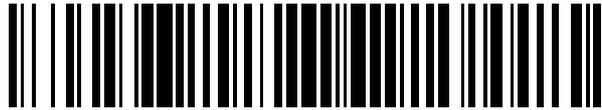


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 778**

51 Int. Cl.:

A61L 31/10 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
A61L 29/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2010 E 10750072 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2478026**

54 Título: **Poliuretanoúreas hidrófilas basadas en ciclohexanodimetanol**

30 Prioridad:

17.09.2009 EP 09011851

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.02.2014

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen , DE**

72 Inventor/es:

**KÖCHER, JÜRGEN y
WAMPRECHT, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 444 778 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

Poliuretanoideas hidrófilas basadas en ciclohexanodimetanol

La presente invención se refiere a poliuretanoideas novedosas que pueden usarse para la fabricación de revestimientos hidrófilos sobre los más diversos sustratos.

5 En particular en el campo médico son importantes los revestimientos hidrófilos de superficies de aparatos médico-técnicos, dado que su uso puede mejorarse mucho debido a ello. La colocación y el desplazamiento de catéteres urinarios o vasculares se vuelve más fácil debido a que las superficies hidrófilas en contacto con sangre u orina adsorben una película de agua. Mediante esto se reduce el rozamiento de la superficie de catéter con respecto a las paredes vasculares, de modo que puede colocarse y moverse más fácilmente el catéter. También puede realizarse un riego directo de los aparatos antes de la intervención para reducir el rozamiento mediante la formación de una película de agua homogénea. Los pacientes afectados tienen menos dolores y el riesgo de lesiones de las paredes vasculares se reduce debido a ello. Además existe con el uso de catéteres siempre el riesgo de que se formen coágulos de sangre. En este contexto, generalmente los revestimientos hidrófilos se consideran útiles para revestimientos antitrombogénicos.

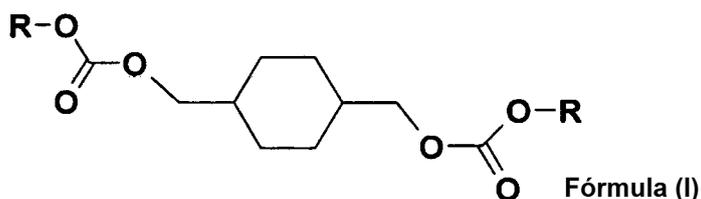
15 Los revestimientos hidrófilos para aparatos médicos deben presentar una alta capacidad de carga mecánica. Esto es necesario en particular, dado que con su uso actúan en parte fuerzas mecánicas considerables. Esto se aplica por ejemplo para catéteres y endoprótesis vasculares cuando se introducen en vasos sanguíneos. Una caída del revestimiento puede evitarse a este respecto ya bajo puntos de vista fisiológicos de manera incondicionada. Adicionalmente debe ser el revestimiento sin embargo también suficientemente flexible para permitir por ejemplo la compresión de una endoprótesis vascular o catéter.

20 El documento US 5.589.563 da a conocer revestimientos con grupos terminales de superficie modificada que pueden usarse también para el revestimiento de aparatos médicos. Sin embargo estos revestimientos no presentan aún propiedades físicas satisfactorias. Así por un lado su hidrofilia no es suficientemente alta. Finalmente, los revestimientos están configurados generalmente de manera no suficientemente estables, es decir su capacidad de carga mecánica es demasiado baja.

Por la solicitud europea n.º 08153055.2 se conocen revestimientos hidrófilos de poliuretanoideas que se basan en una combinación especial de policarbonatopoliolios como componentes estructurales y copolímeros de óxido de etileno y propileno como grupos terminales. Tampoco estos revestimientos satisfacen aún en sus propiedades mecánicas todos los requerimientos.

30 Por tanto era objetivo de la invención facilitar una sustancia básica de revestimiento que pudiera usarse para la fabricación de revestimientos hidrófilos, que puedan cargarse mucho mecánicamente en particular sobre aparatos médicos tales como endoprótesis vasculares o catéteres.

Este objetivo se consigue mediante una poliuretanoidea que esté terminada con al menos una unidad copolimérica de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) y que presente al menos una unidad estructural de fórmula (I)



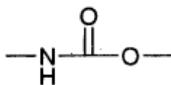
35

que está enlazada a través de al menos un enlace R con la cadena polimérica.

Los revestimientos obtenidos con ayuda de la poliuretanoidea de acuerdo con la invención se caracterizan por una alta hidrofilia y una capacidad de carga mecánica alta.

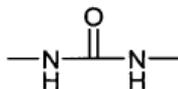
Las poliuretanoideas en el sentido de la presente invención son compuestos poliméricos que presentan

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



y

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



Las poliuretanoareas de acuerdo con la invención no presentan preferentemente ninguna modificación iónica o ionógena. Por esto se entiende en el contexto de la presente invención que éstas no presentan esencialmente ningún grupo iónico, tal como en particular grupos sulfonato, carboxilato, fosfato y fosfonato.

Por la expresión “esencialmente ningún grupo iónico” se entiende en el contexto de la presente invención que el revestimiento resultante de la poliuretanoarea presenta grupos iónicos con una proporción de generalmente como máximo el 2,50 % en peso, en particular como máximo el 2,00 % en peso, preferentemente como máximo el 1,50 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 1,00 % en peso, especialmente como máximo el 0,50 % en peso, aún más especialmente ningún grupo iónico. Con ello se prefiere en particular que la poliuretanoarea no presente grupos iónicos, dado que la alta concentración de iones en solución orgánica conduce a que el polímero ya no sea lo suficientemente soluble y por consiguiente no puedan obtenerse soluciones estables. En caso de que la poliuretanoarea presente grupos iónicos, se trata preferentemente de carboxilatos y sulfonatos.

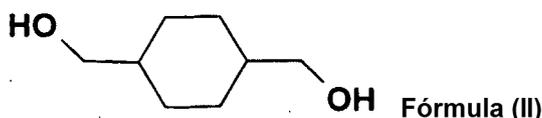
Las poliuretanoareas son preferentemente moléculas esencialmente lineales, sin embargo pueden estar también ramificadas, lo que sin embargo es menos preferente. Por moléculas esencialmente lineales se entiende en el contexto de la presente invención sistemas enlazados de manera sencilla, presentando el componente policarbonatopoliol subyacente preferentemente una funcionalidad hidroxilo promedio de preferentemente 1,7 a 2,3, de manera especialmente preferente de 1,8 a 2,2, de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 2,1.

El peso molecular numérico medio de las poliuretanoareas asciende a preferentemente de 1000 g/mol a 200000 g/mol, de manera especialmente preferente de 3000 g/mol a 100000 g/mol. A este respecto se mide el peso molecular numérico medio frente a poliestireno como patrón en dimetilacetamida a 30 °C.

Las poliuretanoareas pueden prepararse mediante reacción de componentes estructurales que comprenden al menos un componente policarbonatopoliol a), al menos un componente poliisocianato b), al menos un componente polioxialquilenéter c), al menos un componente diamina y/o aminoalcohol d) y dado el caso otro componente polioliol e).

Por tanto un procedimiento para la preparación de las poliuretanoareas de acuerdo con la invención es igualmente un objetivo de la invención, en el que se hacen reaccionar entre sí un componente policarbonatopoliol a), al menos un componente poliisocianato b), al menos un componente polioxialquilenéter c), al menos un componente diamina y/o aminoalcohol d) y dado el caso otro componente polioliol.

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



Para la preparación se hacen reaccionar en un reactor a presión a temperatura elevada 1,4-ciclohexanodimetanol con carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno. Se prefiere la reacción con carbonato de dimetilo. En caso de uso de carbonato de dimetilo se elimina el producto de disociación metanol en mezcla con carbonato de dimetilo sobrante por destilación.

La preparación de los policarbonatopoliolos por medio de carbonato de dimetilo se realiza a temperaturas de hasta 240 °C, preferentemente hasta 220 °C y de manera especialmente preferente hasta 200 °C. Puede trabajarse tanto sin presión, como con una presión de hasta 1500 kPa, preferentemente hasta 1000 kPa y de manera especialmente preferente hasta 500 kPa. Adicionalmente se realiza la preparación de los policarbonatos en algunas etapas parciales (deshidratación, destilación) también con un vacío de < 50 kPa, preferentemente < 10 kPa y de manera especialmente preferente < 2 kPa.

Los policarbonatopoliolos a1) a base de dioles de fórmula (II) tienen peso molecular determinado mediante el índice de OH de preferentemente 200 g/ml a 10000 g/mol, de manera especialmente preferente 300 g/mol y 8000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 400 g/mol a 6000 g/mol.

Preferentemente, el componente a) es una mezcla de policarbonatopoliolios a1) mencionados anteriormente a base de dioles de fórmula (II) y otros policarbonatopoliolios a2).

