-diaminopentano.

En una forma de realización preferida  $R1 = R2 =$  etilo, basándose X en 2-metil-1,5-diaminopentano como amina n-valente.

- 10 La preparación de los ésteres de ácido aspártico aminofuncionales B1) a partir de los materiales de partida mencionados tiene lugar por ejemplo según el documento DE-A 69 311 633, preferentemente dentro del intervalo de temperatura de 0 a 100 °C, usándose los materiales de partida en relaciones de cantidades tales que a cada grupo amino primario le corresponda al menos uno, preferentemente exactamente un doble enlace olefínico, pudiendo separarse a continuación de la reacción opcionalmente los materiales de partida usados en exceso. La reacción puede tener lugar en sustancia o en presencia de disolventes adecuados tales como metanol, etanol, propanol o dioxano o mezclas de disolventes de este tipo.

- 15 Para reducir adicionalmente el peso equivalente medio de los compuestos usados en conjunto para la reticulación de prepolímeros con respecto a los grupos reactivos con NCO, es posible preparar además de los compuestos usados en B1) también los productos de reacción aminofuncionales o hidroxifuncionales de prepolímeros isocianato-funcionales con ésteres de ácido aspártico en una reacción previa separada y después usarlos como componente endurecedor de mayor peso molecular C).

Preferentemente, en el alargamiento previo se usan relaciones de grupos reactivos con isocianato con respecto a grupos isocianato de 50 con respecto a 1 a 1,5 con respecto a 1, de manera especialmente preferente de 15 con respecto a 1 a 4 con respecto a 1.

- 25 El prepolímero isocianato-funcional que se usa para ello puede corresponder a este respecto al del componente A) o también sintetizarse de forma distinta a partir de los componentes que se enumeran como posibles constituyentes de los prepolímeros isocianato-funcionales en el contexto de esta solicitud.

- 30 Los sistemas de adhesivo de 2 componentes según la invención se obtienen mediante mezclado del prepolímero con el componente endurecedor B) o C). La relación de grupos NH reactivos con NCO con respecto a grupos NCO libres asciende preferentemente a de 1:1,5 a 1:1, de manera especialmente preferente a 1:1.

En el perfeccionamiento de la invención se prevé que el adhesivo de tejido no comprenda ningún éster de ácido aspártico B) sino exclusivamente productos de reacción C).

La capa de adhesivo puede contener también adicionalmente uno o varios principios activos. En el caso de los principios activos puede tratarse en particular de aquellas sustancias que favorecen la cicatrización.

- 35 Según una forma de realización de la invención preferida adicional, la capa protectora presenta un alargamiento de rotura del 100 %, preferentemente de  $\geq 200$  %. Una capa protectora de este tipo es especialmente deformable y se corresponde a este respecto de forma especialmente adecuada con las propiedades mecánicas de una capa de adhesivo de poliuretano.

El alargamiento de rotura se determina según la norma DIN EN ISO 527-1.

- 40 Asimismo se prefiere especialmente que la capa protectora presente un módulo al 100 % de 0,5 a 20 MPa, preferentemente de 1 a 15 MPa, de manera especialmente preferente de 2 a 10 MPa. Las capas protectoras de este tipo son elásticas, de modo que resulta una alta elasticidad total del sistema de material compuesto de adhesivo cuando también la capa de adhesivo tiene propiedades mecánicas correspondientes. Ventajas especiales se dan sobre todo entonces cuando el sistema de material compuesto de adhesivo presenta una capa de adhesivo a base de poliuretano.

- 45 El módulo al 100 % se determina según la norma DIN EN ISO 527-1.

La capa protectora puede basarse en particular en polímeros.

- 50 En el caso de los polímeros puede tratarse preferentemente de poliuretanos, poliésteres, poli(met)acrilatos, poliepóxidos, poli(acetatos de vinilo), polietilenos, poliestirenos, polibutadienos, poli(cloruros de vinilo) y/o copolímeros correspondientes, preferentemente poli(acrilatos) y/o poliuretanos.

