

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 409**

51 Int. Cl.:

A61L 15/26 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09809286 .9**

96 Fecha de presentación: **17.08.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2318056**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de apósitos conformados de espuma de poliuretano**

30 Prioridad:
27.08.2008 EP 08163113

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.08.2012

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

72 Inventor/es:
SCHÖNBERGER, Jan;
JORDAN, Manfred;
SABO, Michal y
MAYER, Bernd

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 409 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

Procedimiento para la fabricación de apósitos conformados de espuma de poliuretano

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de artículos conformados, conformándose una capa de espuma en una zona determinada para dar una película. La capa de espuma comprende una espuma de poliuretano que se obtiene espumando y secando una composición que comprende una dispersión de poliuretano acuosa hidrofílica aniónicamente. Se refiere además a artículos conformados fabricados mediante este procedimiento, así como a su uso preferentemente como apósito.

En el tratamiento de heridas pueden usarse apósitos con una capa de espuma dispuesta sobre la herida. Se ha demostrado que ésta es ventajosa, debido a que además de la capacidad de absorción de la espuma para el líquido producido por la herida puede lograrse un clima necesario para la curación en la herida. En la construcción de dichos apósitos está también prevista, apropiadamente, una lámina o una película, de tal modo que la propia espuma esté unida con esta película. Por consiguiente, entre otras cosas, el apósito se puede adherir a la piel ("apósito isla"). La lámina unida a la espuma o la película representan adicionalmente una barrera contra gérmenes (por ejemplo, bacterias). Además de ello, se impide la salida de líquido de la herida a través del apósito. Generalmente, la película se incorpora a la espuma mediante adherencia. No obstante, en la transición entre película y espuma pueden multiplicarse gérmenes patógenos si el líquido de la herida alcanza estas zonas. Además, dichas películas unidas con adhesivo o uniones película-espuma pueden fallar con una carga de humedad, es decir, que la espuma se despegue del material portador en la herida húmeda. Finalmente, la adherencia de una película representa otra etapa de procedimiento en la fabricación, que conlleva los costes correspondientes.

El documento WO 2007/115696 A1 divulga un procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano para el tratamiento de heridas en el que se espuma y se seca una composición que contiene una dispersión de poliuretano y coagulantes especiales. Las dispersiones de poliuretano pueden obtenerse, por ejemplo, preparando prepolímeros isocianatofuncionales a partir de poliisocianatos orgánicos y polioles poliméricos con pesos moleculares numéricos promedio de 400 g/mol a 8000 g/mol y funcionalidades OH de 1,5 a 6, así como, dado el caso, con compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de 62 g/mol a 399 g/mol y, dado el caso, agentes de hidrofílica reactivos frente a isocianato aniónicos o potencialmente aniónicos y, dado el caso, no iónicos. Los grupos NCO libres del prepolímero se hacen reaccionar después total o parcialmente dado el caso con compuestos aminofuncionales con pesos moleculares de 32 g/mol a 400 g/mol, así como con agentes de hidrofílica aminofuncionales, aniónicos o potencialmente aniónicos con alargamiento de cadena. Los prepolímeros se dispersan en agua antes, durante o después de la etapa de alargamiento de cadena. Los grupos potencialmente iónicos dado el caso presentes se convierten mediante reacción parcial o total con un agente de neutralización en la forma iónica.

El documento GB 2 357 286 A divulga un procedimiento para la fabricación de un objeto conformado de espuma de poliuretano para su uso como, o en un, apósito. El procedimiento comprende las etapas de: proporcionar una horma con una forma tridimensional deseada; aplicar una capa acuosa sobre la horma; aplicar una capa de un prepolímero isocianatoterminal sobre la horma, reaccionando el prepolímero con la capa acuosa sobre la horma con formación de una capa de espuma de poliuretano sobre la horma; así como retirar la capa de espuma de poliuretano de la horma. Preferentemente la horma tiene forma de mano y el objeto es un guante de protección contra el fuego. Se proporcionan también los objetos de espuma de poliuretano conformados que pueden obtenerse usando el procedimiento según la invención. La capa de poliuretano tiene típicamente de 0,5 a 10 mm de espesor, una densidad de 0,28 g/cm³ y un alargamiento de rotura de al menos el 150 %. En este procedimiento se lleva a cabo la espumación y endurecimiento del prepolímero de poliuretano *in situ* sobre una horma conformada apropiadamente. No obstante, desde un punto de vista técnico de fabricación es desventajoso que en la última etapa de la fabricación del objeto aparezca todavía una reacción química, que tiene un coste de tiempo, necesita aparatos adecuados y precisa de las precauciones de seguridad necesarias para reacciones químicas.

El documento WO 2001/00115 A2 divulga un objeto conformado de poliuretano, fabricado mediante la compresión de una espuma de poliuretano a temperatura elevada durante un tiempo determinado. Se ha hallado que mediante la compresión de una espuma de poliuretano en la forma deseada, tal como la que se usa, por ejemplo, para su introducción en los canales de la herida durante una operación de nariz, seguida de calentamiento de la espuma de poliuretano a una temperatura aumentada durante un periodo relativamente corto, la espuma de poliuretano, al enfriarse, mantiene esencialmente su forma comprimida, pero permanece aún esencialmente blanda y conformable. Preferentemente, las espumas son hidrófilas y flexibles. Se divulgan para el procedimiento poliéster- y/o polieterpoliuretanos. Las espumas divulgadas en dicho documento se comprimen en forma cilíndrica. No se sabe como se comportan las espumas en caso de compresión en otras formas, es decir, si por ejemplo en caso de diseños complejos reproducen correctamente radios de curvatura pequeños. Además, no se sabe como cambian las propiedades de los tipos de espuma descritos sólo en general mediante la compresión térmica.

El documento GB 1 417 962 divulga un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano para el tratamiento de heridas, comprimiéndose la superficie total de la espuma a una presión de 5 10⁵ Pa después de la fabricación.

Existe además la necesidad, por lo tanto, de apósitos conformados alternativos con una capa de espuma y una película o lámina que rodee la capa de espuma, no debiendo aparecer ningún hueco entre las mismas. Además, existe la necesidad de un procedimiento de fabricación económico de dichos apósitos.

Por lo tanto, se propone según la invención un procedimiento para la fabricación de artículos conformados, actuando una presión de ≥ 0 Pa a $\leq 150 \cdot 10^5$ Pa sobre una capa de espuma en una primera zona a una temperatura de ≥ 0 °C a ≤ 200 °C y durante la acción de la presión la capa de espuma se comprime en la primera zona a $> 12,5$ % a ≤ 100 % de su volumen inicial; actuando una presión de $\geq 50 \cdot 10^5$ Pa a $\leq 150 \cdot 10^5$ Pa sobre una capa de espuma en una segunda zona a una temperatura de ≥ 100 °C a ≤ 200 °C y durante la acción de la presión la capa de espuma se comprime en la segunda zona a > 0 % a $\leq 12,5$ % de su volumen inicial; y comprendiendo la capa de espuma en la primera zona y la segunda zona una espuma de poliuretano que se obtiene espumando y secando una composición que comprende una dispersión de poliuretano (I) acuosa, hidrofílica aniónicamente.

Un artículo conformado en el sentido de la presente invención se fabrica con la acción diferente de presión y temperatura sobre distintas zonas de una capa de espuma. A este respecto, una zona mantiene las características de una espuma, en particular la capacidad de absorción de líquido, importante para el uso como apósito, o la permeabilidad para vapor de agua. Otra zona se modifica de modo que se conforme dando una película o una lámina y, con ello, obtiene otras propiedades. Por ello, porque como material de partida se usó sencillamente una capa de espuma, ambas zonas están unidas entre sí directamente y no aparece entre las zonas ningún hueco. Se puede hablar en el caso del artículo conformado también de un apósito isla integral. Con otras palabras, el artículo conformado está presente, por lo tanto, con respecto a su zona primera y segunda de la capa de espuma, en una pieza.

Está previsto que la capa de espuma comprenda una espuma, que puede obtenerse a partir de una dispersión de poliuretano espumada. Esta capa de espuma se dispone sobre las heridas que se desean recubrir. Ventajosamente, esta espuma presenta una estructura microporosa, al menos parcialmente de poro abierto con celdas comunicadas entre sí.

La dispersión de poliuretano (I) comprende poliuretanos, habiéndose hecho reaccionar los grupos isocianato libres al menos parcialmente con agentes de hidrofílica aniónicos o potencialmente aniónicos. Dichos agentes de hidrofílica son compuestos que presentan grupos funcionales reactivos frente a isocianatos tales como grupos amino, hidroxilo o tiol y además grupos ácidos o ácidos aniónicos tales como grupos carboxilato, sulfonato o fosfonato.