Tales otros policarbonatopoliolios a2) tienen preferentemente funcionalidades hidroxilo promedio de 1,7 a 2,3, de manera especialmente preferente de 1,8 a 2,2, de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 2,1.

- 5 Además, los policarbonatopoliolios a2) presentan pesos moleculares determinados mediante el índice de OH de preferentemente 400 g/mol a 6000 g/mol, de manera especialmente preferente de 500 g/mol a 5000 g/mol, en particular de 600 g/mol a 3000 g/mol, que pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de derivados de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con poliolios, preferentemente dioles. Como dioles de este tipo se tienen en cuenta por ejemplo etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, di-, tri- o tetraetilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A sin embargo también dioles modificados con lactona.

- 15 Los policarbonatopoliolios a2) contienen preferentemente del 40 % al 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, preferentemente aquéllos que presentan además de grupos OH terminales grupos éteres o ésteres, por ejemplo productos que se obtuvieron mediante reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferentemente de 1 a 2 mol de caprolactona o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para obtener di- o trihexilenglicol, como componentes estructurales. También pueden usarse poliéter-policarbonatodiolios. Los hidroxilpolicarbonatos deberían ser esencialmente lineales. Sin embargo pueden estar ligeramente ramificados dado el caso mediante la introducción de componentes polifuncionales, en particular poliolios de bajo peso molecular. Para esto son adecuados por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, trimetilolpropano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglucósido o 1,3,4,6-dianhidrohexitol. Se prefieren aquellos policarbonatos a2) a base de hexanodiol-1,6, así como co-dioles de acción modificante tales como por ejemplo butanodiol-1,4 o también de ϵ -caprolactona. Otros policarbonatodiolios preferentes a2) son aquéllos a base de mezclas de hexanodiol-1,6 y butanodiol-1,4.

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

En el caso de mezclas de los componentes a1) y a2) asciende la proporción de a1) en la mezcla preferentemente a al menos el 5 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 10 % en moles, con respecto a la cantidad en moles total de policarbonato.

- 30 Las poliuretanoideas presentan además unidades que tienen su origen en al menos un poliisocianato como componente estructural b).

- 35 Como poliisocianatos b) pueden usarse todos los isocianatos aromáticos, aralifáticos; alifáticos y cicloalifáticos conocidos por el experto de una funcionalidad NCO promedio ≥ 1 , preferentemente ≥ 2 de manera individual o en mezclas discrecionales entre sí, siendo irrelevante si éstos se prepararon según procedimientos con fosgeno o libres de fosgeno. Pueden presentar también estructuras de iminooxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida. Los poliisocianatos pueden usarse de manera individual o en mezclas discrecionales entre sí.

- 40 Preferentemente se usan isocianatos de la serie de los representantes alifáticos o cicloalifáticos, presentando éstos una estructura base de carbono (sin los grupos NCO contenidos) de 3 a 30, preferentemente de 4 a 20 átomos de carbono.

- 45 Los compuestos especialmente preferentes del componente b) corresponden al tipo mencionado anteriormente con grupos NCO unidos de manera alifática y/o cicloalifática tales como por ejemplo bis-(isocianatoalquil)éteres, bis- y tris-(isocianatoalquil)benzoles, -toluoles, así como -xiloles, diisocianatos de propano, diisocianatos de butano, diisocianatos de pentano, diisocianatos de hexano (por ejemplo diisocianato de hexametileno, HDI), diisocianatos de heptano, diisocianatos de octano, diisocianatos de nonano (por ejemplo trimetil-HDI (TMDI) por regla general como mezcla de los isómeros 2,4,4 y 2,2,4), triisocianatos de nonano (por ejemplo diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano), diisocianatos de decano, triisocianatos de decano, diisocianatos de undecano, triisocianatos de undecano, diisocianatos de dodecano, triisocianatos de dodecano, 1,3- así como 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexanos (H_6 XDI), isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isofozona, IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI) o bis-(isocianatometil)norbornano (NBDI).

- 55 Los compuestos muy especialmente preferentes del componente b) son diisocianato de hexametileno (HDI), trimetil-HDI (TMDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato (MPDI), diisocianato de isofozona (IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H_6 XDI), bis(isocianatometil)norbornano (NBDI), isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metil-ciclohexilo (IMCI) y/o 4,4'-bis-(isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI) o mezclas de estos isocianatos. Otros ejemplos son derivados de los diisocianatos mencionados anteriormente con estructura uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona con más de dos grupos NCO.

La cantidad de componente b) en la preparación de poliuretanoúreas asciende a preferentemente de 1,0 mol a 3,5 mol, de manera especialmente preferente de 1,0 mol a 3,3 mol, en particular de 1,0 mol a 3,0 mol, respectivamente con respecto a la cantidad de los compuestos del componente a).

5 Las poliuretanoúreas presentan unidades que tienen su origen en un copolímero de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) como componente estructural c). Estas unidades copoliméricas se encuentran como grupos terminales en la poliuretanoúrea y provocan una hidrofiliación especialmente ventajosa.

10 Aquellos compuestos que hidrofilan de manera no iónica c) son por ejemplo poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) monohidroxilados, que presentan en promedio estadístico de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como son accesibles de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38).

15 Ciertas moléculas iniciadoras adecuadas son por ejemplo monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfúrico, monoalquiléteres de dietilenglicol, tales como por ejemplo monobutiléter de dietilenglicol, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol p-metoxibencílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, dis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Ciertas moléculas iniciadoras preferentes son monoalcoholes saturados. De manera especialmente preferente se usa monobutiléter de dietilenglicol como molécula iniciadora.

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

30 En caso de los poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) se trata de poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno, cuyas unidades de óxido de alquileo preferentemente en al menos el 30 % en moles, de manera especialmente preferente en al menos el 40 % en moles están compuestas de unidades de óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferentes son poliéteres de poli(óxido de alquileo) monofuncionales mixtos que presentan al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno con respecto a la proporción total de unidades de óxido de alquileo.

El peso molecular numérico medio del polioxilalquilenéter asciende a preferentemente de 500 g/mol a 5000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1000 g/mol a 4000 g/mol, en particular de 1000 g/mol a 3000 g/mol.

35 La cantidad de componente c) en la preparación de las poliuretanoúreas asciende a preferentemente de 0,01 mol a 0,5 mol, de manera especialmente preferente de 0,02 mol a 0,4 mol, en particular de 0,04 mol a 0,3 mol, respectivamente con respecto a la cantidad de los compuestos del componente a).

Pudo demostrarse que las poliuretanoúreas con grupos terminales que se basan en polioxilalquilenéteres mixtos de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) son adecuadas en particular para generar revestimientos con una alta hidrofilia.

40 Las poliuretanoúreas pueden presentar unidades que tienen su origen en al menos una diamina o un aminoalcohol como componente estructural y sirven como los denominados alargadores de cadena d).

45 Tales alargadores de cadena son por ejemplo di- o poliaminas así como hidrazidas, por ejemplo hidrazina, 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-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4'-diaminodicitlohexilmetano, dimetiletildiamina, hidrazina, hidrazida del ácido adípico, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildicitlohexil-metano y otros (C₁-C₄)-di- y tetraalquildicitlohexilmetanos, por ejemplo 4,4'-diamino-3,5-dietil-3',5'-diisopropildicitlohexilmetano.

50 Como diaminas o aminoalcoholes se tienen en consideración generalmente diaminas o aminoalcoholes de bajo peso molecular que contienen hidrógeno activo con reactividad distinta frente a grupos NCO, tales como compuestos que presentan además del grupo amino primario también grupos amino secundarios o además de un grupo amino (primario o secundario) también grupos OH. Ciertos ejemplos de esto son aminas primarias y secundarias, tales como 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, además aminoalcoholes, tales como N-aminoetilanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina y de manera especialmente preferente dietanolamina.

55

El componente d) de las poliuretanoideas puede usarse en su preparación como alargador de cadena.

La cantidad de componente d) en la preparación de las poliuretanoideas asciende a preferentemente de 0,1 mol a 1,5 mol, de manera especialmente preferente de 0,2 mol a 1,3 mol, en particular de 0,3 mol a 1,2 mol, respectivamente con respecto a la cantidad de los compuestos del componente a).

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

10 Los otros polioles de bajo peso molecular e) usados para la estructura de las poliuretanoideas originan por regla general un refuerzo y/o una ramificación de la cadena polimérica. El peso molecular asciende a preferentemente de 62 g/mol a 500 g/mol, de manera especialmente preferente de 62 g/mol a 400 g/mol, en particular de 62 g/mol a 200 g/mol.