Se prefieren especialmente los polímeros poliuretanos, que pueden obtenerse según un procedimiento de prepolimerización, en el que

- a) se preparan prepolímeros isocianato-funcionales a partir de

- a1) poliisocianatos orgánicos
- a2) polioles poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 400 a 6000 g/mol y de manera especialmente preferente de 600 a 3000 g/mol, y funcionalidades OH de 1,5 a 6, preferentemente de 1,8 a 3, de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,1, y
- 5 a3) eventualmente compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de 62 a 399 g/mol, y
- b) se hacen reaccionar con alargamiento de cadena los grupos NCO libres de los prepolímeros de a) después completa o parcialmente con
- b1) compuestos aminofuncionales y/o hidroxifuncionales con pesos moleculares de 32 a 1000 g/mol, preferentemente de 32 a 400 g/mol.
- 10 Los poliisocianatos a1) adecuados poliisocianatos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos de una funcionalidad NCO superior o igual a 2.
- Son ejemplos de tales poliisocianatos son 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros o sus mezclas de cualquier contenido en isómeros, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-
- 15 octandiisocianato (nonantriisocianato), 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'-y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianatoprop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI) así como alquil-2,6-diisocianatohexanoato (lisindiisocianatos) con grupos alquilo C1-C8.
- Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente también pueden usarse proporcionalmente diisocianatos modificados que presentan una funcionalidad  $\geq 2$ , con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona o de oxadiazintriona así como mezclas de las mismas.
- 20 Preferentemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente con exclusivamente grupos isocianato unidos de forma alifática o de forma cicloalifática o mezclas de los mismos y de una funcionalidad NCO media de la mezcla de 2 a 4, preferentemente de 2 a 2,6 y de manera especialmente preferente de 2 a 2,4. En formas de realización muy especialmente preferidas se trata de elementos de construcción de isocianato difuncionales, preferentemente elementos de construcción de isocianato alifáticos difuncionales.
- 25 De manera especialmente preferente como poliisocianatos se usan a1) hexametildiisocianato, isoforondiisocianato o los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros así como mezclas de los diisocianatos mencionados anteriormente. En una forma de realización muy especialmente preferida se usa una mezcla de hexametildiisocianato e isoforondiisocianato.
- 30 Como polioles poliméricos a2) se usan compuestos con un peso molecular promedio en número Mn de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 400 a 6000 g/mol y de manera especialmente preferente de 600 a 3000 g/mol. Éstos presentan preferentemente una funcionalidad OH de 1,5 a 6, de manera especialmente preferente de 1,8 a 3, de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 2,1.
- 35 Los polioles poliméricos adecuados son los poliesterpolioles, poliacrilatopolioles, poliuretanopolioles, policarbonatopolioles, polieterpolioles, poliesterpoliacrilatopolioles, poliuretanopoliacrilatopolioles, poliuretanopoliesterpolioles, poliuretanopolieterpolioles, poliuretanopolicarbonatopolioles y poliesterpolicarbonatopolioles en sí conocidos en la tecnología de barnices de poliuretano. Éstos pueden usarse individualmente o en cualquier mezcla entre sí.
- 40 Los poliesterpolioles adecuados son policondensados de di- así como eventualmente tri- y tetraoles y ácidos di- así como opcionalmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o los ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores para la producción de los poliésteres.
- 45 Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-(1,3)-diol, butano-(1,4)-diol, hexano-(1,6)-diol e isómeros, neopentilglicol o neopentilglicol-éster del ácido hidroxipiválico, prefiriéndose hexano-(1,6)-diol e isómeros, butano-(1,4)-diol, neopentilglicol y neopentilglicol-éster del ácido hidroxipiválico. Además pueden usarse también polioles tales como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.
- 50 Como ácidos dicarboxílicos pueden usarse ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico. Como fuente de ácido pueden usarse también los anhídridos correspondientes.

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

Los ácidos preferidos son ácidos alifáticos o aromáticos del tipo mencionado anteriormente. Se prefieren especialmente ácido adípico, ácido isoftálico y ácido ftálico. Los ácidos hidroxicarboxílicos que pueden usarse conjuntamente como componentes de reacción en la preparación de un poliésterpoliol con grupos hidroxilo terminales son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Las lactonas adecuadas son caprolactona, butirolactona y homólogos. Se prefiere caprolactona.

Los policarbonatopoliolos adecuados son policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, preferentemente policarbonatodiolos, con pesos moleculares promedio en número  $M_n$  de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 600 a 3000 g/mol. Éstos pueden obtenerse mediante la reacción de derivados de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con poliolos, preferentemente dioles.