Después de secar la capa de espuma, ésta puede proporcionarse ventajosamente en forma de rollos planos. Según la invención, actúa una presión de ≥ 0 Pa a $\leq 150 \cdot 10^5$ Pa sobre la capa de espuma en una primera zona a una temperatura de ≥ 0 °C a ≤ 200 °C, y la capa de espuma se comprime durante la acción de la presión en la primera zona a $> 12,5$ % a ≤ 100 % de su volumen inicial. La temperatura puede encontrarse también en un intervalo de ≥ 20 °C a ≤ 100 °C o de ≥ 23 °C a ≤ 30 °C. La presión también puede encontrarse en un intervalo de $\geq 1 \cdot 10^5$ Pa a $\leq 100 \cdot 10^5$ Pa o de $\geq 2 \cdot 10^3$ Pa a $\leq 50 \cdot 10^5$ Pa. La compresión también puede encontrarse en un intervalo de ≥ 25 % a ≤ 90 % o de ≥ 50 % a ≤ 80 % del volumen inicial. Con estas presiones, temperaturas y compresiones se obtienen las características de espuma, de modo que esta zona puede disponerse sobre una herida. Qué presión, qué temperatura y compresión actúan sobre un elemento de volumen de la primera zona depende entre otras cosas de la distancia del elemento de volumen del borde de la entalladura de una matriz o, no obstante, de la forma de la misma matriz, si presenta estas entalladuras. A este respecto, la capa de espuma también puede conformarse. Por ejemplo, puede obtener una forma de semicírculo u obtener indentaciones para poder adaptarse mejor a partes corporales.

Además, está previsto que actúe una presión de $\geq 50 \cdot 10^3$ Pa a $\leq 50 \cdot 10^3$ Pa sobre la capa de espuma en una segunda zona a una temperatura de ≥ 100 °C a ≤ 200 °C, y la capa de espuma se comprime durante la acción de la presión en la segunda zona a > 0 % a $\leq 12,5$ % de su volumen inicial. La temperatura puede encontrarse también en un intervalo de ≥ 120 °C a ≤ 190 °C o de ≥ 150 °C a ≤ 170 °C. La presión también puede encontrarse en un intervalo de $\geq 70 \cdot 10^5$ Pa a $\leq 120 \cdot 10^5$ Pa o de $\geq 90 \cdot 10^5$ Pa a $\leq 110 \cdot 10^5$ Pa. La compresión también puede encontrarse en un intervalo de ≥ 5 % a ≤ 10 % o de ≥ 6 % a ≤ 8 % del volumen inicial. En estas condiciones la espuma se comprime dando una película o una lámina. Aquí puede aplicarse, por ejemplo, un adhesivo, para pegar el apósito a la piel.

Además, la película puede obtenerse de forma transparente o traslúcida, de modo que sea posible observar el tejido que rodea la herida. De este modo puede determinarse si se extiende más una úlcera o si aparece mucho exudado inoperablemente de la herida sin que deba retirarse siempre el apósito, reduciendo con ello el riesgo de colonización por gérmenes. Además, al ser raramente necesario cambiar el apósito aumenta la comodidad del paciente y se acelera el proceso de cicatrización.

El conformado puede llevarse a cabo en herramientas adecuadas tales como, por ejemplo, prensas con matrices y troqueles. No obstante, en casos sencillos, la capa de espuma también puede proveerse en una herramienta de calandria de una curvatura, no siendo admitida una zona de la espuma por los rodillos de calandria. Preferentemente se usan herramientas recubiertas de forma antiadherente, pudiendo usarse tanto recubrimientos antiadherencia

- temporales, por ejemplo mediante pulverización de aceite de silicona, como también los recubrimientos permanentes correspondientes tales como, por ejemplo, recubrimientos de teflón o sílice, siendo preferentes, en caso de un recubrimiento de teflón, recubrimientos de teflón antiestáticos. El grado de compresión puede ajustarse fácilmente en la herramienta de conformado, estando previsto un espacio correspondiente por ejemplo entre matrices y troquel o entre rodillos de calandria.
- El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que a partir de una única capa de espuma puede fabricarse un artículo de este tipo con dos zonas. Esto disminuye los costes de producción. Además es adecuado evitar una rendija o transición en la cara orientada a la herida. Con ello se evita la colonización por microorganismos patógenos y puede obtenerse en total, adicionalmente, una resistencia a la humedad aumentada del apósito.
- En una forma de realización del procedimiento según la invención el conformado de la segunda zona se lleva a cabo durante un periodo de ≥ 45 segundos a ≤ 90 segundos. La duración de la conformación también puede encontrarse en un intervalo de ≥ 50 segundos a ≤ 85 segundos o de ≥ 60 segundos a ≤ 80 segundos. En general, con ello se entiende el tiempo en el que la segunda zona de la capa de espuma se conforma mediante la acción de la presión y el calor. Con los tiempos de ciclo según la invención en la producción pueden fabricarse también a gran escala artículos de espuma conformados según la invención.
- En otra forma de realización según la invención, la composición de la que se obtiene la espuma de poliuretano comprende, además, aditivos, que están seleccionados del grupo que comprende amidas de ácidos grasos, sulfosuccinamidas, sulfonatos de hidrocarburos, sulfatos de hidrocarburos, sales de ácidos grasos, alquilpoliglicósidos y/o copolímeros de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno.
- Dichos aditivos pueden actuar como formadores de espuma y/o estabilizantes de espuma. En las amidas de ácidos grasos, sulfosuccinamidas, sulfonatos de hidrocarburos, sulfatos de hidrocarburos o sales de ácidos grasos, el resto lipófilo contiene preferentemente ≥ 12 a ≤ 24 átomos de carbono. Alquilpoliglicósidos adecuados se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de alcoholes monohidroxílicos de cadena larga (≥ 4 a ≤ 22 átomos de carbono en el resto alquilo) con mono-, di- o polisacáridos. También son adecuados benzosulfonatos de alquilo o benzosulfatos de alquilo con ≥ 14 a ≤ 24 átomos de carbono en el resto hidrocarburo.
- Las amidas de ácidos grasos son preferentemente las que son a base de mono- o di-(alcohol C_2/C_3)aminas. Las sales de ácidos grasos pueden ser, por ejemplo, sales de metal alcalino, sales amínicas o sales de amonio no sustituidas.
- Dichos derivados de ácidos grasos se basan típicamente en ácidos grasos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido ricínico, ácido behénico o ácido araquídico, ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido graso de soja y sus productos hidrogenados.
- Estabilizantes de espuma que pueden usarse son, por ejemplo, mezclas de sulfosuccinamidas y estearatos de amonio, conteniendo éstas preferentemente ≥ 20 % en peso a ≤ 60 % en peso, de modo particularmente preferente ≥ 30 % en peso a ≤ 50 % en peso de estearato de amonio y preferentemente ≥ 40 % en peso a ≤ 80 % en peso, de modo particularmente preferente ≥ 50 % en peso a ≤ 70 % en peso de sulfosuccinamidas.
- Otros ejemplos de estabilizantes de espuma que pueden usarse son, por ejemplo, mezclas de poliglicósidos de alcoholes grasos y estearatos de amonio, conteniendo éstas preferentemente ≥ 20 % en peso a ≤ 60 % en peso, de modo particularmente preferente ≥ 30 % en peso a ≤ 50 % en peso de estearato de amonio y preferentemente ≥ 40 % en peso a ≤ 80 % en peso, de modo particularmente preferente ≥ 50 % en peso a ≤ 70 % en peso de poliglicósidos de alcoholes grasos.
- Los copolímeros de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno son productos de adición de óxido de etileno y óxido de propileno a moléculas OH- o NH-funcionales.
- Como moléculas iniciadoras son adecuadas, entre otras, agua, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilendiamina, tolulendiamina, sorbitol, sacarosa y mezclas de las mismas.
- Se usan preferentemente como iniciadores compuestos di- o trifuncionales del tipo mencionado anteriormente. Son particularmente preferentes polietilenglicol o polipropilenglicol.
- Mediante la cantidad correspondiente de óxido de alquilo y el número de bloques de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) pueden obtenerse copolímeros de bloque de distintos tipos.
- Básicamente también es posible que los copolímeros formados estrictamente en forma de bloques de óxido de etileno u óxido de propileno también presentes bloques mixtos individuales de OE y OP.
- Dichos bloques mixtos se obtienen cuando en la reacción de poliadición se usan mezclas de OE y OP de tal modo que con respecto a este bloque se obtenga como resultado una distribución estadística de OE y OP en este bloque.

Preferentemente, los copolímeros de bloque de OE/OP usados según la invención presentan un contenido de unidades de óxido de etileno ≥ 5 % en peso, de modo particularmente preferente ≥ 20 % y de modo muy particularmente preferente ≥ 40 % en peso con respecto a la suma de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno presentes en el copolímero.