15 Los polioles adecuados pueden contener grupos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Se mencionan en el presente documento por ejemplo los polioles de bajo peso molecular con hasta por ejemplo 20 átomos de carbono por molécula, tal como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dihidroxietiléter de hidroquinona, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), así como trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol y mezclas de estos y dado el caso también otros polioles de bajo peso molecular. Pueden usarse también ésterdioles tales como por ejemplo éster de ácido α -hidroxibutil- ϵ -hidroxicaprónico, éster de ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, éster (β -hidroxietílico) de ácido adipico o éster bis(β -hidroxietílico) de ácido tereftálico.

- 20 La cantidad de componente e) en la preparación de las poliuretanoideas asciende a preferentemente de 0,05 mol a 1,0 mol, de manera especialmente preferente de 0,05 mol a 0,5 mol, en particular de 0,1 mol a 0,5 mol, respectivamente con respecto a la cantidad de los compuestos del componente a).

25 La reacción del componente que contiene isocianato b) con los compuestos con funcionalidad hidroxilo o amino a), c), d) y dado el caso e) se realiza habitualmente manteniendo un ligero exceso de NCO con respecto a los compuestos de hidroxilo o amino reactivos. En el punto final de la reacción mediante obtención de una viscosidad objetivo quedan todavía restos de isocianato activo. Estos restos deben bloquearse en el caso de una polimerización en disolvente, para que no tenga lugar una reacción con grandes cadenas poliméricas. Una reacción de este tipo conduce a la reticulación y formación de gel tridimensional de la mezcla básica. El procesamiento de una solución de poliuretanoidea de este tipo ya no es posible. Habitualmente, las mezclas básicas contienen altas cantidades de alcoholes. Estos alcoholes bloquean los grupos isocianato que quedan aún en el intervalo de varias horas mediante reposo o agitación de la mezcla básica a temperatura ambiente. En el caso de la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano se hidrolizan los grupos isocianato en exceso habitualmente mediante el agua añadida. Sin embargo pueden bloquearse los grupos isocianato en exceso también antes de la adición del agua o antes de la alcoholólisis mediante los alcoholes disolventes también mediante adición dirigida de un componente f).

- 35 Si se bloqueaba en la preparación de las poliuretanoideas en solución orgánica o en dispersión acuosa el contenido residual en isocianato, éstas presentan también monómeros f) como componente estructural que se encuentran respectivamente en los extremos de la cadena y terminan éstas.

40 Estos componentes estructurales se derivan por un lado de compuestos monofuncionales, reactivos con grupos NCO, tales como monoaminas, en particular aminas mono-secundarias o monoalcoholes. Se mencionan en el presente documento por ejemplo etanol, n-butanol, monobutiléter de etilenglicol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina y derivados sustituidos adecuados de los mismos.

- 45 Dado que los componentes f) se usan esencialmente para eliminar el exceso de NCO, la cantidad necesaria depende esencialmente de la cantidad del exceso de NCO y no puede especificarse en general.

50 Preferentemente se prescinde durante la síntesis de estos componentes. El isocianato que aún no ha reaccionado se hace reaccionar en el caso de las soluciones orgánicas de poliuretanoidea, a este respecto, preferentemente mediante los alcoholes de disolventes contenidos en concentraciones muy grandes para obtener uretanos terminales. En el caso de la preparación de una dispersión acuosa se hidrolizan los grupos isocianato en exceso habitualmente mediante el gas de dispersión añadida.

Para la preparación de las poliuretanoideas en solución orgánica se hacen reaccionar entre sí el componente policarbonatopoliole a), el poliisocianato, el poliéteralcohol monofuncional y dado el caso el poliol en la masa fundida o en disolución, hasta que se hayan consumido todos los grupos hidroxilo.

- 55 La estequiometría usada a este respecto entre los componentes estructurales individuales implicados en la reacción resulta de las proporciones de cantidad mencionadas anteriormente.

- 5 La reacción se realiza a una temperatura de preferentemente 60 °C a 110 °C, de manera especialmente preferente de 75 °C a 110 °C, en particular de 90 °C a 110 °C, prefiriéndose temperaturas de aproximadamente 110 °C debido a la velocidad de la reacción. Igualmente pueden usarse temperaturas más altas, sin embargo en el caso individual y dependiendo de los componentes individuales usados existe entonces el riesgo de que se produzcan procesos de descomposición y decoloraciones en el polímero generado.
- 10 En caso del prepolímero de isocianato y todos los componentes que presentan grupos hidroxilo se prefiere la reacción en masa fundida, sin embargo existe el riesgo de que se produzcan altas viscosidades de las mezclas completamente curadas. En estos casos se recomienda también añadir disolventes. Sin embargo a ser posible no debería estar contenido más de aproximadamente el 50 % en peso de disolvente, dado que de lo contrario la dilución ralentizaría claramente la velocidad de reacción.
- 15 En caso de la reacción de isocianato y los componentes que presentan grupos hidroxilo puede realizarse la reacción en la masa fundida en un espacio de tiempo de 1 hora a 24 horas. Una baja adición de cantidades de disolvente conduce a una disminución de la velocidad, encontrándose los espacios de tiempo de la reacción, sin embargo, en los mismos espacios de tiempo.
- 20 El orden de la adición o reacción de los componentes individuales puede desviarse del orden indicado anteriormente. Esto puede ser ventajoso en particular cuando las propiedades mecánicas de los revestimientos resultantes deban modificarse. Cuando se hacen reaccionar, por ejemplo, todos los componentes que presentan grupos hidroxilo al mismo tiempo se produce una mezcla de segmentos duros y blandos. Cuando se añade, por ejemplo, el polioli de bajo peso molecular tres el componente policarbonatopolioli se obtienen bloques definidos, lo que puede conllevar otras propiedades de los revestimientos resultantes. La presente invención no está limitada, por consiguiente, a un determinado orden de adición o reacción de los componentes individuales del revestimiento de poliuretano.
- 25 En caso de la preparación de una poliuretanoourea en solución orgánica se añade entonces otro disolvente y se añade la diamina de alargamiento de cadena dado el caso disuelta o el aminoalcohol de alargamiento de cadena disuelto (componente estructural (d)).
- 30 La otra adición del disolvente se realiza preferentemente de manera gradual para no ralentizar la reacción innecesariamente, lo que pasaría con una adición completa de la cantidad de disolvente por ejemplo al inicio de la reacción. Además, en caso de un alto contenido en disolvente al inicio de la reacción, esto está unido a una temperatura relativamente baja que se condiciona al menos por el tipo del disolvente. También esto conduce a una ralentización de la reacción.
- 35 Tras la obtención de la viscosidad objetivo pueden bloquearse los restos que quedan aún de NCO mediante una amina alifática monofuncional. Preferentemente se bloquean los grupos isocianato que quedan aún mediante reacción con los alcoholes contenidos en la mezcla de disolventes.
- Como disolventes para la preparación y la aplicación de las soluciones de poliuretanoourea de acuerdo con la invención se tienen en cuenta todos los disolventes y mezclas de disolventes concebibles tales como dimetilformamida, N-metilacetamida, tetrametilurea, N-metilpirrolidona, disolventes aromáticos tales como tolueno, ésteres lineales y cíclicos, éteres, cetonas y alcoholes. Ciertos ejemplos de ésteres y cetonas son por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetona, γ -butirolactona, metiletilcetona y metilisobutilcetona.
- 40 Se prefieren mezclas de alcoholes con tolueno. Ciertos ejemplos de los alcoholes que se usan junto con el tolueno son etanol, n-propanol, iso-propanol y 1-metoxi-2-propanol.
- Generalmente se usa en la reacción tanto disolvente que se obtienen soluciones aproximadamente a del 10 % al 50 % en peso, preferentemente soluciones aproximadamente a del 15 % al 45 % en peso y de manera especialmente preferente soluciones aproximadamente a del 20 % al 40 % en peso.
- 45 El contenido en sólidos de las soluciones de poliuretanoourea se encuentra generalmente en el intervalo del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 40 % en peso. Para ensayos de revestimiento pueden diluirse las soluciones de poliuretano de manera discrecional con tolueno/mezclas de alcoholes para poder ajustar de manera variable el espesor del revestimiento. Todas las concentraciones del 1 % al 60 % en peso son posibles, prefiriéndose concentraciones en el intervalo del 1 % al 40 % en peso. A este respecto pueden conseguirse espesores de capa discrecionales tales como por ejemplo algunos 100 nm hasta algunos 100 μ m, siendo posible en el contexto de la presente invención también espesores más altos y más bajos. Las dispersiones de poliuretanoourea de acuerdo con la invención se preparan a este respecto preferentemente según el denominado procedimiento de acetona. Para la preparación de la dispersión de poliuretanoourea según este procedimiento de acetona se disponen total o parcialmente de manera habitual los componentes a), c) y e) que no deben presentar grupos amino primarios o secundarios y el componente poliisocianato b) para la preparación de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato y dado el caso se diluyen con un disolvente miscible con agua, sin embargo inerte frente a grupos isocianato y se calientan a temperaturas en el intervalo de 50 °C a 120 °C. Para acelerar la reacción de adición de isocianato pueden usarse los catalizadores conocidos en la química de poliuretano, por ejemplo dilaurato de dibutilestaño. Se prefiere la síntesis sin catalizador.
- 55