Son ejemplos de dioles de este tipo etilenglicol, propano-1,2- y -1,3-diol, butano-1,3- y 1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y dioles modificados con lactona del tipo mencionado anteriormente.

Preferentemente el componente de diol contiene del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, se prefieren hexano-1,6-diol y/o derivados de hexanodiol. Tales derivados de hexanodiol se basan en hexanodiol y presentan además de grupos OH terminales grupos éter o grupos éster. Tales derivados pueden obtenerse mediante la reacción de hexanodiol con caprolactona en exceso o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para dar el di- o trihexilenglicol.

En lugar de, o además de los policarbonatodiolos puros pueden usarse también polieter-policarbonatodiolos.

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

Los polieterpoliolos adecuados son por ejemplo politetrametilenglicolpoliéteres que pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano por medio de apertura de anillo catiónica.

Como moléculas iniciadoras adecuadas pueden usarse todos los compuestos conocidos por el estado de la técnica, tales como por ejemplo agua, butildiglicol, glicerina, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, sorbitol, etilendiamina, trietanolamina, butano-1,4-diol.

Los poliolos preferidos a2) son politetrametilenglicolpoliéteres y policarbonato-poliolos o sus mezclas y se prefieren especialmente politetrametilenglicolpoliéteres.

Como compuestos hidroxifuncionales a3) pueden usarse poliolos del intervalo de peso molecular mencionado con hasta 20 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, hidroquinondihidroxietiléter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina, pentaeritritol así como cualquiera de sus mezclas entre sí.

Asimismo son adecuados esterdiolos del intervalo de peso molecular mencionado tales como éster de ácido  $\alpha$ -hidroxibutilbutil- $\epsilon$ -hidroxicaproico, éster de ácido  $\omega$ -hidroxihexil-y-hidroxibutírico, éster ( $\beta$ -hidroxietílico) de ácido adípico o éster bis-( $\beta$ -hidroxietílico) de ácido tereftálico.

Asimismo pueden usarse compuestos que contienen grupos hidroxilo reactivos con isocianato monofuncionales. Los ejemplos de tales compuestos monofuncionales son metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, etilenglicolmonobutil éter, dietilenglicolmonometil éter, dietilenglicolmonobutil éter, propilenglicolmonometil éter, dipropilenglicol-monometil éter, tripropilenglicolmonometil éter, dipropilenglicolmono-propil éter, propilenglicolmonobutil éter, dipropilenglicolmonobutil éter, tripropilenglicolmonobutil éter, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol. En caso de que los alcoholes de este tipo reaccionen con el prepolímero isocianato-funcional, los porcentajes que reaccionan de forma correspondiente ya no se cuentan en los disolventes.

Como compuestos aminofuncionales b1) pueden usarse di- o poliaminas orgánicas tales como por ejemplo 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, 4,4-diaminodiclohexilmetano, y/o dimetiletilendiamina.

Además pueden usarse también compuestos aminofuncionales b1) que además de un grupo amino primario presenten también grupos amino secundario o además de un grupo amino (primario o secundario) presenten también grupos OH. Son ejemplos de los mismos aminas primarias / secundarias tales como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-

metilaminobutano, alcanolaminas tales como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina.

5 Asimismo, como compuestos aminofuncionales b1) pueden usarse también aminocompuestos reactivos con isocianato monofuncionales, tales 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 los mismos, amidoaminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monoketim de aminas diprimarias, aminas primarias / terciarias, tales como N,N-dimetilaminopropilamina.

10 Preferentemente se usan 1,2-etilendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, 1,4-diaminobutano, isoforondiamina, etanolamina, dietanolamina y dietilentriamina.

15 Preferentemente los componentes a1), a2), a3) y b1) se seleccionan de modo que no se forme ninguno o sólo un pequeño porcentaje de sitios de ramificación en el poliuretano, dado que en caso contrario resulta una alta viscosidad en disolución. De manera especialmente preferente se usan exclusivamente componentes con una funcionalidad media < 2,2, de manera muy especialmente preferentemente con una funcionalidad media < 2,05. En una forma de realización especialmente preferida se usan exclusivamente unidades estructurales difuncionales y monofuncionales y en una forma de realización muy especialmente preferida se usan exclusivamente unidades estructurales difuncionales.

