

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 478**

51 Int. Cl.:

C09J 143/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2012 PCT/US2012/056111**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13052276**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2012 E 12838543 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2764065**

54 Título: **Revestimientos adhesivos de sacrificio**

30 Prioridad:

05.10.2011 US 201113253348

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

11.07.2017

73 Titular/es:

**ROCHAL INDUSTRIES, LLP (100.0%)
12719 Cranes Mill
San Antonio TX 78230, US**

72 Inventor/es:

**SALAMONE, JOSEPH, C.;
SALAMONE, ANN, BEAL;
YU, XIANG y
IRWIN, LEVI J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 623 478 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

Revestimientos adhesivos de sacrificio

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere en general a revestimientos adhesivos líquidos, altamente reticulados de forma covalente, pero solubles en disolventes que, después de la evaporación del disolvente, son útiles para la protección de superficies, incluyendo la piel y las membranas mucosas, al actuar como revestimientos de sacrificio, adhesivos, permeables al vapor de agua, e insolubles en agua.

Antecedentes de la invención

10 Se ha informado que los vendajes adhesivos líquidos preparados a partir de polímeros hidrófobos que contienen siloxi mezclados con polidimetilsiloxanos líquidos volátiles y alcanos líquidos volátiles (Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 4.987.893, Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.103.812, cuya totalidad se incorporan a la presente invención por referencia, y el Documento de Patente de los Estados Unidos de número 6.383.502) proporcionan materiales de revestimiento de vendajes líquidos no irritantes, no urticantes después de la evaporación del disolvente que permiten la evaporación de fluidos corporales al tiempo que protegen la superficie corporal de una contaminación y desecación adicionales. No hay indicios de la reticulación covalente de los polímeros hidrófobos que contienen siloxi como se muestra en estos Documentos de Patentes.

15 Adicionalmente, también se ha informado de polímeros que contienen siloxi anfífilicos como vendajes adhesivos líquidos (Número de Documento de Patente de los Estados Unidos 7.795.326, cuya totalidad se incorpora en la presente invención por referencia), en donde el monómero de siloxisilano hidrófobo se copolimeriza con un monómero que contiene nitrógeno hidrófilo.

20 El monómero que contiene siloxi preferido tanto para los vendajes adhesivos líquidos hidrófobos y los anfífilicos de los Documentos de Patente anteriormente mencionados se basa en el monómero siloxi, 3-metacrililoiloxipropil tri(trimetilsiloxi)silano (TRIS, por sus siglas en inglés).

25 En el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.795.326, se informó que los monómeros que contienen siloxi también pueden contener concentraciones bajas de agentes reticulantes de siloxisilano. Estos agentes reticulantes pueden ser dímeros o superiores en sus grupos polimerizables. Por ejemplo, el monómero TRIS comercial a menudo contiene pequeñas cantidades del dímero del TRIS del 1,3-bis(3-metacrililoiloxipropil)-1,1,3,3-tetraquis(trimetilsiloxi)disiloxano, que se informaba que aumentaba la resistencia del polímero de revestimiento. Además, en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.795.326 se establecía que se podían usar combinaciones de monómeros siloxi que contenían agentes reticulantes de siloxisilano siempre que la solubilidad del polímero resultante no se vea comprometida en el disolvente hidrófobo, volátil. Se muestra que cuando el monómero que contiene siloxi hidrófobo es TRIS, las concentraciones bajas del agente reticulante eran preferiblemente menores del 1,0 % en peso del dímero del TRIS, más preferentemente entre 0,5-0,8 % en peso, y lo más preferiblemente entre 0-0,15 % en peso. Así, en una copolimerización con otros monómeros, el contenido total del dímero en la formulación del comonómero se reduciría adicionalmente en relación con la concentración de los comonómeros añadidos.