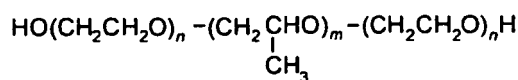
- 5 Preferentemente, los copolímeros de bloque de OE/OP usados según la invención presentan un contenido de unidades de óxido de etileno ≤ 95 % en peso, de modo particularmente preferente ≤ 90 % y de modo muy particularmente preferente ≤ 85 % en peso con respecto a la suma de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno presentes en el copolímero.

- 10 Preferentemente, los copolímeros de bloque de OE/OP usados según la invención presentan un peso molecular numérico promedio ≥ 1000 g/mol, de modo particularmente preferente ≥ 2000 g/mol, de modo muy particularmente preferente ≥ 5000 g/mol.

Preferentemente, los copolímeros de bloque de OE/OP usados según la invención presentan un peso molecular numérico promedio ≤ 1.000 g/mol, de modo particularmente preferente ≤ 950 g/mol, de modo muy particularmente preferente ≤ 900 g/mol.

- 15 Es ventajoso en el uso de copolímeros de bloque de OE/OP que la espuma obtenida presente una hidrofobicidad más reducida que con el uso de otros estabilizantes. Con ello puede influirse adecuadamente en el comportamiento de absorción de líquidos. Además, en el uso de copolímeros de bloque de OE/OP se obtienen, al contrario que con otros estabilizantes, espumas no tóxicas.

- 20 Es posible que los copolímeros de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno presenten una estructura según la fórmula general (1):



(1)

encontrándose el valor de n en un intervalo ≥ 2 y ≤ 200 y encontrándose el valor de m en un intervalo ≥ 10 y ≤ 60 .

- 25 De modo particularmente preferente los copolímeros de bloque de OE/OP son del tipo mencionado anteriormente, poseyendo éstos un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) ≥ 4 , de modo particularmente preferente ≥ 8 y de modo muy particularmente preferente ≥ 14 . El valor de HLB se calcula usando la fórmula $\text{HLB} = 20 \cdot \text{Mh}/\text{M}$, siendo Mh la masa molar numérica promedio de la proporción hidrófila de la molécula formada a partir de óxido de etileno y M la masa molar numérica promedio de la molécula completa (Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949). No obstante, el valor de HLB es ≤ 19 , preferentemente ≤ 18 .

- 30 En una forma de realización del procedimiento según la invención se puede obtener la dispersión de poliuretano (I) acuosa hidrofílica aniónicamente

A) proporcionando prepolímeros isocianatofuncionales que se pueden obtener a partir de una mezcla de reacción que comprende

A1) poliisocianatos orgánicos y

- 35 A2) polioles poliméricos con pesos moleculares numéricos promedio de ≥ 400 g/mol a ≤ 8000 g/mol y funcionalidades OH de $\geq 1,5$ a ≤ 6

y a continuación

B) haciendo reaccionar total o parcialmente los grupos NCO libres del prepolímero con

B1) agentes de hidrofílica aminofuncionales aniónicos o potencialmente aniónicos

- 40 con alargamiento de la cadena y dispersándose los prepolímeros en agua antes, durante o después de la etapa B), transformándose además grupos potencialmente iónicos presentes en la mezcla de reacción mediante reacción parcial o total con un agente de neutralización en la forma iónica.

Las dispersiones de poliuretano (I) acuosas aniónicas preferentes tienen un grado reducido de grupos hidrófilos aniónicos, preferentemente de $\geq 0,1$ a ≤ 15 miliequivalentes por 100 g de resina sólida.

Para lograr una buena estabilidad de sedimentación, el tamaño de partícula numérico promedio de las dispersiones de poliuretano especiales es preferentemente ≤ 750 nm, de modo particularmente preferente ≤ 500 nm, determinado mediante espectroscopia de correlación de láser.

- 5 La relación de grupos NCO de los compuestos del componente A1) con respecto a los grupos reactivos frente a NCO tales como grupos amino, hidroxilo o triol de los compuestos de los componentes A2) a A4) es en la preparación de prepolímeros NCO-funcionales $\geq 1,05$ a $\leq 3,5$, preferentemente $\geq 1,2$ a $\leq 3,0$, de modo particularmente preferente $\geq 1,3$ a $\leq 2,5$.

- 10 Los compuestos aminofuncionales de la etapa B) se usan en una cantidad tal que la relación de equivalentes de grupos amino reactivos frente a isocianatos de estos compuestos con respecto a los grupos isocianato libres del prepolímero sea ≥ 40 % a ≤ 150 %, preferentemente de entre ≥ 50 % y ≤ 125 %, de modo particularmente preferente de entre ≥ 60 % y ≤ 120 %.

Poliisocianatos adecuados del componente A1) son poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad NCO ≥ 2 .

- 15 Ejemplos de dichos poliisocianatos adecuados son 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas con contenidos isoméricos discrecionales, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI), así como 2,6-diisocianatohexanoato de alquilo (lisinadiisocianato) con grupos alquilo
20 C_1 a C_8 .

Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente también pueden usarse parcialmente diisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona, así como poliisocianatos no modificados con más de 2 grupos NCO por molécula tales como, por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato) o trifenilmetano- 4,4',4"-trisisocianato.

- 25 Preferentemente se trata de poliisocianatos o de mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente con grupos unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente y una funcionalidad NCO promedio de la mezcla de ≥ 2 a ≤ 4 , preferentemente ≥ 2 a $\leq 2,6$ y de modo particularmente preferente ≥ 2 a $\leq 2,4$.

De modo particularmente preferente se usan en A1) 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los bis (4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y sus mezclas.

- 30 En A2) se usan polioles poliméricos con un peso molecular numérico promedio M_n de ≥ 400 g/mol a ≤ 8000 g/mol, preferentemente de ≥ 400 g/mol a ≤ 6000 g/mol y de modo particularmente preferente de ≥ 600 g/mol a ≥ 3000 g/mol. Éstos presentan, preferentemente, una funcionalidad OH de $\geq 1,5$ a ≤ 6 , de modo particularmente preferente de $\geq 1,8$ a ≤ 3 , de modo muy particularmente preferente de $\geq 1,9$ a $\leq 2,1$.

- 35 Dichos polioles poliméricos son, por ejemplo, poliesterpolioles, poliacrilatopolioles, poliuretanopolioles, policarbonatopolioles, polieterpolioles, poliesterpoliacrilatopolioles, poliuretanopoliacrilatopolioles, poliuretanopoliesterpolioles, poliuretanopolieterpolioles, poliuretanopolicarbonatopolioles y poliesterpolicarbonatopolioles. Éstos puede usarse en A2) solos o en mezclas discrecionales entre sí.

- 40 Dichos poliesterpolioles son policondensados de di- y dado el caso tri- y tetraoles y ácidos di- y dado el caso tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En vez de ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos de los ácidos policarboxílicos correspondientes o los ésteres de los ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

- 45 Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol o éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, siendo preferentes hexanodiol(1,6) e isómeros, butanodiol(1,4), neopentilglicol y éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico. Además, también pueden usarse 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 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 se pueden usar también los anhídridos correspondientes.

Siempre que la funcionalidad promedio de los polioles que se van a esterificar sea ≥ 2 , pueden usarse adicionalmente también ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Son ácidos preferentes los ácidos alifáticos o aromáticos del tipo mencionado anteriormente. A este respecto, son particularmente preferentes el ácido adípico, el ácido isoftálico y el ácido trimelítico.

- 5 Los ácidos hidrocarboxílicos que también pueden usarse como reactantes en la preparación de un poliesterpoliol con grupos hidroxilo terminales son, por ejemplo, ácido hidroxicapróico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico o ácido hidroxiesteárico y similares. Son lactonas adecuadas la caprolactona, la butirolactona y homólogos. Es preferente la caprolactona.

- 10 También pueden usarse en A2) policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, preferentemente policarbonatodíoles con pesos moleculares numéricos promedio M_n de ≥ 400 g/mol a ≤ 8000 g/mol, preferentemente ≥ 600 g/mol 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 polioles, preferentemente díoles.

Ejemplos de díoles de este tipo son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A o díoles modificados como lactona del tipo mencionado anteriormente.

- 15 Preferentemente, el policarbonatodiol contiene ≥ 40 % en peso a ≤ 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Dichos derivados de hexanodiol están basados en hexanodiol y presentan además de grupos OH terminales también grupos éster o éter. Dichos derivados se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de hexanodiol con caprolactona en exceso o mediante la eterificación de hexanodiol consigo mismo dando di- o trihexilenglicol.

- 20 En vez de policarbonatodíoles puros, o adicionalmente a los mismos, también pueden usarse en A2) polieterpolicarbonatodíoles.

Los policarbonatos que presentan grupos hidroxilo se construyen preferentemente lineales.

También pueden usarse en A2) polieterpolioles.