20 En una forma de realización preferida los componentes a1) a a3) y a1) se usan en las siguientes cantidades para la preparación del poliuretano, es decir se incorporan en el poliuretano, sumando siempre las cantidades individuales hasta el 100 % en peso:

- del 5 al 40 % en peso de componente a1),
- del 55 al 90 % en peso de componente a2),
- del 0 al 10 % en peso de componente a3) y
- del 1 al 15 % en peso de componente b1).

25 En una forma de realización especialmente preferida los componentes a1) a a3) y b1) se usan en las siguientes cantidades para la preparación del poliuretano, es decir se incorporan en el poliuretano, sumando siempre las cantidades individuales hasta el 100 %:

- 30
- del 5 al 35 % en peso de componente a1),
  - del 60 al 85 % en peso de componente a2),
  - del 0 al 5 % en peso de componente a3) y
  - del 3 bis al 10 % en peso de componente b1).

En una forma de realización muy especialmente preferida los componentes a1) a a3) y b1) se usan en las siguientes cantidades para la preparación del poliuretano, es decir se incorporan en el poliuretano, sumando siempre las cantidades individuales hasta el 100 %:

- 35
- del 10 al 30 % en peso de componente a1),
  - del 65 al 85 % en peso de componente a2),
  - del 0 al 3 % en peso de componente a3) y
  - del 3 al 8 % en peso de componente b1).

40 Las cantidades expuestas anteriormente de los componentes individuales a1), a2), a3) y b1) designan las cantidades usadas para la construcción del poliuretano y no tienen en cuenta cantidades adicionales de estos componentes que están presentes o que se añaden dado el caso como disolvente.

Antes, durante o tras la poliadición realizada completa o parcialmente de a1), a2) y opcionalmente a3) puede tener lugar una etapa de disolución. También durante o tras la adición de b1) puede tener lugar una etapa de disolución.

45 Pueden usarse mezclas de al menos dos disolventes orgánicos o sólo un disolvente orgánico. Se prefieren mezclas de disolventes.