30 En general, para polímeros reticulados por radicales libres en un disolvente compatible, a menudo se produce la gelificación a un contenido de agente reticulante de menos del 1 % en peso. En el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 3.220.960 se muestra que en la copolimerización de un monómero con un grupo polimerizable con una pequeña cantidad de un monómero con dos de tales grupos en una disolución de disolvente orgánico, se forma un gel por el correspondiente polímero reticulado y el disolvente. Usando este principio, se informa que se hacen lentes de contacto de hidrogel a partir de ésteres hidrófilos de ácido acrílico y metacrílico con una pequeña cantidad de un diéster de estos ácidos polimerizables, en donde el diéster preferiblemente no suma más de un uno por ciento del monómero. En un sistema de este tipo la lente de contacto de hidrogel, de un 38 % de agua, original blanda, poli(metacrilato de 2-hidroxietilo), se basa en la polimerización del monómero hidrófilo metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA, por sus siglas en inglés) reticulado con una pequeña cantidad de dimetacrilato de etilenglicol (Wichterle, O.; Lím, D., *Nature*, 1960, 185, 117-118), un agente reticulante con una reactividad radical similar a la del monómero HEMA (por sus siglas en inglés).

35 La reticulación de lentes de contacto con monómeros multivalentes se conoce en la industria de las lentes de contacto para producir materiales insolubles, estables. Por ejemplo, en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 7.344.731 y 7.884.141, y en las Publicaciones de Solicitudes de Patente de los Estados Unidos de Números 2008/0137030 y 2009/0192275, se ha usado el dímero del TRIS para producir lentes de contacto insolubles con una variedad de otros monómeros. Sin embargo, ninguna de estas referencias se refiere a materiales de revestimiento líquidos y, en contraste directo con las propiedades de los polímeros de la invención y de los materiales de revestimiento, cada una de estas referencias requiere que las lentes de contacto sean insolubles con el fin de mantener su función.

Para los adhesivos sensibles a la presión aplicados a la piel, por lo general resulta dolor durante la eliminación del apósito cuando se daña la epidermis o cuando se tira del pelo por el adhesivo. No se desea un adhesivo fuerte sobre la piel herida o inflamada debido al incremento del daño a la piel y al retraso resultante en la curación.

5 En el uso de revestimientos de sacrificio para la piel, se prefiere el fallo del adhesivo del revestimiento al de la piel, en comparación con el adhesivo que elimina una porción de la epidermis, pelo, o tejido de cicatriz cuando se elimina del cuerpo. En el caso del fallo del adhesivo, preferiblemente el adhesivo falla en la interfase adhesivo/substrato, dejando poco o ningún residuo. Por lo tanto, cuando se aplica un adhesivo sensible a la presión más adherente y resistente sobre el adhesivo de sacrificio, el adhesivo más tenaz elimina el adhesivo más débil de la piel, dando lugar a un proceso de eliminación indoloro (o de reducido dolor).

10 Los adhesivos sensibles a la presión de silicona y los adhesivos de gel de silicona, que a menudo se presentan en kits de dos partes que causan la reticulación in situ, generalmente se consideran como los adhesivos más cómodos por su eliminación indolora de la piel. Estos generalmente se aplican primero a un material de soporte, reticulan en el sitio de aplicación, y luego se aplican a la piel. Tienen la desventaja de no ser aplicados como un vendaje adhesivo líquido, lo que limita su capacidad de conformarse de forma íntima a una superficie de piel contorneada o a una
15 superficie de piel herida, dañada o inflamada como lo haría un vendaje adhesivo líquido, lo que permitía a la disolución del polímero fluir hacia las grietas y pliegues de la piel.

En la Publicación Internacional de Número WO 88/05060 se describe un copolímero, especialmente adaptado para su uso como ciertos dispositivos médicos tales como lente de contacto, vendaje para los ojos, piel artificial para quemaduras o apósitos para heridas. El copolímero descrito se prepara mediante copolimerización de una
20 composición de comonomero que comprende al menos (A) una amida acrílica, (B) un ácido vinil carboxílico, y (C) un organosiloxano vinílico copolimerizable. Se describe que los copolímeros resultantes son hidrófilos, blandos, permeables al oxígeno, humectables por los fluidos corporales, resistentes y estables a la deshidratación y a la deposición.