- 25 Por ejemplo, son adecuados politetrametilenglicolpoliéteres que pueden obtenerse mediante la polimerización de tetrahidrofurano mediante la apertura catiónica del anillo.

También son polieterpolioles adecuados los productos de adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o epíclorhidrina a moléculas iniciadoras di- o polifuncionales. Los polieterpolioles que están basados en la adición al menos parcial de óxido de etileno a moléculas iniciadoras di- o polifuncionales también pueden usarse como componente A4) (agente de hidrofiliación no iónico).

- 30 Como moléculas iniciadoras adecuadas pueden usarse, por ejemplo, agua, butildiglicol, glicerina, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, sorbitol, etilendiamina, trietanolamina o 1,4-butanodiol. Moléculas iniciadoras preferentes son agua, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol y butildiglicol.

- 35 Formas de realización particularmente preferentes de las dispersiones de poliuretano (I) contienen como componentes A2) una mezcla de policarbonatopolioles y politetrametilenglicolpolioles, siendo en esta mezcla la proporción de policarbonatopolioles en la mezcla ≥ 20 % en peso a ≤ 80 % en peso y la proporción de politetrametilenglicolpolioles ≥ 20 % en peso a ≤ 80 % en peso. Es preferente una proporción de ≥ 30 % en peso a ≤ 75 % en peso de politetrametilenglicolpolioles y una proporción de ≥ 25 % en peso a ≤ 70 % en peso de policarbonatopolioles. Es particularmente preferente una proporción de ≥ 35 % en peso a ≤ 70 % en peso de politetrametilenglicolpolioles y una proporción de ≥ 30 % en peso a ≤ 65 % en peso de policarbonatopolioles, en cada caso con la condición de que la suma del porcentaje en peso de los policarbonatopolioles y los politetrametilenglicolpolioles sea ≤ 100 % y que la proporción de la suma de los policarbonatopolioles y los politetrametilenglicolpolieterpolioles en el componente A2) sea ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 60 % en peso y de modo particularmente preferente ≥ 70 % en peso.

- 45 Por agentes de hidrofiliación reactivos frente a isocianatos, aniónicos o potencialmente aniónicos, del componente B1) se entiende todos los compuestos que presenten al menos un grupo reactivo frente a isocianatos tal como un grupo amino, hidroxilo o tiol, así como al menos una funcionalidad tal como, por ejemplo, $-\text{COO}^-\text{M}^+$, $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{OP}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ siendo M^+ , por ejemplo, un catión metálico, H^+ , NH_4^+ , NHR_3^+ , pudiendo ser R en cada caso un resto alquilo C_1 - C_{12} , un resto cicloalquilo C_5 - C_6 y/o un resto hidroxialquilo C_2 - C_4 , que en caso de interacción con medios acuosos se someten a un equilibrio de disociación dependiente del valor del pH y de este modo pueden estar cargados negativamente o ser neutros.

Preferentemente los agentes de hidrofiliación reactivos frente a isocianatos aniónicos o potencialmente aniónicos son agentes de hidrofiliación reactivos frente a isocianatos aminofunciones aniónicos o potencialmente aniónicos.

Compuestos hidrofiliantes aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados son ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, así como ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales.

Ejemplos de dichos agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos son N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o -butil sulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamino-β-etilsulfónico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico y los productos de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1). Además puede usarse ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPS) del documento WO-A 01/88006 como agente de hidrofiliación aniónico o potencialmente aniónico.

Agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos del componente B1) preferentes son los del tipo mencionado anteriormente, que disponen de grupos carboxilato o de ácido carboxílico y/o grupos sulfonato, tales como sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, del ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o de los productos de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1).

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

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la mezcla de reacción comprende en la etapa A), además:

A3) compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de ≥ 62 g/mol a ≤ 399 g/mol

Los compuestos del componente A3) poseen pesos moleculares de ≥ 62 g/mol a ≤ 399 g/mol.

En A3) pueden usarse polioles del intervalo de pesos moleculares mencionado con hasta 20 átomos de carbono tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propandiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, hidroquinonadihidroxietiléter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidratado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina o pentaeritritol, así como mezclas discrecionales de los mismos.

Son también adecuados esterdiol del intervalo de pesos moleculares mencionado tales como el éster α-hidroxibutílico del ácido ε-hidroxi-caproico, éster ω-hidroxihexílico del ácido γ-hidroxibutírico, éster β-hidroxietílico del ácido adipico o éster bis(β-hidroxietílico) del ácido tereftálico.

Además, en A3) también pueden usarse compuestos monofuncionales reactivos frente a isocianato que contengan grupos hidroxilo. Ejemplos de dichos compuestos monofuncionales son etanol, n-butanol, etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonobutiléter, propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonopropiléter, propilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonobutiléter, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol.

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

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la mezcla de reacción comprende en la etapa A), además:

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

Por compuestos hidrofiliantes aniónicos o potencialmente aniónicos del componente B4) se entiende todos los compuestos que presenten al menos un grupo reactivo frente a isocianatos tal como un grupo amino, hidroxilo o tiol, así como al menos una funcionalidad tal como, por ejemplo, $-\text{COO}^-\text{M}^+$, $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{OP}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ siendo M^+ , por ejemplo, un catión metálico, H^+ , NH_4^+ , NHR_3^+ , pudiendo ser R en cada caso un resto alquilo C_1 - C_{12} , un resto cicloalquilo C_5 - C_6 y/o un resto hidroxialquilo C_2 - C_4 , que en caso de interacción con medios acuosos se someten a un equilibrio de disociación dependiente del valor del pH y de este modo pueden estar cargados negativamente o ser neutros. Compuestos hidrofiliantes aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados son ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos y sus sales. Ejemplos de dichos agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos son ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO_3 , tal como se describe en el documento DE-A 2 446 440, páginas 5 - 9, fórmula I-III. Agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos del componente A4) preferentes son los del tipo mencionado anteriormente que disponen de grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato.

Agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos particularmente adecuados son los que contienen grupos carboxilato o ácido carboxílico como grupos iónicos o potencialmente iónicos tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico y ácido hidroxipiválico y/o sus sales.

Compuestos del componente A4) hidrofiliantes no iónicos adecuados son, por ejemplo, polioxilalquiléteres que al menos contienen un grupo hidroxilo o amina, preferentemente al menos un grupo hidroxilo. Ejemplos de los mismos son los poli(óxido de alquilen)polieterpolialcoholes monohidroxifuncionales que presentan en promedio estadístico ≥ 5 a ≤ 70 , preferentemente ≥ 7 a ≤ 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tales como los que pueden

obtenerse por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. Éstos son bien poli(óxido de etileno)éteres puros o poli(óxido de alquileo)éteres mixtos, conteniendo los mismos ≥ 30 % molar, preferentemente ≥ 40 % molar de unidades de óxido de etileno con respecto a todas las unidades de óxido de alquileo.

- 5 Poli(óxido de etileno)éteres del tipo mencionado son poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos monofuncionales que presentan ≥ 40 % molar a ≤ 100 % molar de unidades de óxido de etileno y ≥ 0 % molar a ≤ 60 % molar de unidades de óxido de propileno.

Compuestos hidrofílicos no iónicos del componente A4) preferentes son los del tipo mencionado anteriormente, tratándose de (co)polímeros de bloque que se preparan mediante la adición en forma de bloques de óxidos de alquileo a moléculas adecuadas.

- 10 Las moléculas iniciadoras adecuadas para dichos agentes de hidrofílicación no iónicos son alcoholes monohidroxílicos saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles o hidroxiciclohexanoles isómeros, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfúrico, dietilenglicolmonoalquiléteres tales como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutíler, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isómeros, alcoholes aralíficos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, n-metil- y n-etilciclohexilamina o diciticlohexilamina, así como aminas heterocíclicas secundarias tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Moléculas iniciadoras adecuadas son alcoholes monohidroxílicos saturados del tipo mencionado anteriormente. De modo particularmente preferente se usan como moléculas iniciadoras dietilenglicolmonobutíler o n-butanol.

- 25 Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1-buteno y óxido de propileno, que pueden usarse en secuencias discrecionales o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

Además, en otra forma de realización del procedimiento según la invención se hacen reaccionar total o parcialmente en la etapa B) los grupos NCO libres de los prepolímeros con B2) compuestos aminofuncionales con pesos moleculares de ≥ 32 g/mol a ≤ 400 g/mol

- 30 Como componente B2) pueden usarse di- o poliaminas tales como 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isofofondiamina, mezclas de isómeros de 2,2,4-y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, triaminononano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, a,a',a'-tetrametil- 1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodiciticlohexilmetano y/o dimetiletetilendiamina. También es posible, pero menos preferente, el uso de hidrazina, así como de hidrizadas tales como hidrazida de ácido adípico.