- Para la preparación de disoluciones de poliuretano se disponen preferentemente los componentes a1), a2) y opcionalmente a3) para la preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional completa o parcialmente, opcionalmente se diluyen con un disolvente inerte frente a grupos isocianato y se calientan hasta temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C. Para acelerar la reacción de adición de isocianato pueden usarse los catalizadores conocidos en la química del poliuretano. A continuación se dosifican los constituyentes de a1), a2) y opcionalmente a3) aún no añadidos al inicio de la reacción.
- En el caso de la preparación del prepolímero de poliuretano a) a partir de a1), a2) y opcionalmente a3) la relación de cantidades de sustancia de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato asciende en general a de 1,05 a 3,5, preferentemente de 1,1 a 3,0, de manera especialmente preferente de 1,1 a 2,5.
- Por grupos reactivos con isocianato se entienden todos los grupos reactivos frente a grupos isocianato, tales como por ejemplo grupos amino primario y secundario, grupos hidroxilo o grupos tiol.
- La reacción de los componentes a1), a2) y opcionalmente a3) para dar el prepolímero tiene lugar parcial o completamente, pero preferentemente completamente. De este modo se obtienen prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres, en sustancia o en disolución.
- A continuación, en una etapa de procedimiento adicional, en caso de que no se haya producido aún o sólo parcialmente, puede disolverse el prepolímero obtenido con ayuda de uno o varios disolventes orgánicos.
- En el alargamiento de cadena en la etapa b) se hacen reaccionar componentes NH<sub>2</sub>- y/o NH-funcionales con los grupos isocianato aún restantes del prepolímero.
- El grado de alargamiento de cadena, es decir, la relación de equivalentes de grupos reactivos con NCO de los compuestos usados para el alargamiento de cadena y terminación de cadena en b) con respecto a grupos NCO libres del prepolímero preparado en a), se encuentra en general entre el 50 y el 150 %, preferentemente entre el 50 y el 120 %, de manera especialmente preferente entre el 60 y el 100 % y de manera muy especialmente preferente alrededor del 100 %.
- Los componentes amínicos b1) pueden usarse opcionalmente en forma diluida con disolvente individualmente o en mezclas, siendo posible en principio cualquier orden de adición. Asimismo pueden usarse disolventes alcohólicos para el alargamiento de cadena o alargamiento de cadena. A este respecto, por regla general se incorpora en la cadena de polímero sólo una parte de los disolventes alcohólicos contenidos.
- Cuando se usan conjuntamente disolventes orgánicos como diluyentes, entonces el contenido en diluyente en el componente usado en b) para el alargamiento de cadena asciende preferentemente a del 1 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 50 % en peso, con respecto al peso total del componente B1) incluyendo el diluyente.
- Habitualmente las disoluciones de poliuretano diluidas contienen al menos el 5 % en peso de poliuretano, con respecto al porcentaje de sólidos de todos los componentes contenidos en la composición, es decir con respecto a al contenido en sólidos total. Preferentemente están contenidos embargo al menos el 30 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 60 % en peso, y de manera muy especialmente preferente del 70 al 99 % en peso de poliuretano con respecto al contenido en sólidos total.
- Los disolventes adecuados para las disoluciones de poliuretano son por ejemplo ésteres, tales como por ejemplo acetato de etilo o acetato de metiloxipropilo o butirolactona, alcoholes, tales como por ejemplo etanol, n-propanol o isopropanol, cetonas, tales como por ejemplo acetona o metiletilcetona, éteres, tales como por ejemplo tetrahidrofurano o terc-butilmetil éter. Preferentemente se usan ésteres, alcoholes, cetonas y/o éteres. De manera especialmente preferente está contenido al menos un alcohol, preferentemente al menos un alcohol alifático, de manera especialmente preferente al menos un alcohol alifático con 2 a 6 átomos de carbono, tal como por ejemplo etanol, n-propanol y/o isopropanol y al menos un disolvente adicional seleccionado de los grupos de los ésteres, cetonas o éteres. El contenido especialmente preferido en disolvente alcohólico asciende a del 10 al 80 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 25 al 65 % en peso, con respecto al peso total de todos los disolventes. Los alcoholes se denominan en el contexto de la invención como disolventes siempre que se añadan tras la formación del prepolímero isocianato-funcional. El porcentaje de alcoholes que se usa como compuesto hidroxifuncional a3) en la preparación del prepolímero isocianato-funcional y que se incorpora covalentemente en el mismo, no figura entre los disolventes.
- Preferentemente la disolución de poliuretano contiene menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,3 % en peso de agua con respecto al peso total de la disolución.
- Para la producción de la capa protectora pueden usarse también mezclas de distintos polímeros. Son adecuadas por ejemplo mezclas de polímeros a base de poliuretanos, poliésteres, poli(met)acrilatos, poliepóxidos, poli(acetatos de vinilo), polietileno, poliestireno, polibutadienos, poli(cloruro de vinilo) y/o copolímeros correspondientes.

Los polímeros que pueden usarse para la producción de la capa protectora pueden contener adicionalmente también adyuvantes y aditivos. Los ejemplos de tales adyuvantes y aditivos son agentes de reticulación, espesantes, codisolventes, agentes tixotrópicos, estabilizadores, antioxidantes, fotoprotectores, ablandadores, pigmentos, cargas, agentes de hidrofobización y adyuvantes de nivelación.

- 5 Los polímeros pueden contener adicionalmente biocidas, principios activos que favorecen la cicatrización u otros principios activos, por ejemplo analgésicos o antiflogísticos.

La aplicación de los polímeros, por ejemplo en forma de una disolución, puede realizarse según todas las formas de aplicación en sí conocidas, siendo de mencionar por ejemplo aplicación con rasqueta, aplicación por extensión, colada o pulverización. Se prefiere la pulverización de una disolución de los polímeros.

- 10 Una aplicación en varias capas con etapas de secado opcionalmente intercaladas es en principio también posible.

La capa protectora de los polímeros puede presentar tras el secado habitualmente un grosor de 1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 2 a 300  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente de 5 a 50  $\mu\text{m}$ .

- 15 Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la producción de un sistema de material compuesto de adhesivos según la invención en el que

I. sobre un sustrato se aplica una capa de adhesivo del adhesivo de tejido y

II. sobre la capa de adhesivo se aplica superficialmente la capa protectora impermeable al agua.

Asimismo es objeto de la invención un sistema de material compuesto de adhesivo que puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

- 20 Es objeto de la invención también el sistema de material compuesto de adhesivo según la invención para su uso como medio para cubrir, cerrar o pegar tejido celular.