En la Solicitud del Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 2011/0086077, se discuten hidrogeles de silicona altamente reticulados como adhesivos de tejido para la reparación de heridas, en donde los monómeros de silicona y los agentes reticulantes se pueden aplicar como un apósito para heridas, ya sea como una película o como una disolución del monómero en emulsión acuosa aplicado sobre la herida, seguido por polimerización y reticulación directamente sobre la herida. Dicho proceso requiere la activación de la polimerización, que puede generar calor sobre la herida cuando se polimerizan los monómeros. La iniciación de la polimerización usa una
25 mezcla de monómeros que contiene cualquiera de monómeros de vinilo del tipo adición o monómeros del tipo de condensación directamente sobre un tejido. Además del calor que se genera sobre la superficie de la herida o del cuerpo, el proceso es una polimerización in situ, y a menudo está presente monómero residual debido a la polimerización incompleta. Tal monómero residual sobre una superficie cutánea o una herida a menudo conduce a respuestas alérgicas. Adicionalmente, el agua es el disolvente preferido, como una emulsión de aceite-en-agua para esta polimerización, lo que conduciría a reducir el proceso de secado en la piel debido al alto calor de volatilización del agua. Además, la adición de un adhesivo sensible a la presión sobre una formulación de este tipo podría ser difícil si el agua permanece en el hidrogel de silicona.

Por lo tanto, hay una necesidad en la técnica para proporcionar una película de polímero adhesiva, permeable al vapor de agua, íntimamente conformable e insoluble en agua llevada desde un disolvente volátil no urticante que,
40 después de la evaporación del disolvente, forma un revestimiento de polímero que protege a la piel y a las heridas, y actúa como un revestimiento de sacrificio que se puede usar bajo cintas fuertemente adherentes y dispositivos médicos adherentes con el fin de reducir el trauma sobre la piel subyacente después de la eliminación de la cinta o del dispositivo médico.

Resumen

45 Sorprendentemente, en esta invención se ha encontrado que si el nivel del agente reticulante covalente de los polímeros que contienen siloxi en los disolventes no urticantes, volátiles, para los monómeros reticulantes siloxi es sustancialmente mayor que lo indicado en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.795.326, es decir, mayor del 1 % en peso a aproximadamente 16 % en peso, se mantienen la solubilidad y la capacidad de flujo en el disolvente volátil, y disminuye en gran medida la fuerza de adherencia del revestimiento del polímero resultante después de evaporación del disolvente. De hecho, es inesperado que un polímero que contiene siloxi altamente reticulado pueda ser soluble en un disolvente, que una película lisa se pueda adherir a la piel, y que la película del polímero reticulado sea menos adhesiva que el polímero que contiene siloxi no reticulado correspondiente, o que el polímero que contiene siloxi poco reticulado del Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.795.326. Este comportamiento es por tanto contrario a lo sugerido por el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.795.326. Debido al inesperado fenómeno de solubilidad, se pueden usar polímeros que contienen siloxi altamente reticulados en disolventes volátiles, no urticantes como revestimientos de sacrificio bajo adhesivos sensibles a la presión de fuerza adhesiva superior.

Esta invención se refiere a polímeros que contienen siloxi reticulados, solubles y su inclusión en materiales adhesivos líquidos que se pueden usar como revestimientos de sacrificio bajo materiales más adherentes para

5 proteger superficies, tales como aquellas de origen biológico, incluyendo la piel y las mucosas. El componente de polímero del material adhesivo líquido comprende un monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado que contiene al menos un siloxisilano y al menos un monómero reticulante siloxi polimerizable por adición etilénicamente insaturado. La concentración del monómero siloxi reticulante es mayor del 1 % en peso al 16 % en peso del monómero no reticulante de siloxisilano polimerizable, en combinación con otros monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados, si se desea. Otros monómeros o aditivos pueden contribuir a la dureza, suavidad, elasticidad, hidrofobicidad, hidrofiliidad, adhesión aumentada o adhesión disminuida de los revestimientos de polímero de sacrificio.