- 35 Además, también pueden usarse como componente B2) compuestos que además de un grupo amino primario presentan también grupos amino secundarios o que además de un grupo amino (primario o secundario) también presentan grupos OH. Ejemplos de ellos son 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.

- 40 También pueden usarse como componente B2) aminas monofuncionales reactivas frente a isocianatos 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 de las mismas sustituidos adecuados, amidaminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias, tales como N,N-dimetilaminopropilamina. Compuestos del componente B2) preferentes son 1,2-etilendiamina, 1,4-diaminobutano e isofofondiamina.

- 50 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la preparación de las dispersiones de poliuretano acuosas hidrofílicas aniónicamente (I), el componente A1) está seleccionado del grupo que comprende 1,6-hexametilendiisocianato, isofofondiisocianato y/o los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros y comprendiendo además el componente A2) una mezcla de policarbonatopolioles y politetrametilenglicopolioles, siendo la proporción de la suma policarbonatopolioles y politetrametilenglicopolioles en el componente A2) ≥ 70 % en peso y ≤ 100 % en peso.

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

Ejemplos de dichos coadyuvantes son espesantes o agentes tixotrópicos, antioxidantes, fotoprotectores, emulsionantes, plastificantes, pigmentos, cargas y/o coadyuvantes de nivelación.

- 55 Como espesantes pueden usarse espesantes comerciales tales como derivados de dextrina, almidón o celulosa tales como éter de celulosa o hidroxietilcelulosa, derivados de polisacáridos tales como goma arábiga o goma guar,

espesantes orgánicos totalmente sintéticos a base de poli(ácidos acrílicos), polivinilpirrolidonas, compuestos (met)acrílicos o poliuretanos (espesante asociativo). así como espesantes inorgánicos tales como bentonita o ácidos silícicos.

- 5 Básicamente, las composiciones según la invención también pueden contener espesantes tales como polisocianatos no bloqueados, resinas de amida- y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de aldehído y de cetona, tales como, por ejemplo, resinas de fenol-formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de ésteres de ácido carbámico, resinas de triazina, resinas de melanina, resinas de cianamida o resinas de anilina.

En un ejemplo de formulación para la preparación de dispersiones de poliuretano se usan los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las cantidades siguientes, sumando las cantidades individuales siempre ≤ 100 % peso:

- 10 ≥ 5 % en peso a ≤ 40 % en peso del componente A1);
 ≥ 55 % en peso a ≤ 90 % en peso del componente A2);
 $\geq 0,5$ % en peso a ≤ 20 % en peso de la suma de los componentes A3) y B2);
 $\geq 0,1$ % en peso a ≤ 25 % en peso de la suma de los componentes A4) y B1), usándose con respecto a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) $\geq 0,1$ % en peso a ≤ 5 % en peso de agente de hidrofiliación aniónico o potencialmente aniónico de A4) y/o

B1).

En otro ejemplo de formulación para la preparación de dispersiones de poliuretano se usan los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las cantidades siguientes, sumando las cantidades individuales siempre ≤ 100 % peso:

- 20 ≥ 5 % en peso a ≤ 35 % en peso del componente A1);
 ≥ 60 % en peso a ≤ 90 % en peso del componente A2);
 $\geq 0,5$ % en peso a ≤ 15 % en peso de la suma de los componentes A3) y B2);
 $\geq 0,1$ % en peso a ≤ 15 % en peso de la suma de los componentes A4) y B1), usándose con respecto a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) $\geq 0,2$ % en peso a ≤ 4 % en peso de agente de hidrofiliación aniónico o potencialmente aniónico de A4) y/o B1).

- 25 En una formulación muy particularmente preferente para la preparación de dispersiones de poliuretano se usan los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las cantidades siguientes, sumando las cantidades individuales siempre ≤ 100 % peso:

- ≥ 10 % en peso a ≤ 30 % en peso del componente A1);
 ≥ 65 % en peso a ≤ 85 % en peso del componente A2);
30 $\geq 0,5$ % en peso a ≤ 14 % en peso de la suma de los componentes A3) y B2);
 $\geq 0,1$ % en peso a $\leq 13,5$ % en peso de la suma de los componentes A4) y B1), usándose con respecto a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) $\geq 0,5$ % en peso a ≤ 3 % en peso de agente de hidrofiliación aniónico o potencialmente aniónico de A4) y/o B1).

- 35 La preparación de dispersiones de poliuretano (I) hidrofiliantes aniónicas puede llevarse a cabo en una etapa o en varias etapas en una reacción homogénea o de varias etapas, parcialmente en fase dispersa. Después de la poliadición realizada total o parcialmente de A1) a A4) se realiza una etapa de dispersión, emulsión o disolución. A continuación se realiza dado el caso otra poliadición o modificación en fase dispersa.

- A este respecto pueden usarse procedimientos tales como, por ejemplo, procedimiento de mezclado de prepolímeros, procedimiento de la acetona o procedimiento de dispersión en material fundido. Es particularmente preferente el procedimiento de la acetona.

- Para la preparación según el procedimiento de la acetona habitualmente se disponen total o parcialmente los componentes A2) a A4) y los componentes de poliisocianato A1) para la preparación de un prepolímero de poliuretano isocianatofuncional y dado el caso se diluyen con disolventes miscibles con agua pero inertes frente a grupos isocianato y se calienta a temperaturas en el intervalo de ≥ 50 °C a ≤ 120 °C. Para acelerar la reacción de adición de isocianatos pueden usarse los catalizadores conocidos en la química de poliuretano.

Disolventes adecuados son los disolventes alifáticos cetofuncionales habituales tales como acetona o 2-butanona, que no sólo se pueden añadir al comienzo de la preparación, sino dado el caso en porciones también más tarde. Son preferentes acetona y 2-butanona.

También pueden usarse adicionalmente otros disolventes tales como xileno, tolueno, ciclohexano, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, disolventes con unidades éter o éster y retirarse total o parcialmente por destilación en el caso de que permanezcan en la dispersión N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona. Sin embargo, preferentemente, aparte de los disolventes alifáticos cetofuncionales habituales, no se usa ningún otro disolvente.

A continuación se dosifican los componentes de A1) a A4) dado el caso no añadidos al comienzo de la reacción.

En la preparación de prepolímeros de poliuretano a partir de A1) a A4) la relación de cantidades de material de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos es, por ejemplo, $\geq 1,05$ a $\leq 3,5$, preferentemente $\geq 1,2$ a $\leq 3,0$ y de modo particularmente preferente $\geq 1,3$ a $\leq 2,5$.

La reacción de los componentes A1) a A4) para dar el prepolímero se realiza parcial o totalmente, pero preferentemente totalmente. De este modo se obtienen prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato sin disolvente o en solución.

En la etapa de neutralización para la transformación parcial o total de grupos potencialmente aniónicos en grupos aniónicos se usan bases tales como aminas terciarias, por ejemplo, trialkilaminas con ≥ 1 a ≤ 12 , preferentemente ≥ 1 a ≤ 6 átomos de carbono, de modo particularmente preferente ≥ 2 a ≤ 3 átomos de carbono en cada resto alquilo o bases de metales alcalinos tales como los hidróxidos correspondientes.

Ejemplos de ellas son trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropilamina, N-metilmorfolina, metildiisopropilamina, etildiisopropilamina y diisopropiletilamina. Los restos alquilo pueden portar también, por ejemplo, grupos hidroxilo, tal como en las dialquilmonoalcanol-, alquildialcanol- y trialcanolaminas. Como agente de neutralización se pueden usar también, dado el caso, bases inorgánicas tales como solución acuosa de amoníaco o hidróxido de sodio o potasio.

Son preferentes amoníaco, trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina, así como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, son particularmente preferentes hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

La cantidad de material de las bases es de entre ≥ 50 % molar y ≤ 125 % molar, preferentemente de entre ≥ 70 % molar y ≤ 100 % molar de la cantidad de sustancia de grupos ácido que se desean neutralizar. La neutralización también puede realizarse simultáneamente a la dispersión, conteniendo ya el agua de dispersión el agente de neutralización.

A continuación, en otra etapa del procedimiento, en caso de que no se haya efectuado o se haya efectuado sólo parcialmente, el prepolímero obtenido se disuelve usando cetonas alifáticas tales como acetona o 2-butanona.

En el alargamiento de cadena de la etapa B) se hacen reaccionar parcial o totalmente componentes NH_2 - y/o NH -funcionales con los grupos isocianato aún presentes del prepolímero. Preferentemente, el alargamiento de cadena se lleva a cabo antes de la dispersión en agua.

Para la terminación de la cadena se usan habitualmente aminas B2) con un grupo reactivo frente a isocianatos tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina, o derivados de las mismas sustituidos adecuados, amidaminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetima de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias tales como N,N-dimetilaminopropilamina.