También el uso de un sistema de material compuesto de adhesivo según la invención para la producción de un medio para cubrir, cerrar o pegar tejido celular es objeto de la invención.

#### **Ejemplos:**

- 25 La invención se explica en detalle a continuación de forma detallada por medio de ejemplos.

Siempre que no se indique lo contrario, todos los datos de porcentaje se refieren al peso.

Siempre que no se apunte lo contrario, todas las mediciones analíticas se refieren a mediciones a temperaturas de 23 °C.

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

- 30 Los contenidos en NCO, cuando no se mencione expresamente lo contrario, se determinaron por volumetría según la norma DIN-EN ISO 11909.

Los controles sobre grupos NCO libres se realizaron por medio de espectroscopía IR (banda a 2260  $\text{cm}^{-1}$ ).

Las viscosidades indicadas se determinaron por medio de viscosimetría de rotación según la norma DIN 53019 a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE.

- 35 **Sustancias y abreviaturas usadas:**

Desmophen® C2200: policarbonatopoliol, índice de OH 56 mg KOH/g, peso molecular promedio en número 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

Desmophen® C1200: policarbonatopoliol, índice de OH 112 mg KOH/g, peso molecular promedio en número 1000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

- 40 PolyTHF® 2000: politetrametilenglicolpoliol, índice de OH 56 mg KOH/g, peso molecular promedio en número 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

PolyTHF® 1000: politetrametilenglicolpoliol, índice de OH 112 mg KOH/g, peso molecular promedio en número 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

Desmophen NH1220 endurecedor amínico, peso equivalente 234 (Bayer Material Science AG)

- 45 **Ejemplo 1: Capas de polímero a partir de disolución de poliuretano (según la invención)**

200 g de PolyTHF® 2000 y 50 g de PolyTHF® 1000 se calentaron en un aparato agitador convencional hasta 80 °C. A continuación se añadió a 80 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 66,72 g de isoforondisocianato y 520 g de metiletilcetona y se agitó a reflujo durante un tiempo (aprox. 8 horas), hasta que se había alcanzado el valor de

NCO teórico. El prepolímero acabado se enfrió hasta 20 °C y a continuación se dosificó una disolución de 25,2 de metileno bis(4-aminociclohexano) y 519,5 g de isopropanol en el transcurso de 30 min. Después se agitó adicionalmente, hasta que mediante espectroscopía de IR ya no podía detectarse ningún grupo isocianato libre.

La disolución clara obtenida tenía las siguientes propiedades:

5	Contenido en sólidos:	25 %
	Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C):	4600 mPas

#### **Ejemplo 2: Capas de polímero a partir de disolución de poliuretano (según la invención)**

200 g de Desmophen C 2200 y 50 g de Desmophen C 1200 se calentaron en un aparato agitador convencional hasta 80 °C. A continuación se añadió a 80 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 66,72 g de isoforondiisocianato y 520 g de metiletilcetona y se agitó a reflujo durante un tiempo (aprox. 8 horas), hasta que se había alcanzado el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se enfrió hasta 20 °C y a continuación se dosificó una disolución de 25,2 de metileno bis(4-aminociclohexano) y 519,5 g de isopropanol en el transcurso de 30 min. Después se agitó adicionalmente, hasta que mediante espectroscopía IR ya no podía detectarse ningún grupo isocianato libre.

15 La disolución clara obtenida tenía las siguientes propiedades:

	Contenido en sólidos:	26 %
	Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C):	1800 mPas

#### **Ejemplo 3: Capas de polímero a partir de disolución de poliuretano (según la invención)**

20 225 g de PolyTHF® 2000 y 37,5 g de PolyTFHF® 1000 se calentaron en un aparato agitador convencional hasta 80 °C. A continuación se añadió a 80 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 50,04 g de isoforondiisocianato y 485 g de metiletilcetona y se agitó a reflujo durante un tiempo (aprox. 16 horas, tras 8 horas adición de 2 gotas de DBTL), hasta que se había alcanzado el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se enfrió hasta 20 °C y a continuación se dosificó una disolución de 13,70 g de metileno bis(4-aminociclohexano) y 485 g de isopropanol en el transcurso de 30 min. Después se agitó adicionalmente, hasta que mediante espectroscopía de IR ya no podía detectarse ningún grupo isocianato libre y a continuación se ajustó con una mezcla 1:1 de metiletilcetona e isopropanol un contenido en sólidos de aprox. el 20 % en peso.