- Ciertos disolventes adecuados son los disolventes alifáticos con funcionalidad cetona habituales tales como por ejemplo acetona, butanona, que pueden añadirse no sólo al inicio de la preparación, sino dado el caso en partes también más tarde. Se prefieren acetona y butanona. Otros disolventes tales como por ejemplo xileno, tolueno, ciclohexano, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, disolventes con unidades éteres o ésteres pueden usarse igualmente y pueden eliminarse por destilación total o parcialmente o pueden permanecer completamente en la dispersión.
- 5 A continuación se dosifican los componentes de c) y e) dado el caso aún no añadidos al inicio de la reacción.
- De manera preferente se prepara el prepolímero sin adición de disolvente y se diluye sólo para el alargamiento de cadena con un disolvente adecuado, preferentemente acetona.
- 10 La reacción para obtener el prepolímero se realiza parcial o completamente, preferentemente sin embargo completamente. Se obtienen así prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres en sustancia o en disolución.
- A continuación se disuelve en otra etapa de procedimiento, en caso de que no se haya realizado aún o sólo parcialmente, el prepolímero obtenido con ayuda de cetonas alifáticas tales como acetona o butanona.
- 15 A continuación se hacen reaccionar posibles componentes con funcionalidad NH₂, NH y/o con funcionalidad OH con los grupos isocianato que quedan aún. Esta terminación/alargamiento de cadena puede realizarse, a este respecto, o bien en disolvente antes de la dispersión, durante la dispersión o en agua tras la dispersión. Preferentemente se realiza el alargamiento de cadena antes de la dispersión en agua.
- 20 Si se usan para el alargamiento de cadena compuestos que corresponden a la definición de d) con grupos NH₂ o NH, se realiza el alargamiento de cadena de los prepolímeros preferentemente antes de la dispersión.
- El grado de alargamiento de cadena, o sea la proporción en equivalentes de grupos reactivos NCO de los compuestos usados para el alargamiento de cadena con respecto a grupos NCO libres del prepolímero se encuentra preferentemente entre el 40 % y el 150 %, de manera especialmente preferente entre el 50 % y el 120 %, en particular entre el 60 % y el 120 %.
- 25 Los componentes amínicos d) pueden usarse dado el caso en forma diluida en agua o disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera individual o en mezclas, siendo posible básicamente cualquier orden de adición.
- 30 Cuando los grupos isocianato que quedan residuales no deben hidrolizarse mediante el agua de dispersión, puede añadirse antes de la adición del agua de dispersión para bloquear los grupos isocianato en este caso una cantidad suficiente del componente f).
- Cuando se usan conjuntamente agua o disolventes orgánicos como diluyente, entonces asciende el contenido en diluyente a preferentemente del 70 % al 95 % en peso.
- 35 La preparación de la dispersión de poliuretano a partir de los prepolímeros se realiza a continuación del alargamiento de cadena. Para ello, el polímero de poliuretano disuelto y con cadena alargada se incorpora dado el caso con fuerte cizalladura, tal como por ejemplo agitación fuerte, en el agua de dispersión o se agita al contrario el agua de dispersión en las soluciones de prepolímero. Preferentemente se añade el agua en el prepolímero disuelto.
- El disolvente aún contenido en las dispersiones tras la etapa de dispersión habitualmente se separa por destilación a continuación. Una separación ya durante la dispersión es igualmente posible.
- 40 El contenido en sólidos de la dispersión de poliuretano tras la síntesis se encuentra en el intervalo del 20 % al 70 % en peso, preferentemente del 20 % al 65 % en peso. Para ensayos de revestimiento pueden diluirse estas dispersiones de manera discrecional con agua para poder ajustar de manera variable el espesor del revestimiento. Todas las concentraciones del 1 % al 60 % en peso son posibles, prefiriéndose concentraciones en el intervalo del 1 % al 40 % en peso.
- 45 Las poliuretanoideas pueden contener además componentes y aditivos habituales para el fin de uso respectivamente pretendido habitualmente.
- Un ejemplo de esto son principios activos farmacológicos, fármacos y aditivos que fomentan la liberación de principios activos farmacológicos (*"drug-eluting-Additive"*, aditivos de liberación de fármacos).
- 50 Los principios activos farmacológicos o fármacos que pueden usarse en los revestimientos de acuerdo con la invención sobre los aparatos médicos son por ejemplo agentes tromborresistentes, agentes antibióticos, agentes antitumorales, hormonas del crecimiento, agentes antivirales, agentes antiangiogénicos, agentes angiogénicos, agentes antimitóticos, agentes antiinflamatorios, agentes reguladores del ciclo celular, agentes genéticos, hormonas así como sus homólogos, derivados, fragmentos, sales farmacéuticas y combinaciones de los mismos.

5 Ciertos ejemplos específicos de tales principios activos farmacológicos o fármacos incluyen por consiguiente agentes tromborresistentes (no trombogénicos) u otros agentes para la supresión de una trombosis aguda, estenosis o re-estenosis posterior de las arterias tales como por ejemplo heparina, estreptocinasa, urocinasa, activador de plasminógeno tisular, agente anti-tromboxano B₂; anti-B-tromboglobulina, prostaglandina E, aspirina, dipiridimol, agente anti-tromboxano A₂, anticuerpo monoclonal murino 7E3, triazolopirimidina, ciprosteno, hirudina, ticlopidina, nicorandilo etc.

Un factor de crecimiento puede usarse igualmente como fármaco para suprimir hiperplasia fibromuscular subíntima en el sitio de estenosis arterial o puede usarse cualquier otro inhibidor del crecimiento celular en el sitio de estenosis.

10 El principio activo farmacológico o el fármaco puede estar compuesto también de un vasodilatador para actuar contra vasoespasmo. Un ejemplo es en este caso un agente antiespasmódico tal como papaverina. El fármaco puede ser un agente vasoactivo tal como antagonistas de calcio de por sí, o agonistas o antagonistas α - y β -adrenérgicos. Adicionalmente puede ser el agente terapéutico un adhesivo biológico tal como cianoacrilato en calidad médica o fibrina que se usa, por ejemplo, para la adhesión de una válvula tisular a la pared de una arteria coronaria.

15 El agente terapéutico puede ser además un agente antineoplásico tal como 5-fluorouracilo, preferentemente con portadores del agente de liberación controlada (por ejemplo para el uso de un agente antineoplásico de liberación controlada continua en un sitio tumoral).

20 El agente terapéutico puede ser un antibiótico, preferentemente en combinación con un portador de liberación controlada para la liberación continua del revestimiento de un aparato médico en un foco de infección localizado dentro del organismo. De manera similar, el agente terapéutico puede contener esteroides para el fin de suprimir una inflamación en tejido localizado o por otros motivos.

Ciertos ejemplos específicos de fármacos adecuados comprenden:

25 (a) heparina, sulfato de heparina, hirudina, ácido hialurónico, sulfato de condroitina, sulfato de dermatano, sulfato de queratano, agentes líticos, incluyendo urocinasa y estreptocinasa, sus homólogos, análogos, fragmentos, derivados y sales farmacéuticas de los mismos;

(b) agentes antibióticos tales como penicilinas, cefalosporinas, vacomicinas, aminoglicósidos, quinolonas, polimixinas, eritromicinas; tetraciclinas, cloranfenicoles, clindamicinas, lincomicinas, sulfonamidas, sus homólogos, análogos, derivados, sales farmacéuticas y mezclas de los mismos;

30 (c) paclitaxel, docetaxel, inmunosupresores tales como sirolimus o everolimus, agentes de alquilación incluyendo mecloretamina, clorambucilo, ciclofosfamida, melfalano e ifosfamida; antimetabolitos incluyendo metotrexato, 6-mercaptopurina, 5-fluorouracilo y citarabina; alcaloides vegetales incluyendo vinblastina; vincristina y etopósido; antibióticos incluyendo doxorubicina, daunomicina, bleomicina y mitomicina; nitrosurea incluyendo carmustina y lomustina; iones inorgánicos incluyendo cisplatino; modificadores biológicos de reacción incluyendo interferón; agentes angiostatínicos y agentes endostatínicos; enzimas incluyendo asparaginasa; y hormonas incluyendo tamoxifeno y flutamida, sus homólogos, análogos, fragmentos, derivados, sales farmacéuticas y mezclas de los mismos;

35 (d) agentes antivirales tales como amantadina, rimantadina, rabavirina, idoxuridina, vidarabina, trifluridina, aciclovir, ganciclovir, zidovudina, fosfonoformiatos, interferones, sus homólogos, análogos, fragmentos, derivados, sales farmacéuticas y mezclas de los mismos; y

40 (e) agentes antiinflamatorios tales como, por ejemplo, ibuprofeno, dexametasona o metilprednisolona.