10 Los revestimientos para vendajes adhesivos de sacrificio de esta invención se basan en un vendaje líquido débilmente adhesivo que forma un revestimiento adhesivo transparente sobre la piel y, cuando se cubre por un sistema más adhesivo, se elimina sin dañar la piel cuando se elimina la cubierta adhesiva que se adhiere fuertemente; es decir, se sacrifica en vez de causar daño o trauma dérmico. Un ejemplo de esta tecnología sería la aplicación de un dispositivo de ostomía, en donde el adhesivo sensible a la presión sobre el dispositivo de ostomía se adhiere a la piel que rodea un estoma. Cuando se llena el dispositivo de ostomía de fluidos corporales, éste se debe eliminar y desechar, y se sustituye por un nuevo dispositivo que contiene un nuevo adhesivo. La eliminación del dispositivo de ostomía puede ser dolorosa debido a la eliminación de una porción de la epidermis del paciente, además de la formación de tejido de cicatriz o del pelo del paciente. Un revestimiento de vendaje de sacrificio podría funcionar al ser una interfaz entre el adhesivo sensible a la presión del dispositivo de ostomía y la superficie de la piel a la que está unido el dispositivo.

20 Otro ejemplo del uso de un revestimiento de vendaje de sacrificio, es cuando se usa una aguja intravenosa en un paciente, la aguja y el tubo se mantienen en su lugar por una cinta quirúrgica adhesiva sensible a la presión fuertemente adherente para mantener el dispositivo seguro frente al movimiento. Cuando se elimina la cinta quirúrgica del dispositivo, se experimenta dolor por el paciente ya que se eliminan una parte de la piel y del cabello. Así, cuando primero se coloca un revestimiento de sacrificio de adhesivo conformal sobre la piel, seguido por la cinta fuertemente adhesiva, se reduce en gran medida el dolor.

30 Los polímeros siloxi reticulados se disuelven cuando se incorporan en siloxanos líquidos volátiles o alcanos volátiles y aparecen homogéneos al ojo humano y fluyen libremente sin la aparición de grumos o material particulado. Esta disolución que contiene polímeros proporciona un revestimiento ligeramente adhesivo, sin escozor, transpirable, impermeable, flexible y de rápido secado, que funciona como un revestimiento de sacrificio protector de la piel cuando se usa bajo un adhesivo más adherente.

En una realización preferida, el contenido del dímero de siloxi es del 1 % en peso al 16 % en peso o entre 2 y 10 % en peso, o entre 3 y 8 % en peso, o entre 4 y 7 % en peso, basado en el peso del polímero de siloxi reticulado.

35 Los polímeros se pueden preparar a partir de la polimerización de los respectivo monómeros en una disolución concentrada al 30 % en peso. Este tipo de condiciones concentradas normalmente facilitan la gelificación con los monómeros reticulantes. Sin embargo, los resultados obtenidos son sorprendentes e inesperados en el hecho de que los sistemas de polímeros altamente reticulados con contenidos de agente reticulante mayores del 1 % en peso y hasta el 16 % en peso son solubles en la disolución y de flujo libre. Las disoluciones de polímeros moldeadas a partir de estas disoluciones son lisas y transparentes, lo que sugiere que los tamaños de los polímeros son más pequeños que la longitud de onda de la luz. Normalmente, bajo tales condiciones de alta reticulación, tiene lugar la insolubilidad por precipitación o la gelificación del polímero resultante, produciendo materiales que no se pueden usar como vendajes adhesivos líquidos solubles y fáciles de aplicar. Además, muchas de las películas de polímero moldeadas parecían ser suaves, dúctiles y/o elásticas, lo que no estaba previsto para películas de polímero altamente reticulado en el estado sólido.