Si se usan para el alargamiento de cadena parcial o total agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos correspondientes a la definición B1) con grupos NH_2 - o NH -, el alargamiento de cadena del prepolímero se realiza preferentemente antes de la dispersión.

Los componentes amínicos B1) y B2) pueden usarse dado el caso en forma diluida en agua o disolvente en el procedimiento según la invención individualmente o en mezclas, siendo posible básicamente cualquier secuencia de adición.

Si se usan conjuntamente agua o disolventes orgánicos como diluyentes, el contenido de diluyente en el componente usado en B) para el alargamiento de cadena es preferentemente ≥ 70 % en peso a ≤ 95 % en peso.

La dispersión se realiza preferentemente después del alargamiento de cadena. Para ello bien se incorpora el polímero de poliuretano disuelto ya sometido al alargamiento de cadena dado el caso con cizallamiento fuerte tal como, por ejemplo, agitación vigorosa, en el agua de dispersión o bien se agita, por el contrario, el agua de dispersión en la solución de polímero de poliuretano ya sometido al alargamiento de cadena. Preferentemente, el agua se añade al polímero de poliuretano ya sometido al alargamiento de cadena disuelto.

El disolvente aún presente en las dispersiones después de la etapa de dispersión se elimina habitualmente a continuación por destilación. También es posible una eliminación ya durante la dispersión.

El contenido residual de disolvente orgánico en las dispersiones de poliuretano (I) es típicamente $\leq 1,0$ % en peso, preferentemente $\leq 0,5$ % en peso, con respecto a la totalidad de la dispersión.

El valor del pH de las dispersiones de poliuretano (I) según la invención es típicamente $\leq 9,0$, preferentemente $\leq 8,5$, de modo particularmente preferente inferior a $\leq 8,0$ y es de modo particularmente preferente $\geq 6,0$ a $\leq 7,5$.

- 5 El contenido en sólidos de las dispersiones de poliuretano (I) es preferentemente ≥ 40 % en peso a ≤ 70 % en peso, de modo particularmente preferente ≥ 50 % en peso a ≤ 65 % en peso, de modo muy particularmente preferente ≥ 55 % en peso a ≤ 65 % en peso y especialmente ≥ 60 % en peso a ≤ 65 % en peso.

- 10 Se indican a continuación ejemplos de composiciones según la invención, siendo la suma de los datos en % en peso un valor ≤ 100 % en peso. Estas composiciones comprenden, con respecto a la sustancia seca, típicamente ≥ 80 partes en peso a $\leq 99,5$ partes en peso de la dispersión (I), ≥ 0 partes en peso a ≤ 10 partes en peso de espumante, ≥ 0 partes en peso a ≤ 10 partes en peso de reticulante y ≥ 0 partes en peso a ≤ 10 partes en peso de espesante.

- 15 Preferentemente, estas composiciones según la invención comprenden, con respecto a la sustancia seca, típicamente ≥ 85 partes en peso a ≤ 97 partes en peso de la dispersión (I), $\geq 0,5$ partes en peso a ≤ 7 partes en peso de espumante, ≥ 0 partes en peso a ≤ 5 partes en peso de reticulante y ≥ 0 partes en peso a ≤ 5 partes en peso de espesante.

De modo particularmente preferentemente, estas composiciones según la invención comprenden, con respecto a la sustancia seca, típicamente ≥ 89 partes en peso a ≤ 97 partes en peso de la dispersión (I), $\geq 0,5$ partes en peso a ≤ 6 partes en peso de espumante, ≥ 0 partes en peso a ≤ 4 partes en peso de reticulante y ≥ 0 partes en peso a ≤ 4 partes en peso de espesante.

- 20 A continuación se indican ejemplos de composiciones según la invención que comprenden copolímeros de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno como estabilizantes de espuma. Estas composiciones comprenden, con respecto a la sustancia seca, ≥ 80 partes en peso a $\leq 99,9$ partes en peso de la dispersión (I) y $\geq 0,1$ partes en peso a ≤ 20 partes en peso de copolímero de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno. Preferentemente, estas composiciones comprenden, con respecto a la sustancia seca, ≥ 85 partes en peso a $\leq 99,5$ partes en peso de la dispersión (I) y $\geq 0,5$ partes en peso a ≤ 15 partes en peso de copolímero de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno. A este respecto, son particularmente preferentes ≥ 90 partes en peso a ≤ 99 partes en peso de la dispersión (I) y ≥ 1 parte en peso a ≤ 10 partes en peso del copolímero de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno y de modo muy particularmente preferente ≥ 94 partes en peso a ≤ 99 partes en peso de la dispersión (I) y ≥ 1 a ≤ 6 partes en peso del copolímero de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno.

- 30 En el sentido de la presente invención, los datos en "partes en peso" significan una proporción relativa, pero no en el sentido de los datos de % en peso. Además, la suma numérica de las proporciones en peso puede dar valores superiores a 100.

- 35 Además de los componentes mencionados también pueden usarse en las composiciones según la invención otros aglutinantes acuosos. Dichos aglutinantes acuosos pueden estar formados, por ejemplo, por polímeros de poliéster, poliácrlato, poliepóxido de otros poliuretanos. También es posible la combinación con aglutinantes endurecibles por radiación, tal como se describen en el documento EP-A-0 753 531. Además, también pueden usarse otras dispersiones aniónicas o no iónicas tales como dispersiones de poli(acetato de vinilo), polietileno, poliestireno, polibutadieno, poli(cloruro de vinilo), poliácrlato y copolimerizado.

- 40 La espumación en el procedimiento según la invención se realiza mediante agitación mecánica de la composición a altas revoluciones, mediante sacudidas o mediante descompresión de un gas de expansión.

La espumación mecánica puede realizarse con técnicas mecánicas discrecionales de agitación, mezclado y dispersión. Generalmente se alimenta a este respecto aire, pero también puede usarse para ello nitrógeno y otros gases.

- 45 La espuma obtenida se aplica en la espumación o inmediatamente después a un sustrato o se le da una forma y se seca. Como sustratos son adecuados en particular papeles o láminas que posibiliten que el apósito se despegue fácilmente antes de su uso para cubrir una zona herida.

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

- 50 Se observa una velocidad de secado de la espuma satisfactoria ya a 20 °C, de modo que es posible un secado sobre el tejido herido humano o animal. Para un secado y una fijación más rápidos de la espuma, no obstante, se usan preferentemente temperaturas superiores a 30 °C. No obstante, en el secado no deben sobrepasarse temperaturas de 200 °C, preferentemente de 150 °C, de modo particularmente preferente de 130 °C, debido a que de otro modo se puede causar un amarilleo no deseado de la espuma. También es posible un secado de dos o más etapas.

El secado se realiza generalmente usando aparatos de calentamiento y secado conocidos de por sí tales como armarios de secado (por aire), aire caliente o emisores de radiación IR. También es posible el secado llevando el sustrato recubierto sobre superficies calentadas, por ejemplo, rodillos.

5 La aplicación y el secado pueden llevarse a cabo discontinuamente o en continuo, siendo preferente, no obstante, un procedimiento totalmente en continuo.

Las espumas de poliuretano pueden tener antes de su secado típicamente densidades de espuma de ≥ 50 g/litro a ≤ 800 g/litro, preferentemente ≥ 100 g/litro a ≤ 500 g/litro, de modo particularmente preferente ≥ 100 g/litro a ≤ 250 g/litro (masa de todos los aditivos [en g] con respecto al volumen de espuma de un litro).

10 Después de su secado, estas espumas pueden presentar una estructura microporosa, al menos parcialmente de poro abierto con celdas comunicadas entre sí. La densidad de la espuma secada es, a este respecto, inferior a $0,4$ g/cm³, preferentemente inferior a $0,35$ g/cm³, de modo particularmente preferente $\geq 0,01$ g/cm³ a $\leq 0,3$ g/cm³ y de modo muy particularmente preferente $\geq 0,1$ g/cm³ a $\leq 0,3$ g/cm³.

15 Un objeto de la invención es además un artículo conformado que pueda obtenerse mediante un procedimiento según la invención, con una capa de espuma y una zona comprimida, obteniéndose la zona comprimida por medio de la compresión de una capa de espuma y comprendiendo esta capa de espuma, así como la zona de espuma, un material de poliuretano que se obtiene espumando y secando una composición que comprende una dispersión de poliuretano (I) acuosa hidrofílica aniónicamente. El artículo conformado es además, con respecto a la zona de espuma y a la zona comprimida, de una pieza.

20 En una forma de realización del artículo conformado, la zona comprimida presenta una densidad de ≥ 1 g/cm³ a $\leq 1,8$ g/cm³. La densidad también puede ser en una zona de $\geq 1,2$ g/cm³ a $\leq 1,6$ g/cm³ o de $\geq 1,4$ g/cm³ a $\leq 1,5$ g/cm³.