La disolución clara obtenida tenía las siguientes propiedades:

	Contenido en sólidos:	20,8 %
	Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C):	11200 mPas

#### **Ejemplo 4: Capas de polímero a partir de disolución de poliuretano (según la invención)**

200 g de PolyTHF® 2000 y 50 g de PolyTHF® 1000 se calentaron en un aparato agitador convencional hasta 80 °C. A continuación se añadió a 80 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 66,72 g de isoforondiisocianato y 500 g de acetato de etilo y se agitó a reflujo durante un tiempo (aprox. 8 horas), hasta que se había alcanzado el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se enfrió hasta 20 °C y a continuación se dosificó una disolución de 31,3 g de metileno bis(4-aminociclohexano) y 500 g de isopropanol en el transcurso de 30 min. Después se agitó adicionalmente, hasta que mediante espectroscopía de IR ya no podía detectarse ningún grupo isocianato libre.

La disolución clara obtenida tenía las siguientes propiedades:

	Contenido en sólidos:	25 %
	Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C):	4600 mPas

#### **Ejemplo 5: Síntesis de un adhesivo para heridas de poliuretano que se hincha intensamente, que se usó para los ensayos siguientes**

92,6 g de HDI y 0,25 g de fosfato de dibutilo se depositaron en un matraz de cuatro bocas de 500 ml. En el plazo de 2 h se agregaron a 80 °C 157,1 g de un poliéter difuncional con un contenido en óxido de etileno del 71 % y un contenido en óxido de propileno del 29 % (en cada caso con respecto al contenido en óxido de alquileno total) y se agitó durante 1 h. A continuación se separó por destilación mediante destilación por capa fina a 130 °C y 13 Pa el HDI en exceso. Se obtuvo el prepolímero con un contenido en NCO del 2,42 %. El contenido en monómeros residuales ascendía a < 0,03 % de HDI. Viscosidad: 2077 mPas.

#### **Ejemplo 6: Ejemplo de un adhesivo para heridas de poliuretano no protegido**

4 g del prepolímero del ejemplo 5 se aplicaron con 0,53 g de Desmophen NH1220 y 0,47 g de PEG 200 con ayuda de un aplicador de 2 componentes de la empresa Medmix sobre una placa de vidrio como tiras de 3 cm de largo y 1 cm de ancho. La placa se colocó durante 20 min en agua caliente a 40 °C. Tuvo lugar un desprendimiento

completo del adhesivo.

**Ejemplo 7: Ejemplos técnicos de aplicación para disoluciones de PUR**

5 Sobre una placa de vidrio se aplicaron con ayuda de un aplicador tiras de 3 cm de largo y 1 cm de ancho del  
adhesivo para heridas de poliuretano del ejemplo 6. Tras 30 min se aplicaron las disoluciones de poliuretano del  
ejemplo 1-4 con ayuda de un pincel de modo que el adhesivo para heridas así como la placa de vidrio circundante  
estaban completamente cubiertos. Tras un tiempo de secado de 5 min., se metió la placa durante de 6 a 40 min en  
10 agua caliente hasta 40 °C y se examinó el comportamiento del adhesivo para heridas en cuanto al hinchamiento y/o  
el desprendimiento de la placa de vidrio. Entre las películas protectoras de poliuretano descritas, el adhesivo para  
heridas permaneció hasta 30 min a 40 °C visualmente inalterada. No tuvo lugar ningún desprendimiento de la placa  
de vidrio.

**Ejemplo 8: Ejemplo técnico de aplicación para un sistema de poliacrilato**

De manera análoga al ejemplo 7 se pulverizó sobre el adhesivo para heridas del ejemplo 6 un emplasto pulverizado  
a base de acrilato, compuesto por poliisobuteno, hidrogenomaleato de isopropilo, acrilato de metilo, acetato de etilo  
y pentano. La película protectora ha protegido frente al hinchamiento hasta 40 min a 40 °C al adhesivo subyacente.