45 El revestimiento adhesivo de sacrificio puede contener medicamentos u otros materiales activos que se pueden liberar con el tiempo sobre zonas seleccionadas, si se desea.

50 Los materiales de revestimiento líquido que contienen los polímeros de esta invención comprenden un polímero que contiene siloxisiloxano reticulado de forma covalente y un sistema de disolvente que comprende un líquido volátil que no es urticante e irritante para un usuario, pero proporciona cuerpo y conformabilidad al líquido. Preferiblemente, el polímero está presente del 1 al 50 % en peso del material de revestimiento, del que se incorpora un monómero reticulante de más del 1 al 16 % en peso basado en la concentración total del polímero, y el líquido volátil del 50 al 99 % en peso del material de revestimiento. El disolvente se reduce al mínimo para facilitar la aplicación del revestimiento adhesivo líquido de sacrificio dentro de un área deseada. El material forma un revestimiento de sacrificio o vendaje en forma de una película ligeramente adhesiva, transparente y seca cuando se aplica a una superficie o a la piel de un usuario.

55 Preferiblemente, el polímero que contiene siloxano comprende al menos un monómero de alquilsiloxisilano que contiene vinilo y preferiblemente comprende un comonómero polimerizable por adición. El líquido volátil es un polidimetilsiloxano de bajo peso molecular, tal como hexametildisiloxano u octametiltrisiloxano; un siloxano cíclico de bajo peso molecular, tal como hexametilciclotrisiloxano u octametilciclotetrasiloxano; un alcano lineal, ramificado o cíclico, tal como propano, butano e isobutano (a presión), pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, destilados

5 de petróleo, o ciclohexano; un clorofluorocarbono tal como tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano y diclorotetrafluoroetano; un fluorocarbono tal como tetrafluoroetano, heptafluoropropano, 1,1-difluoroetano, pentafluoropropano, perfluoroheptano, perfluorometilciclohexano, hidrofluoroalcanos tal como 1,1,1,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, combinaciones de los mismos y similares; un gas volátil a presión, tal como dióxido de carbono líquido; o una mezcla de los mismos. Como se comprenderá, cuando se almacena a alta presión, el dióxido de carbono puede estar presente en forma de un líquido a temperatura ambiente. El disolvente volátil puede ser hexametildisiloxano, isooctano, y mezclas de los mismos. El disolvente volátil puede ser hexametildisiloxano.

10 Para mejorar la solubilidad del polímero se pueden añadir en pequeñas cantidades (10 % en peso o menos) disolventes más polares tales como etanol, isopropanol, acetona, glicerina, propilenglicol, N-metilpirrolidona, y N,N-dimetilacetamida, pero estos disolventes no deben interferir con la composición global del disolvente ni ser urticantes para un usuario.

15 Es una característica de la invención que los materiales líquidos se puedan aplicar en un intervalo de temperaturas de -10°C a +45°C cuando se aplican a la piel, uñas, o a las membranas de las mucosas de un usuario para formar películas que son excelentes revestimientos de sacrificio en minutos. En particular, es una propiedad de los materiales de revestimiento líquidos que una vez que se aplica el material de revestimiento a temperatura ambiente, se puede formar el revestimiento adherente en menos de 5 minutos, menos de 3 minutos, menos de 2 minutos, menos de 1 minuto, menos de 30 segundos o menos de 15 segundos.

20 Estos revestimientos no son una fuente de nutrientes para los microorganismos, son conformables, cómodos y pueden ser elásticos y flexibles. Las películas no irritan la piel y las membranas de las mucosas cuando se pulverizan o depositan de alguna manera durante la aplicación y durante su uso después del secado. Los revestimientos secos formados son sustancialmente impermeables, sin embargo tienen una alta tasa de transmisión de oxígeno y de vapor de agua. Los revestimientos se forman rápidamente a temperatura ambiente estándar (es decir, aproximadamente 25°C (77°F)).