Para la generación de superficies con propiedades inhibitoras de las incrustaciones, las composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención pueden contener los principios activos inhibitoras de las incrustaciones conocidos por el estado de la técnica. Su presencia refuerza por regla general las ya excelentes propiedades inhibitoras de las incrustaciones de las superficies autogeneradas con las composiciones de revestimiento.

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

Las poliuretanoideas de acuerdo con la invención pueden usarse para formar un revestimiento, por ejemplo, sobre un aparato médico.

50 La denominación "aparato médico" ha de entenderse ampliamente en el contexto de la presente invención. Ciertos ejemplos no limitantes adecuados de aparatos médicos (incluyendo instrumentos) son lentes de contacto; cánulas; catéteres, por ejemplo, catéteres urológicos tales como catéteres urinarios o catéteres ureterales; catéteres venosos centrales; catéteres venosos o catéteres de entrada o salida; balones de dilatación; catéteres para angioplastia y biopsia; catéteres que se usan para introducir una endoprótesis vascular, un filtro de injerto o un filtro de vena cava;

5 catéteres de balón u otros aparatos médicos expansibles; endoscopios; laringoscopios; aparatos traqueales tales como tubos endotraqueales, respiradores y otros aparatos de aspiración traqueal; catéteres de lavado broncoalveolar; catéteres que se usan en la angioplastia coronaria; varillas guía, guías de inserción y similares; injertos vasculares; piezas de marcapasos; implantes cocleares; tubos de implante dental para la alimentación, tubos de drenaje; y alambres guía.

10 Además, las poliuretanoideas de acuerdo con la invención pueden usarse para la fabricación de revestimientos protectores, por ejemplo, para guantes, endoprótesis vasculares y otros implantes; tubos sanguíneos (tubos conductores de sangre) extracorporales (exteriores al cuerpo); membranas, por ejemplo, para la diálisis; filtros sanguíneos; aparatos para apoyar la circulación; material de vendaje para el cuidado de heridas; bolsas de orina y bolsas colectoras para estoma. También se incluyen implantes que contienen un agente médicamente eficaz tal como agentes médicamente eficaces para endoprótesis vasculares o para superficies de balón o para anticonceptivos.

Habitualmente, los aparatos médicos se seleccionan de catéteres, endoscopios, laringoscopios, tubos endotraqueales, sondas de alimentación, varillas guía, endoprótesis vasculares y otros implantes.

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

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

Con respecto a la aplicación como revestimiento para aparatos médicos, las poliuretanoideas de acuerdo con la invención también pueden usarse para otras aplicaciones técnicas en el sector no médico.

35 Así, las poliuretanoideas de acuerdo con la invención sirven para la fabricación de revestimientos como protección de superficies frente al empañamiento con humedad, para la fabricación de superficies fáciles de limpiar o de superficies autolimpiantes. Estos revestimientos hidrófilos también reducen la absorción de suciedad y evitan la formación de manchas de agua. Ciertas aplicaciones concebibles en exteriores son, por ejemplo, cristales para ventanas y claraboyas, fachadas de cristal o techos de plexiglas. En interiores, aquellos materiales para el revestimiento de superficies pueden usarse en el sector de los sanitarios. Otras aplicaciones son el revestimiento de cristales para gafas o de materiales de envasado tales como envases para alimentos para evitar el empañamiento con humedad o la formación de gotas por agua condensada.

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

55 Otro campo de aplicación importante de los materiales de revestimiento hidrófilos anteriormente mencionados es la industria gráfica. Las superficies hidrófobas pueden hidrofilizarse mediante los revestimientos de acuerdo con la invención y pueden imprimirse debido a ello con tintas de impresión polares o pueden aplicarse por medio de la técnica de chorro de tinta.

Otro sector de aplicación de los revestimientos hidrófilos de acuerdo con la invención son formulaciones para aplicaciones cosméticas.

Los revestimientos de las poliuretanoúreas de acuerdo con la invención pueden aplicarse por medio de distintos procedimientos. Ciertas técnicas de revestimiento adecuadas para esto son, por ejemplo, aplicación con rasqueta, impresión, revestimiento por transferencia, pulverización, revestimiento por centrifugación o inmersión.

Pueden revestirse muchos sustratos tales como metales, materiales textiles, cerámicas y plásticos. Se prefiere el revestimiento de aparatos médicos que están fabricados de plástico o metales. Como metales pueden mencionarse por ejemplo: acero inoxidable quirúrgico y aleaciones de níquel-titanio. Son concebibles muchos materiales poliméricos a partir de los cuales puede construirse el aparato médico, por ejemplo poliamida; poliestireno; policarbonato; poliéster; poli(acetato de vinilo); cauchos naturales y sintéticos; copolímeros de bloque de estireno y compuestos insaturados tales como etileno, butileno e isopreno; polietileno o copolímeros de polietileno y polipropileno; silicona; poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poliuretanos. Para la mejor adhesión de la poliuretanoúrea hidrófila sobre el aparato médico pueden aplicarse aún otros revestimientos adecuados como sustrato antes de la aplicación de estos materiales de revestimiento hidrófilos.

15 Ejemplos

La determinación del contenido en NCO de las resinas descritas en los ejemplos y ejemplos comparativos se realizó mediante valoración de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909.

La determinación de los contenidos en sólidos se realizó según la norma DIN-EN ISO 3251. Se secó 1 g de dispersión o solución de poliuretanoúrea a 115 °C hasta obtener una constancia de peso (15-20 min) por medio de un secador por infrarrojos.

La medición de los tamaños de partícula promedio de las dispersiones o solución de poliuretanoúrea se realiza con ayuda de High Performance Particle Sizer (HPPS 3.3) de la empresa Malvern Instruments.

A menos que se indique lo contrario, los datos de cantidad indicados en % se entienden como % en peso y se refieren a la dispersión o solución obtenida.

25 Las resistencias a la tracción se determinaron según la norma DIN 53504.

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

Sustancias y abreviaturas usadas:

30	Desmophen® C2200:	policarbonatopoliol, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)
	Desmophen® C1200:	policarbonatopoliol, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)
	Poliéster LB 25:	(poliéster monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno, peso molecular numérico medio 2250 g/mol, índice de OH 25 mg de KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)
35	1,4-Ciclohexanodimetanol	producto de la empresa Eastman, Kingsport, Tennessee, EE.UU.

Policarbonatodiolos

Ejemplo 1

40 Preparación de un policarbonatodiol cicloalifático a base de ciclohexanodimetanol con un peso molecular numérico medio de aproximadamente 1000 g/mol

En un reactor a presión de 16 l con columna de destilación, agitador y recipiente colector se dispusieron 3042,4 g de ciclohexanodimetanol bajo atmósfera de nitrógeno y se drenaron durante 2 horas a 90 °C y un vacío de 2 kPa. Entonces se aireó con nitrógeno y se montó un refrigerador a reflujo. A continuación se añadieron 0,7 g de acetilacetato de itrio(III) así como 2377,9 g de carbonato de dimetilo a 90 °C. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó la mezcla de reacción en 2 h hasta 135 °C y se mantuvo con agitación durante 24 h a reflujo. Entonces se elevó la temperatura hasta 150 °C y se agitó durante 4 horas a esta temperatura. Entonces se elevó la temperatura hasta 180 °C y se agitó durante otras 4 horas a esta temperatura. A continuación se enfrió hasta 130 °C y se adaptó el recipiente de reacción para la siguiente destilación. Entonces se separó el producto de disociación metanol en mezcla con carbonato de dimetilo por destilación, elevándose la temperatura gradualmente hasta 180 °C. Entonces aún durante 6 horas a 180 °C y un vacío de 2 kPa. A este respecto se realizó la separación adicional de metanol en mezcla con carbonato de dimetilo de la mezcla de reacción.

Tras airear y enfriar la mezcla básica de reacción hasta temperatura se obtuvo un policarbonatodiol sólido, amarillo con los siguientes índices:

$M_n = 984$ g/mol; índice de OH = 114 mg de KOH/g;

Ejemplo 2

Preparación de un policarbonatodiol cicloalifático a base de ciclohexanodimetanol con un peso molecular numérico medio de aproximadamente 500 g/mol

- 5 Procedimiento como en el ejemplo 1, usándose 3119,5 g de ciclohexanodimetanol, 0,7 g de acetilacetato de itrio(III) y 1977,3 g de carbonato de dimetilo.

Se obtuvo un policarbonatodiol sólido, amarillo con los siguientes índices: $M_n = 524$ g/mol; índice de OH = 214 mg de KOH/g.