## REIVINDICACIONES

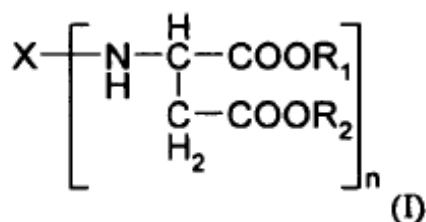
1. Sistema de material compuesto de adhesivo que comprende una capa de adhesivo de un adhesivo de tejido y una capa protectora aplicada superficialmente sobre la capa de adhesivo, basándose el adhesivo de tejido en polímeros de poliuretano hidrófilos y siendo la capa protectora impermeable al agua, **caracterizado porque** el adhesivo de tejido comprende

A) prepolímeros isocianato-funcionales que pueden obtenerse a partir de

A1) isocianatos alifáticos y

A2) polioles con pesos moleculares promedio en número de  $\geq 400$  g/mol y funcionalidades OH medias de 2 a 6

B) ésteres de ácido aspártico aminofuncionales de fórmula general (I)



en la que

X es un resto orgánico n-valente, que se obtiene mediante la eliminación de un grupo amino primario de una amina n-valente,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> son restos orgánicos iguales o diferentes que no presentan ningún hidrógeno activo de Zerewitinoff y n es un número entero de al menos 2,

y/o

C) productos de reacción de prepolímeros isocianato-funcionales A) con ésteres de ácido aspártico B).

2. Sistema de material compuesto de adhesivo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los isocianatos A1) presentan exclusivamente grupo isocianato unido de forma alifática o de forma cicloalifática.

3. Sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** los polioles A2) son poli(óxido de alquileo)-poliéteres, que presentan en particular un contenido en unidades a base de óxido de etileno del 60 al 90 % en peso, con respecto a las cantidades contenidas en total de unidades de óxido de alquileo.

4. Sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los ésteres de ácido aspártico B) son compuestos según la fórmula (I), en los que X se deriva de 4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 2-metil-1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano como aminas n-valentes,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> en cada caso son independientemente entre sí un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y

n = 2.

5. Sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el adhesivo de tejido no comprende ningún éster de ácido aspártico B) sino exclusivamente productos de reacción C).

6. Sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la capa protectora presenta un alargamiento de rotura de  $\geq 100$  %, preferentemente de  $\geq 200$  %.

7. Sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la capa protectora presenta un módulo al 100 % de 0,5 a 20 MPa, preferentemente de 1 a 15 MPa, de manera especialmente preferente de 2 a 10 MPa.

8. Sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la capa protectora es a base de polímeros.

9. Sistema de material compuesto de adhesivo según la reivindicación 8, **caracterizado porque** los polímeros son poliuretanos, poliésteres, poli(met)acrilatos, poliepóxidos, poli(acetatos de vinilo), polietilenos, poliestirenos, polibutadienos, poli(cloruros de vinilo) y/o copolímeros correspondientes, preferentemente poli(acrilatos) y/o poliuretanos.

10. Sistema de material compuesto de adhesivo según la reivindicación 9, **caracterizado porque** los polímeros son poliuretanos que pueden obtenerse según un procedimiento de prepolimerización, en el que
- a) se preparan prepolímeros isocianato-funcionales a partir de
    - a1) poliisocianatos orgánicos
    - 5 a2) polioles poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 400 a 6000 g/mol y de manera especialmente preferente de 600 a 3000 g/mol, y funcionalidades OH de 1,5 a 6, preferentemente de 1,8 a 3, de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,1, y
    - a3) eventualmente compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de 62 a 399 g/mol, y
  - b) se hacen reaccionar con alargamiento de cadena los grupos NCO libres de los prepolímeros de a) después completa o parcialmente con
    - 10 b1) compuestos aminofuncionales y/o hidroxifuncionales con pesos moleculares de 32 a 1000 g/mol, preferentemente de 32 a 400 g/mol.
11. Procedimiento para la producción de un sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que
- 15 I. sobre un sustrato se aplica una capa de adhesivo del adhesivo de tejido y
  - II. sobre la capa de adhesivo se aplica superficialmente la capa protectora impermeable al agua.
12. Sistema de material compuesto de adhesivo que puede obtenerse según el procedimiento de la reivindicación 11.
13. Sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 10 ó 12 para su uso como medio para cubrir, cerrar o pegar tejido celular.
- 20 14. Uso de un sistema de material compuesto de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 10 ó 12 para la producción de un medio para cubrir, cerrar o pegar tejido celular.