25 La composición líquida y/o la película de polímero seca puede tener diversos medicamentos u otros agentes incorporados a la misma para mantener la esterilidad y/o para su liberación a la zona subyacente del cuerpo de un usuario. Tales películas de polímero pueden funcionar como revestimientos de liberación transdérmica de fármacos, además de funcionar como un modo de liberación controlada hacia la piel. Por ejemplo, las películas de polímero secas pueden contener agentes antibacterianos sólidos en suspensión, agentes antivirales, agentes antifúngicos, agentes antiprotozoarios, antibióticos, agentes antiinflamatorios, agentes antialérgicos, agentes anti-infecciosos, agentes antiparasitarios, agentes anti-transpiración, agentes de curación de heridas, agentes anti-VEGF (por sus siglas en inglés), agentes anti-psoriasis, desinfectantes, agentes anti-prurito, agentes anestésicos, agentes dermatológicos, agentes anti-andrógenos, agentes anti-acné, agentes anti-envejecimiento, agentes anti-parasitarios, agentes antidepresivos, esteroides, y fármacos anti-inflamatorios no esteroideos o materiales similares, que se pueden liberar desde los revestimientos de sacrificio a la piel subyacente.

30 La invención también se dirige a un método de revestir una superficie mediante la aplicación de uno de los materiales de revestimiento líquidos que contienen los polímeros descritos en la presente invención a una superficie con el fin de formar un revestimiento. La superficie puede ser la piel. El método también puede incluir aplicar un adhesivo y/o un dispositivo médico sobre el revestimiento, es decir, usar el revestimiento como un revestimiento de sacrificio.

35 La invención también se dirige al componente de polímero soluble que contiene siloxi reticulado de los materiales de revestimiento líquidos que contienen el polímero descrito en la presente invención. El polímero soluble que contiene siloxi reticulado puede incluir del 34 al 99 % en peso de monómero de al menos un componente monómero que contiene siloxi polimerizable, y más del 1 al 16 % en peso de monómero del agente reticulante que contiene siloxi. De particular importancia, contrariamente a los polímeros que contienen siloxi altamente reticulados conocidos en la técnica, los polímeros que contienen siloxi altamente reticulados descritos en la presente invención tienen un límite de solubilidad en HMDS (por sus siglas en inglés), isooctano o ambos que es al menos un 5 % en peso. Los polímeros que contienen siloxi altamente reticulados pueden tener cualquiera de las composiciones descritas en la presente invención para el componente de polímero de los materiales de revestimiento líquidos que contienen el polímero.

40 Es un objeto de la invención proporcionar materiales de vendaje adhesivo líquido que, después de la evaporación del disolvente, son útiles para proteger superficies biológicas, incluyendo a la piel y a las membranas de las mucosas, al actuar como revestimientos de sacrificio.

45 En otro aspecto de la invención, se proporcionan materiales de vendaje adhesivos líquidos que son útiles para proteger superficies biológicas y formar películas adhesivas, conformables después de la evaporación del disolvente.

50 En otro aspecto, el polímero, cuando se incorpora en líquidos volátiles, no polares, proporciona un vendaje o revestimiento adhesivo líquido, de sacrificio, no urticante, permeable al oxígeno, permeable al vapor de agua, insoluble en agua, transpirable, flexible, adherente, y de rápido curado.

En otro aspecto, el revestimiento adhesivo de sacrificio contiene moléculas terapéuticas u otros ingredientes activos que se pueden liberar de forma gradual sobre zonas seleccionadas.

5 Es un objeto de la invención proporcionar polímeros que contienen siloxisiloxano con más del 1 % en peso de monómero reticulante a la piel que son menos adhesivos que los polímeros que contienen siloxano relacionados que contienen menos del 1 % en peso de monómero reticulante.