Soluciones de poliuretanoarea:

10 Ejemplo 3a (comparativo)

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

Ejemplo 4a (de acuerdo con la invención)

- 20 Se hicieron reaccionar 97,8 g de Desmophen C 2200, 48,9 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI) a 110 °C hasta obtener un contenido en NCO constante del 2,8 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 320,0 g de tolueno y 185 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,3 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxipropanol-2. Tras terminar la construcción del peso molecular y obtener el intervalo de viscosidad deseado se agitó durante otras 16 horas a temperatura ambiente para bloquear el contenido residual en isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 841,8 g de una solución de poliuretanoarea al 28,6 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxipropanol-2 con una viscosidad de 14100 mPas a 22 °C.

Ejemplo 5a (de acuerdo con la invención)

- 30 Se hicieron reaccionar 146,8 g de Desmophen C 2200, 24,5 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 30,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI) a 110 °C hasta obtener un contenido en NCO constante del 2,6 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 320,0 g de tolueno y 185 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 11,4 g de isoforondiamina en 90 g de 1-metoxipropanol-2. Tras terminar la construcción del peso molecular y obtener el intervalo de viscosidad deseado se agitó durante otras 22 horas a temperatura ambiente para bloquear el contenido residual en isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 855,5 g de una solución de poliuretanoarea al 30,9 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxipropanol-2 con una viscosidad de 24400 mPas a 22 °C.

35 Ejemplo 6a Ángulos de contacto y módulos del 100 % del ejemplo comparativo 3a frente a los ejemplos de acuerdo con la invención 4a y 5a

1. Fabricación de los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático

- Los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático se fabricaron sobre portaobjetos de vidrio de dimensión 25x75 mm con ayuda de una máquina aplicadora de revestimiento giratoria (RC5 Gyrset 5, Karl Süss, Garching, Alemania). Para ello se sujetó un portaobjetos sobre el plato de muestras de la máquina aplicadora de revestimiento giratoria y se cubrió homogéneamente con aproximadamente 2,5 - 3 g de solución de poliuretano al 15 % orgánica. Todas las soluciones de poliuretano orgánicas se diluyeron con una mezcla de disolventes del 65 % en peso de tolueno y el 35 % en peso de iso-propanol hasta obtener un contenido polimérico del 15 % en peso. Mediante rotación del plato de muestras durante 20 s a 1300 revoluciones por minuto se obtuvo un revestimiento homogéneo, que se secó durante 1 h a 100 °C y después durante 24 h a 50 °C. Los portaobjetos revestidos obtenidos se sometieron directamente a una medición del ángulo de contacto.

- De los revestimientos obtenidos sobre los portaobjetos se realizó una medición del ángulo de contacto estático. Por medio del videoaparato de medición del ángulo de mojada OCA20 de la empresa Dataphysics con jeringas controladas por ordenador se depositaron sobre la muestra 10 gotas de agua Millipore y se midió su ángulo de mojada estático. Previamente se eliminó por medio de un secador antiestático la carga estática (en caso de que existiera) sobre la superficie de la muestra.

2. Fabricación de los revestimientos para la medición del módulo del 100 %

Sobre papel separador se preparan capas con una rasqueta de 200 μm que se secan durante 15 min a 100 °C. Los cuerpos moldeados troquelados se someten a estudio según la norma DIN 53504.

3. Resultados del estudio

5 Tabla 1: Ángulos de contacto y módulos del 100 % de las películas de materiales de los ejemplos 5a-11a

N.º de ejemplo	ángulo de contacto (°)	módulo del 100 % (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 3a	21	2,3
Ejemplo 4a	22	7,9
Ejemplo 5a	26	4,1

Los ejemplos de acuerdo con la invención 4a y 5a se diferencian porque en comparación con el ejemplo comparativo 3a se sustituyó una parte del policarbonatodiol Desmophen C2200 por el policarbonatodiol esencial de la invención. Los materiales muestran como revestimiento propiedades hidrófilas de manera similar al ejemplo comparativo 3a. Los módulos del 100 % son todos mayores que aquéllos del ejemplo comparativo 3a.

10 Ejemplo 7a ejemplo comparativo

Este ejemplo describe la preparación de un ejemplo comparativo de una solución de poliuretanoúrea.

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

Ejemplo 8a (de acuerdo con la invención)

20 Se hicieron reaccionar 97,5 g de Desmophen C 2200, 48,9 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 40,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) a 110 °C hasta obtener un contenido en NCO constante del 2,5 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 320,0 g de tolueno y 180 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 11,2 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxipropanol-2. Tras terminar la construcción del peso molecular y obtener el intervalo de viscosidad deseado se agitó durante otras 5 horas a temperatura ambiente para bloquear el contenido residual en isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 845,4 g de una solución de poliuretanoúrea al 29,5 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxipropanol-2 con una viscosidad de 13100 mPas a 22 °C.

Ejemplo 9a (de acuerdo con la invención)

30 Se hicieron reaccionar 146,8 g de Desmophen C 2200, 24,5 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 40,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) a 110 °C hasta obtener un contenido en NCO constante del 2,4 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 320,0 g de tolueno y 180 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 11,5 g de isoforondiamina en 97,9 g de 1-metoxipropanol-2. Tras terminar la construcción del peso molecular y obtener el intervalo de viscosidad deseado se agitó durante otras 22 horas a temperatura ambiente para bloquear el contenido residual en isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 868,5 g de una solución de poliuretanoúrea al 31,6 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxipropanol-2 con una viscosidad de 32800 mPas a 22 °C.

35 Ejemplo 10a (de acuerdo con la invención)

40 Se hicieron reaccionar 97,5 g de Desmophen C 2200, 25,6 g de policarbonatodiol del ejemplo 2, 40,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) a 110 °C hasta obtener un contenido en NCO constante del 3,0 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 310,0 g de tolueno y 170 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 12,7 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxipropanol-2. Tras terminar la construcción del peso molecular y obtener el intervalo de viscosidad deseado se agitó durante otras 22 horas a temperatura ambiente para bloquear el contenido residual en isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 803,6 g de una solución de poliuretanoúrea al 28,2 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxipropanol-2 con una viscosidad de 8600 mPas a 22 °C.

Ejemplo 11a (de acuerdo con la invención)

45 Se hicieron reaccionar 146,8 g de Desmophen C 2200, 12,8 g de policarbonatodiol del ejemplo 2, 40,0 g de LB 25 y 47,8 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) a 110 °C hasta obtener un contenido en NCO constante del

2,5 %. Se dejó enfriar y se diluyó con 330,0 g de tolueno y 185 g de iso-propanol. A temperatura ambiente se añadió una solución de 11,7 g de isoforondiamina en 100 g de 1-metoxipropanol-2. Tras terminar la construcción del peso molecular y obtener el intervalo de viscosidad deseado se agitó durante otras 6 horas a temperatura ambiente para bloquear el contenido residual en isocianato con iso-propanol. Se obtuvieron 874,1 g de una solución de poliuretanoúrea al 30,0 % en tolueno/iso-propanol/1-metoxipropanol-2 con una viscosidad de 11400 mPas a 22 °C.

Ejemplo 12a Ángulos de contacto y módulos del 100 % del ejemplo comparativo 7a frente a los ejemplos de acuerdo con la invención 8a-11a

1. Fabricación de los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático

Los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático se fabricaron sobre portaobjetos de vidrio de dimensión 25x75 mm con ayuda de una máquina aplicadora de revestimiento giratoria (RC5 Gyrset 5, Karl Süß, Garching, Alemania). Para ello se sujetó un portaobjetos sobre el plato de muestras de la máquina aplicadora de revestimiento giratoria y se cubrió homogéneamente con aproximadamente 2,5 - 3 g de solución de poliuretanoúrea al 15 % orgánica. Todas las soluciones de poliuretanoúrea orgánicas se diluyeron con una mezcla de disolventes del 65 % en peso de tolueno y el 35 % en peso de iso-propanol hasta obtener un contenido polimérico del 15 % en peso. Mediante rotación del plato de muestras durante 20 s a 1300 revoluciones por minuto se obtuvo un revestimiento homogéneo que se secó durante 1 h a 100 °C y después durante 24 h a 50 °C. Los portaobjetos revestidos obtenidos se sometieron directamente a una medición del ángulo de contacto.

De los revestimientos obtenidos sobre los portaobjetos se realizó una medición del ángulo de contacto estático. Por medio del videoaparato de medición del ángulo de mojada OCA20 de la empresa Dataphysics con jeringas controladas por ordenador se depositaron sobre la muestra 10 gotas de agua Millipore y se midió su ángulo de mojada estático. Previamente se eliminó por medio de un secador antiestático la carga estática (en caso de que existiera) sobre la superficie de la muestra.