25 En otra forma de realización del artículo conformado la zona comprimida presenta una transparencia tal que la intensidad de la luz visible después de pasar la zona comprimida es ≥ 50 % a ≤ 95 % de la intensidad inicial. Tal como se ha indicado, se puede llevar a cabo con ello un control óptico de la región cubierta. También es posible que la intensidad sea ≥ 60 % a ≤ 90 % o ≥ 70 % a ≤ 80 % de la intensidad inicial. La luz visible se define a este respecto como luz con una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. Para determinar la transparencia puede recurrirse, por ejemplo, a luz blanca.

30 Un objeto de la invención es también el uso de un artículo conformado según la presente invención como artículo deportivo, artículo textil, artículo cosmético o apósito. Es preferente el uso como apósito. Ventajosamente, el apósito puede estar conformado de forma que se pueda disponer sobre una parte del cuerpo. Un ejemplo de una parte del cuerpo es el talón, la frente, la barbilla, el cuello, la zona de la cresta ilíaca o el trasero. La parte del cuerpo también puede ser, por ejemplo, una articulación. Dependiendo de su tamaño, el apósito se adapta a la parte corporal que se desea cubrir tal como el talón o una articulación, es decir, por ejemplo, una articulación de un dedo, una articulación del codo, una articulación de la rodilla o una articulación del pie.

La presente invención se explicará adicionalmente mediante los ejemplos siguientes. Muestran:

35 FIG. 1, FIG. 3, FIG. 5 y FIG. 7, en cada caso, una vista en perspectiva de un artículo conformado fabricado según la invención

FIG. 2, FIG. 4, FIG. 6 y FIG. 8, en cada caso, una vista en sección transversal de un artículo conformado fabricado según la invención

40 Las FIG. 1, FIG. 3, FIG. 5 y FIG. 7 muestran, en cada caso, una vista en perspectiva de un artículo conformado fabricado según la invención. La zona de espuma 10 se encuentra en la FIG. 1 en el centro del artículo. Alrededor de la zona de espuma se encuentra la zona comprimida 20. En las FIG. 3 y FIG. 5 la zona comprimida 20 se encuentra en cada caso en el centro del artículo y la zona de espuma 10 se encuentra alrededor de la zona comprimida. La zona de espuma 10 o la zona comprimida 20 se pueden encontrar en la FIG. 1, FIG. 3 o FIG. 5 también en el artículo de forma no centrada. La zona de espuma 10 en la FIG. 7 se encuentra en la parte izquierda del artículo, la zona comprimida 20 en la parte derecha, siendo estas partes intercambiables discrecionalmente. El artículo se fabrica comprimiendo y calentando una pieza de espuma que se va a usar según la invención con las dimensiones del artículo preparado en un molde. La parte inferior del molde es plano y no presenta entalladuras o elevaciones. La parte superior del molde es también plana, pero presenta en la posición deseada, por ejemplo, en el centro, una entalladura o elevación por ejemplo circular o rectangular. Si la pieza de espuma se dispone ahora entre ambas y se comprime, la entalladura o elevación provoca que la zona de espuma 10 se mantenga en la forma deseada, mientras que la zona colindante se conforma dando la zona comprimida 20. También puede ser la parte superior del molde plana y la parte inferior del molde presentar las formas mencionadas anteriormente.

55 Las FIG. 2, FIG. 4, FIG. 6 y FIG. 8 muestran, en cada caso, una vista en sección transversal de un artículo conformado fabricado según la invención. En FIG. 2 se trata, a este respecto, del mismo artículo que en la FIG. 1, en la FIG. 4 se trata del mismo artículo que en la FIG. 3, en la FIG. 6 del mismo artículo que en la FIG. 5 y en la FIG. 8 del mismo artículo que en la FIG. 7. Se aprecia como mediante la entalladura o elevación de la parte superior del

molde la zona de espuma 10 se mantiene como espuma, mientras que la zona colindante 20 se ha comprimido. La parte inferior del artículo no presenta ningún hueco, sino solamente zonas comprimidas 20 o zonas de espumas 10.

5 Las zonas de espuma 10 o las zonas comprimidas 20 pueden presentar no sólo tal como se ha representado la forma de un cubo o de una semiesfera, sino que pueden poseer formas discrecionales tales como, por ejemplo, cilindro circular, cilindro general, prismas, tetraedro, toro, cono, cono truncado o pirámide. Además, también es posible fabricar un artículo con varias zonas de espuma 10 y/o zonas comprimidas 20, pudiendo presentar también las zonas de espuma 10 o las zonas comprimidas 20 distintas geometrías.

10 En una forma de realización del artículo moldeado según la FIG 1, la zona comprimida 20 presenta una superficie con respecto a la superficie total del artículo de $\geq 10\%$ a $\leq 99\%$. La superficie posee preferentemente una proporción de $\geq 20\%$ a $\leq 80\%$ o de $\geq 30\%$ a $\leq 60\%$.

En una forma de realización del artículo moldeado según la FIG 3 o FIG. 5, la zona comprimida 20 presenta una superficie con respecto a la superficie total del artículo de $\geq 0,01\%$ a $\leq 20\%$. La superficie posee preferentemente una proporción de $\geq 0,1\%$ a $\leq 15\%$ o de $\geq 0,5\%$ a $\leq 10\%$.

15 En una forma de realización del artículo según la invención la zona comprimida presenta un espesor de capa de $\geq 0,1\text{ mm}$ a $\leq 20\text{ mm}$. El espesor de capa puede encontrarse también en un intervalo de $\geq 0,1\text{ mm}$ a $\leq 10\text{ mm}$ o de $\geq 0,1\text{ mm}$ a $\leq 5\text{ mm}$.

En una forma de realización del artículo según la invención la zona de espuma 10 presenta un espesor de capa de $\geq 1\text{ mm}$ a $\leq 30\text{ mm}$. El espesor de capa puede encontrarse también en un intervalo de $\geq 2\text{ mm}$ a $\leq 20\text{ mm}$ o de $\geq 3\text{ mm}$ a $\leq 10\text{ mm}$.

20 Ejemplo de realización

Una espuma de poliuretano que puede obtenerse tal como se ha descrito anteriormente con un peso específico de 180 kg/m^3 , correspondiente a $0,18\text{ g/cm}^3$, y un espesor de $3,2\text{ mm}$ se conformó a una temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de $100\text{ }10^5\text{ Pa}$ durante un periodo de entre 60 y 80 segundos a un espesor de $0,4\text{ mm}$, es decir, el $12,5\%$ del espesor inicial. Se obtiene una película compacta.

25

REIVINDICACIONES

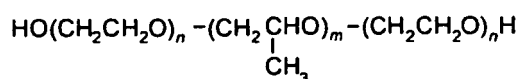
1. Procedimiento para la fabricación de artículos conformados,

actuando sobre una capa de espuma en una primera zona una presión de ≥ 0 Pa a $\leq 150 \cdot 10^5$ Pa a una temperatura de ≥ 0 °C a ≤ 200 °C y durante la acción de la presión la capa de espuma se comprime en la primera zona a $> 12,5$ % a ≤ 100 % de su volumen inicial; actuando sobre una capa de espuma en una segunda zona una presión de $\geq 50 \cdot 10^5$ Pa a $\leq 150 \cdot 10^5$ Pa a una temperatura de ≥ 100 °C a ≤ 200 °C y durante la acción de la presión la capa de espuma se comprime en la segunda zona a > 0 % a $\leq 12,5$ de su volumen inicial; y comprendiendo la capa de espuma en la primera zona y la segunda zona una espuma de poliuretano que se obtiene espumando y secando una composición que comprende una dispersión de poliuretano (I) acuosa hidrofilizada aniómicamente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, realizándose el conformado de la segunda zona durante un periodo ≥ 45 segundos y ≤ 90 segundos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo la composición de la que se obtiene la espuma de poliuretano de la capa de espuma, además, aditivos, que están seleccionados del grupo que comprende amidas de ácidos grasos, sulfosuccinamidas, sulfonatos de hidrocarburos, sulfatos de hidrocarburos, sales de ácidos grasos, alquilpoliglucósidos y/o copolímeros de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, presentando los copolímeros de bloque de óxido de etileno / óxido de propileno una estructura según la fórmula general (1):



(1)

encontrándose el valor de n en un intervalo de ≥ 2 a ≤ 200 y encontrándose el valor de m en un intervalo de ≥ 10 a ≤ 60 .