2. Fabricación de los revestimientos para la medición del módulo del 100 %

Sobre papel separador se preparan capas con una rasqueta de 200 µm que se secan durante 1 min a 100 °C. Los cuerpos moldeados troquelados se someten a estudio según la norma DIN 53504.

3. Resultados del estudio

Tabla 2: Ángulos de contacto y módulos del 100 % de las películas de materiales de los ejemplos 7a-11a

N.º de ejemplo	ángulo de contacto (°)	módulo del 100 % (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 7a	14	2,7
Ejemplo 8a	19	5,6
Ejemplo 9a	22	3,5
Ejemplo 10a	26	6,2
Ejemplo 11a	15	3,9

Los ejemplos de acuerdo con la invención 8a a 11a se diferencian porque en comparación con el ejemplo comparativo 7a se sustituyó una parte del policarbonatodiol Desmophen C2200 por el policarbonatodiol esencial de la invención. Los materiales muestran como revestimiento propiedades hidrófilas de manera similar al ejemplo comparativo 7a. Los módulos del 100 % son todos mayores que aquéllos del ejemplo comparativo 7a.

Dispersiones de poliuretanoúrea

Ejemplo 3b (comparativo)

Se dispusieron 277,2 g de Desmophen C 2200, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 16 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,4 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 711 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 590 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretanoúrea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 40,7 % y un tamaño de partícula promedio de 136 nm.

Ejemplo 4b (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 138,6 g de Desmophen C 2200, 69,3 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 75 min se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,9 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 700 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 530 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretanoúrea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 38,4 % y un tamaño de partícula promedio de 143 nm.

Ejemplo 5b (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 208 g de Desmophen C 2200, 34,7 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 16 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,6 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 700 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 550 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretanoúrea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 43,0 % y un tamaño de partícula promedio de 115 nm.

Ejemplo 6b (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 138,6 g de Desmophen C 2200, 36,2 g de policarbonatodiol del ejemplo 2, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 14,5 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 3,3 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 670 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 500 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretanoúrea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 38,6 % y un tamaño de partícula promedio de 147 nm.

Ejemplo 7b (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 208 g de Desmophen C 2200, 18,1 g de policarbonatodiol del ejemplo 2, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 17 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,7 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 700 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 550 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretanoúrea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 39,7 % y un tamaño de partícula promedio de 122 nm.

Ejemplo 8b Ángulos de contacto y módulos del 100 % del ejemplo comparativo 3b frente a los ejemplos de acuerdo con la invención 4b-7b**1. Fabricación de los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático**

Los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático se fabricaron sobre portaobjetos de vidrio de dimensión 25x75 mm con ayuda de una máquina aplicadora de revestimiento giratoria (RC5 Gyrset 5, Karl Süß, Garching, Alemania). Para ello se sujetó un portaobjetos sobre el plato de muestras de la máquina aplicadora de revestimiento giratoria y se cubrió homogéneamente con aproximadamente 2,5 - 3 g de dispersión de poliuretanoúrea acuosa no diluida. Mediante rotación del plato de muestras durante 20 s a 1300 revoluciones por minuto se obtuvo un revestimiento homogéneo que se secó durante 15 min a 100 °C y después durante 24 h a 50 °C. Los portaobjetos revestidos obtenidos se sometieron directamente a una medición del ángulo de contacto.

De los revestimientos obtenidos sobre los portaobjetos se realiza una medición del ángulo de contacto estático. Por medio del videoaparato de medición del ángulo de mojada OCA20 de la empresa Dataphysics con jeringas controladas por ordenador se depositan sobre la muestra 10 gotas de agua Millipore y se mide su ángulo de mojada

estático. Previamente se elimina por medio de un secador antiestático la carga estática (en caso de que existiera) sobre la superficie de la muestra.

2. Fabricación de los revestimientos para la medición del módulo del 100 %

5 Los revestimientos se aplicaron sobre papel separador con una rasqueta de 200 µm. Antes de la fabricación de la película se mezclan las dispersiones acuosas con un 2 % en peso de un espesante (Borchi Gel A LA, empresa Borchers, Langenfeld, Alemania) y se homogeneizan durante 30 min a TA mediante agitación. Las películas húmedas se secaron durante 15 min a 100 °C.

Los cuerpos moldeados troquelados se sometieron a estudio de acuerdo con la norma DIN 53504.

3. Resultados del estudio

10 Tabla 1: Ángulos de contacto y módulos del 100 % de las películas de materiales de los ejemplos 3b-7b

N.º de ejemplo	ángulo de contacto (º)	módulo del 100 % (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 3b	10	2,6
Ejemplo 4b	16	9,4
Ejemplo 5b	< 10	3,8
Ejemplo 6b	22	8,2
Ejemplo 7b	16	3,3

15 Los ejemplos de acuerdo con la invención 4b a 7b se diferencian porque en comparación con el ejemplo comparativo 4b se sustituyó una parte del policarbonatodiol Desmophen C2200 por un nuevo policarbonatodiol de acuerdo con la invención. Los materiales muestran como revestimiento propiedades hidrófilas de manera similar al ejemplo comparativo 3b, ángulos de contacto cada vez más pequeños de 30º. Los módulos del 100 % son todos mayores que aquéllos del ejemplo comparativo 3b.

Ejemplo 9b ejemplo comparativo

20 Se dispusieron 277,2 g de Desmophen C 1200, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 75 min se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,4 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 711 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 590 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano urea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 39,9 % y un tamaño de partícula promedio de 169 nm.

Ejemplo 10b (de acuerdo con la invención)

30 Se dispusieron 208,0 g de Desmophen C 1200, 34,7 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 2 h 40 min se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,6 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 700 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 530 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano urea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 40,8 % y un tamaño de partícula promedio de 132 nm.

Ejemplo 11b (de acuerdo con la invención)

40 Se dispusieron 138,6 g de Desmophen C 1200, 69,3 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 2,5 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,9 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 700 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 530 g de agua. A esto le

siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretanoúrea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 40,2 % y un tamaño de partícula promedio de 132 nm.

Ejemplo 12b (de acuerdo con la invención)

5 Se dispusieron 138,6 g de Desmophen C 1200, 36,2 g de policarbonatodiol del ejemplo 2, 33,1 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 2,5 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 3,2 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 670 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 500 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretanoúrea estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 39,7 % y un tamaño de partícula promedio de 151 nm.

15 **Ejemplo 13b Ángulos de contacto y módulos del 100 % del ejemplo comparativo 9b frente a los ejemplos de acuerdo con la invención 10b-12b**

1. Fabricación de los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático

20 Los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático se fabricaron sobre portaobjetos de vidrio de dimensión 25x75 mm con ayuda de una máquina aplicadora de revestimiento giratoria (RC5 Gyrset 5, Karl Süß, Garching, Alemania). Para ello se sujetó un portaobjetos sobre el plato de muestras de la máquina aplicadora de revestimiento giratoria y se cubrió homogéneamente con aproximadamente 2,5 - 3 g de dispersión de poliuretanoúrea acuosa no diluida. Mediante rotación del plato de muestras durante 20 s a 1300 revoluciones por minuto se obtuvo un revestimiento homogéneo que se secó durante 15 min a 100 °C y después durante 24 h a 50 °C. Los portaobjetos revestidos obtenidos se sometieron directamente a una medición del ángulo de contacto.

25 De los revestimientos obtenidos sobre los portaobjetos se realiza una medición del ángulo de contacto estático. Por medio del videoaparato de medición del ángulo de mojada OCA20 de la empresa Dataphysics con jeringas controladas por ordenador se depositan sobre la muestra 10 gotas de agua Millipore y se mide su ángulo de mojada estático. Previamente se elimina por medio de un secador antiestático la carga estática (en caso de que existiera) sobre la superficie de la muestra.

30 **2. Fabricación de los revestimientos para la medición del módulo del 100 %**

Los revestimientos se aplicaron sobre papel separador con una rasqueta de 200 µm. Antes de la fabricación de la película se mezclan las dispersiones acuosas con un 2 % en peso de un espesante (Borchi Gel A LA, empresa Borchers, Langenfeld, Alemania) y se homogeneizan durante 30 min a TA mediante agitación. Las películas húmedas se secaron durante 15 min a 100 °C.

35 Los cuerpos moldeados troquelados se sometieron a estudio de acuerdo con la norma DIN 53504.

3. Resultados del estudio

Tabla 2: Ángulos de contacto y módulos del 100 % de las películas de materiales de los ejemplos 9b-12b

N.º de ejemplo	ángulo de contacto (°)	módulo del 100 % (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 9b	14	1,6
Ejemplo 10b	23	2,7
Ejemplo 11b	22	4,7
Ejemplo 12b	26	3,9

40 Los ejemplos de acuerdo con la invención 10b a 12b se diferencian porque en comparación con el ejemplo comparativo 9b se sustituyó una parte del policarbonatodiol Desmophen C1200 por un nuevo policarbonatodiol de acuerdo con la invención. Los materiales muestran como revestimiento propiedades hidrófilas de manera similar al ejemplo comparativo 9b, ángulos de contacto cada vez más pequeños de 30°. Los módulos del 100 % son todos mayores que aquéllos del ejemplo comparativo 9b.

Ejemplo 14b ejemplo comparativo

Se dispusieron 269,8 g de Desmophen C 2200, 49,7 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 21 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,4 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 711 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 590 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 41,3 % y un tamaño de partícula promedio de 109 nm.

Ejemplo 15b (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 135 g de Desmophen C 2200, 67,5 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 49,7 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 17,5 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,5 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 650 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 520 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 39,8 % y un tamaño de partícula promedio de 80 nm.

Ejemplo 16b (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 202,4 g de Desmophen C 2200, 33,7 g de policarbonatodiol del ejemplo 1, 49,7 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 17 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,5 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 650 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 540 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 41,3 % y un tamaño de partícula promedio de 85 nm.

Ejemplo 17b (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 202,6 g de Desmophen C 2200, 17,7 g de policarbonatodiol del ejemplo 2, 49,7 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 17 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 2,6 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 670 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 550 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 41,4 % y un tamaño de partícula promedio de 85 nm.

Ejemplo 18b (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 135 g de Desmophen C 2200, 35,3 g de policarbonatodiol del ejemplo 2, 49,7 g de poliéter LB 25 y 6,7 g de neopentilglicol a 65 °C y se homogeneizaron durante 5 min mediante agitación. A esta mezcla se añadieron a 65 °C en el intervalo de 1 min en primer lugar 71,3 g de 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI) y después 11,9 g de diisocianato de isoforona. Se calentó hasta 110 °C. Después de 17,5 h se alcanzó el valor de NCO teórico del 3,1 %. El prepolímero acabado se disolvió a 50 °C en 620 g de acetona y a continuación a 40 °C se dosificó una solución de 4,8 g de etilendiamina en 16 g de agua en el intervalo de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendía a 5 min. A continuación se dispersó en el intervalo de 15 min mediante adición de 490 g de agua. A esto le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable en almacenamiento con un contenido en cuerpos sólidos del 39,2 % y un tamaño de partícula promedio de 79 nm.

55

Ejemplo 19b Ángulos de contacto y módulos del 100 % del ejemplo comparativo 14b frente a los ejemplos de acuerdo con la invención 15b-18b

1. Fabricación de los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático

5 Los revestimientos para la medición del ángulo de contacto estático se fabricaron sobre portaobjetos de vidrio de dimensión 25x75 mm con ayuda de una máquina aplicadora de revestimiento giratoria (RC5 Gyrset 5, Karl Süß, Garching, Alemania). Para ello se sujetó un portaobjetos sobre el plato de muestras de la máquina aplicadora de revestimiento giratoria y se cubrió homogéneamente con aproximadamente 2,5 - 3 g de dispersión de poliuretanoacosa acuosa no diluida. Mediante rotación del plato de muestras durante 20 s a 1300 revoluciones por minuto se obtuvo un revestimiento homogéneo que se secó durante 15 min a 100 °C y después durante 24 h a 50 °C. Los portaobjetos revestidos obtenidos se sometieron directamente a una medición del ángulo de contacto.

10 De los revestimientos obtenidos sobre los portaobjetos se realiza una medición del ángulo de contacto estático. Por medio del videoaparato de medición del ángulo de mojada OCA20 de la empresa Dataphysics con jeringas controladas por ordenador se depositan sobre la muestra 10 gotas de agua Millipore y se mide su ángulo de mojada estático. Previamente se elimina por medio de un secador antiestático la carga estática (en caso de que existiera) sobre la superficie de la muestra.

2. Fabricación de los revestimientos para la medición del módulo del 100 %

20 Los revestimientos se aplicaron sobre papel separador con una rasqueta de 200 µm. Antes de la fabricación de la película se mezclan las dispersiones acuosas con un 2 % en peso de un espesante (Borchi Gel A LA, empresa Borchers, Langenfeld, Alemania) y se homogeneizan durante 30 min a TA mediante agitación. Las películas húmedas se secaron durante 15 min a 100 °C.

Los cuerpos moldeados troquelados se sometieron a estudio de acuerdo con la norma DIN 53504.

3. Resultados del estudio

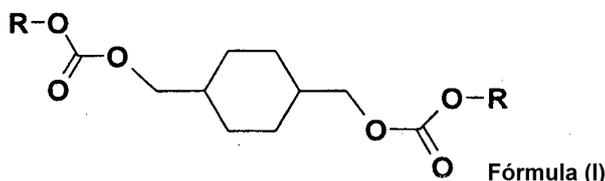
Tabla 3: Ángulos de contacto y módulos del 100 % de las películas de materiales de los ejemplos 14b-18b

N.º de ejemplo	ángulo de contacto (°)	módulo del 100 % (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 14b	11	1,9
Ejemplo 15b	13	5,0
Ejemplo 16b	<10	2,8
Ejemplo 17b	<10	2,9
Ejemplo 18b	17	4,4

25 Los ejemplos de acuerdo con la invención 15b a 18b se diferencian porque en comparación con el ejemplo comparativo 14b se sustituyó una parte del policarbonatodiol Desmophen C2200 por un nuevo policarbonatodiol de acuerdo con la invención. Los materiales muestran como revestimiento propiedades hidrófilas de manera similar al ejemplo comparativo 14b, ángulo de contacto cada vez más pequeños de 30°. Los módulos del 100 % son todos mayores que aquéllos del ejemplo comparativo 14b.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretanoarea, que está terminada con al menos una unidad copolimérica de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), **caracterizada porque** la poliuretanoarea presenta al menos una unidad estructural de fórmula (I)

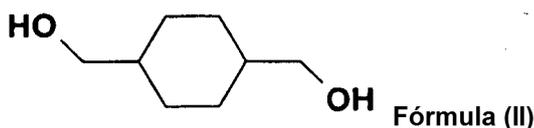


5 que está enlazada a través de al menos un enlace R con la cadena polimérica.

2. Poliuretanoarea según la reivindicación 1, **caracterizada porque** está libre de grupos iónicos o ionógenos.

3. Poliuretanoarea según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** se basa en un componente policarbonatopoliol que presenta preferentemente una funcionalidad hidroxilo promedio de 1,7 a 2,3.

10 4. Poliuretanoarea según la reivindicación 3, **caracterizada porque** el componente policarbonatopoliol comprende policarbonatopoliolos a1), que pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico con alcoholes difuncionales de fórmula (II)



5. Poliuretanoarea según la reivindicación 4, **caracterizada porque** el componente policarbonatopoliol además de los policarbonatopoliolos a1) comprende otros policarbonatopoliolos a2).

15 6. Poliuretanoarea según la reivindicación 5, **caracterizada porque** en el caso de los policarbonatopoliolos a2) se trata de compuestos con una funcionalidad hidroxilo promedio de 1,7 a 2,3 y un peso molecular determinado mediante el índice de OH de 400 g/mol a 6000 g/mol a base de hexanodiol-1,6, butanodiol-1,4 o sus mezclas.

20 7. Poliuretanoarea según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la unidad copolimérica de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) usada para la terminación se basa en un poliéter de poli(óxido de alquileo) mixto con funcionalidad monohidroxilo de al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno, con respecto a la proporción total de unidades de óxido de alquileo, con un peso molecular numérico medio de 500 g/mol a 5000 g/mol.

8. Poliuretanoarea, según una de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizada porque** se encuentra en forma disuelta.

25 9. Poliuretanoarea según la reivindicación 8, **caracterizada porque** está disuelta en dimetilformamida, N-metilacetamida, tetrametilurea, N-metilpirrolidona, tolueno, ésteres lineales y cíclicos, éteres, cetonas y/o alcohol y preferentemente en mezclas de tolueno y etanol, n-propanol, iso-propanol y/o 1-metoxi-2-propanol.

10. Poliuretanoarea según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** se encuentra en forma dispersa.

11. Poliuretanoarea según la reivindicación 10, **caracterizada porque** está dispersa en agua.

30 12. Poliuretanoarea según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** comprende al menos un principio activo farmacológico.

13. Uso de una poliuretanoarea según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de un revestimiento sobre un sustrato.

14. Uso según la reivindicación 13, **caracterizado porque** el sustrato es un aparato médico, en particular una endoprótesis vascular o un catéter.

35 15. Procedimiento para la preparación de una poliuretanoarea según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que se hacen reaccionar entre sí un componente policarbonatopoliol a), al menos un componente poliisocianato b), al menos un componente polioxiálquilenéter c), al menos un componente diamina y/o un componente aminoalcohol d) y dado el caso otro componente poliol.