5. Procedimiento según la reivindicación 1, obteniéndose la dispersión de poliuretano (I) acuosa hidrófilizada aniómicamente

A) proporcionando prepolímeros isocianatofuncionales que se pueden obtener a partir de una mezcla de reacción que comprende

A1) poliisocianatos orgánicos y

A2) polioles poliméricos con pesos moleculares numéricos promedio de ≥ 400 g/mol a ≤ 8000 g/mol y funcionalidades OH de $\geq 1,5$ a ≤ 6

y a continuación

B) haciendo reaccionar total o parcialmente los grupos NCO libres de los prepolímeros con

B1) agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos reactivos frente a isocianatos

con alargamiento de la cadena y dispersándose los prepolímeros en agua antes, durante o después de la etapa B), transformándose además grupos potencialmente iónicos presentes en la mezcla de reacción mediante reacción parcial o total con un agente de neutralización en la forma iónica.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, comprendiendo además la mezcla de reacción en la etapa A):

A3) compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de ≥ 62 g/mol a ≤ 399 g/mol

7. Procedimiento según la reivindicación 5, comprendiendo además la mezcla de reacción en la etapa A):

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

8. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que en la etapa B) se hacen reaccionar total o parcialmente los grupos NCO libres de los prepolímeros con B2) compuestos aminofuncionales con pesos moleculares de ≥ 32 g/mol a ≤ 400 g/mol

- 5 **9.** Procedimiento según la reivindicación 5, estando seleccionando el componente A1) en la preparación de las dispersiones de poliuretano (I) acuosas hidrofilizadas aniónicamente del grupo que comprende 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y/o los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y comprendiendo además el componente A2) una mezcla de policarbonatopolioles y politetrametilenglicopolioles, siendo la proporción de la suma de policarbonatopolioles y politetrametilenglicopolieterepolioles en el componente A2) ≥ 70 % en peso a ≤ 100 % en peso.
- 10 **10.** Artículo conformado que puede obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 1, con una zona de espuma (10) y una zona comprimida (20), obteniéndose la zona comprimida (20) por medio de la compresión de una capa de espuma y comprendiendo esta capa de espuma, así como la zona de espuma (10), un material de poliuretano que se obtiene espumando y secando una composición que comprende una dispersión de poliuretano (I) acuosa hidrofelizada aniónicamente.
- 11.** Artículo conformado según la reivindicación 10, presentando la zona comprimida (20) un espesor de ≥ 1 g/cm³ a $\leq 1,8$ g/cm³.
- 15 **12.** Artículo conformado según la reivindicación 10, presentando la zona comprimida (20) una transparencia tal que la intensidad de la luz visible después de pasar la zona comprimida (20) es ≥ 50 % a ≤ 95 % de la intensidad inicial.
- 13.** Uso de un artículo conformado según la reivindicación 10 como artículo deportivo, artículo textil, artículo cosmético o apósito.

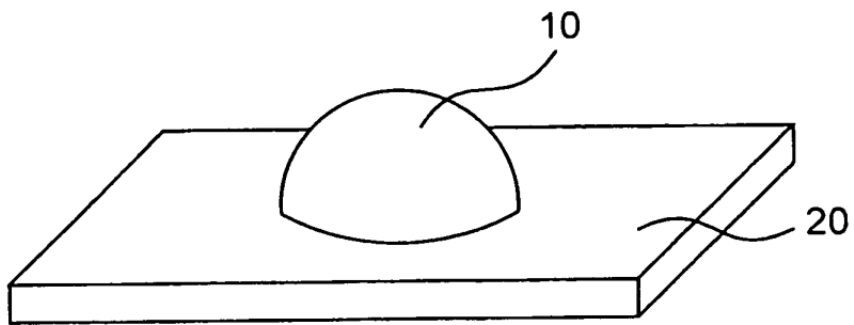


FIG. 1

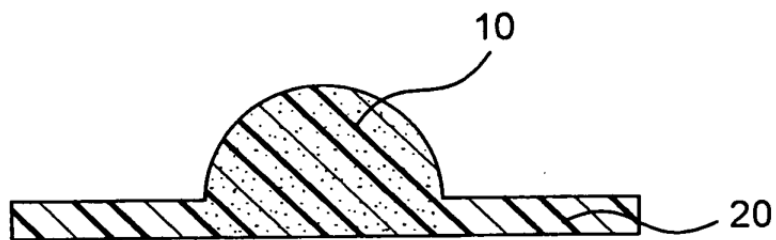


FIG. 2

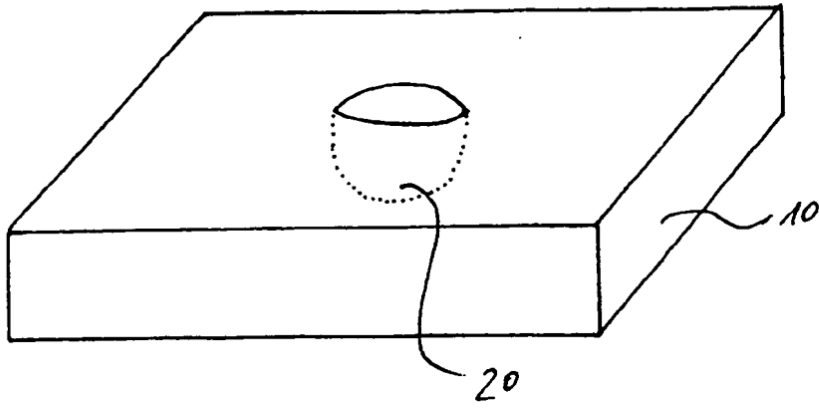


FIG. 3

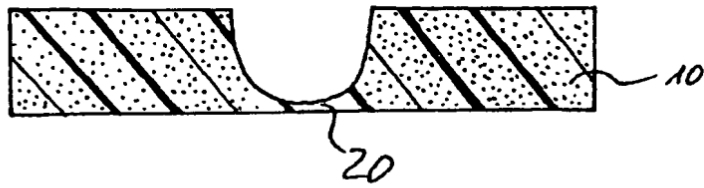


FIG. 4

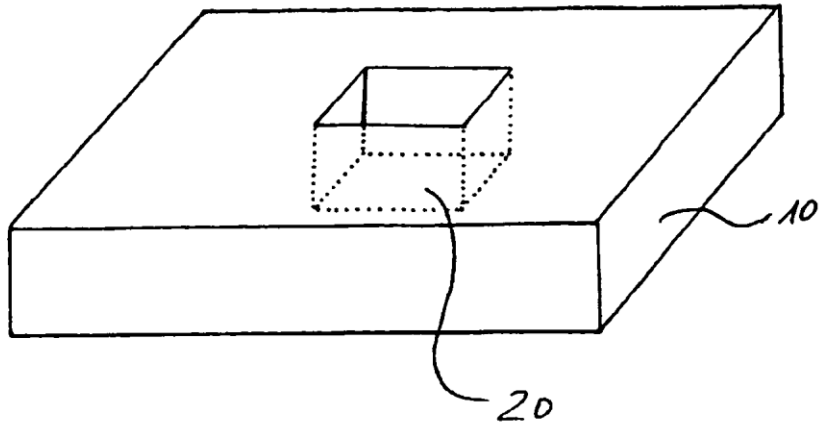


FIG. 5

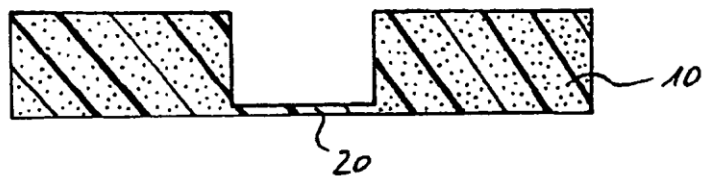


FIG. 6

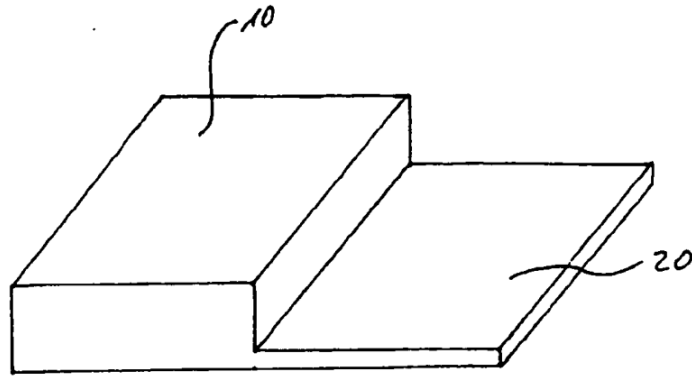


FIG. 7

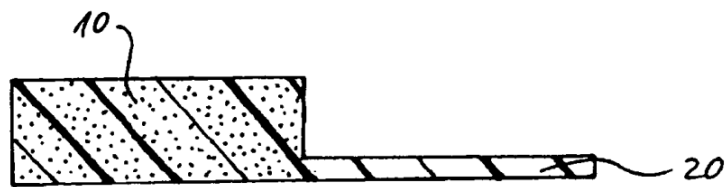


FIG. 8