Es un objeto adicional proporcionar polímeros que contienen siloxano reticulados en un disolvente no irritante, no urticante, volátil que aparecen homogéneos al ojo humano.

Es un objeto adicional proporcionar polímeros que contienen siloxano reticulados en un disolvente no irritante, no urticante, volátil que es de flujo libre.

10 Es un objeto adicional proporcionar polímeros que contienen siloxano reticulados en un disolvente no irritante, no urticante, volátil que se pueden aplicar sobre la piel o sobre las membranas de las mucosas, seguido por la evaporación del disolvente.

Es un objeto adicional proporcionar polímeros que contienen siloxano reticulados en un disolvente no irritante, no urticante, volátil que, después de evaporación del disolvente, forman películas lisas, sin grumos, transparentes.

15 Es un objeto adicional de esta invención solvatar los polímeros que contienen siloxano reticulados en un disolvente no urticante, volátil de siloxanos lineales y cíclicos, alcanos lineales, ramificados y cíclicos, fluorocarbonos volátiles, clorofluorocarbonos volátiles, y mezclas de los mismos.

Es un objeto adicional de esta invención solvatar los polímeros que contienen siloxano reticulados en dióxido de carbono líquido.

20 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento que contiene un polímero de baja adherencia que se pueda aplicar a la piel o a las membranas de las mucosas procedente de la solvatación y evaporación de un disolvente no irritante, no urticante, volátil.

25 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento transparente o translúcido, no pegajoso que no atraiga o aloje suciedad y que pueda permanecer incoloro y transparente para la visualización de la herida, así como permanecer atractivo desde el punto de vista cosmético.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio sobre la piel bajo un adhesivo de ostomía.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio sobre la piel para la protección contra el trauma por el adhesivo, incluyendo la terapia de heridas con presión negativa.

30 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio para la protección de la piel perilesional.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio para la protección de la piel peritubular.

35 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio para la protección en sitios intravenosos.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio para el trauma por el adhesivo de los tubos endotraqueales.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio para el trauma por el adhesivo de maceración alrededor de tubos de traqueotomía.

40 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio para el trauma por el adhesivo en los sitios de infusión.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de sacrificio para el trauma por el adhesivo de los catéteres tipo condón.

45 Es un objeto adicional de la invención es proporcionar un revestimiento de sacrificio bajo un dispositivo médico adherente.

En otro aspecto, se proporciona un revestimiento transparente que reduce el dolor y la inflamación cuando se aplica a la piel o tejido dañado o irritado.

En otro aspecto, se proporciona un revestimiento que permanece adherente a una superficie cuando se expone a agua, jabones, detergentes externos, y a la mayoría de los productos para el cuidado de la piel.

En otro aspecto, se proporciona un revestimiento que permanece adherente a una superficie cuando se expone a condiciones variables de humedad y temperatura externas.

En otro aspecto, se proporciona un revestimiento que es adherente bajo tensión por flexión, incluyendo doblado, torsión, y estiramiento.

- 5 En otro aspecto, se proporciona un revestimiento que impide la contaminación por microorganismos o partículas exógenas de las heridas o incisiones de la piel o de la membrana de las mucosas.

En otro aspecto, se proporciona un revestimiento que, cuando se aplica, controla la pérdida de fluidos corporales procedentes de un área erosionada.

- 10 Es un objeto adicional de esta invención proporcionar un revestimiento que es insoluble en agua pero es permeable al vapor de agua.

Es un objeto adicional de esta invención proporcionar un revestimiento que es permeable al oxígeno.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar una disolución de polímero de baja tensión superficial que fluirá fácilmente en espacios confinados.

- 15 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento que, después de la aplicación a una superficie y, en ausencia de un adhesivo cubriente sensible a la presión, se libera de esa superficie gradualmente con el tiempo sin necesidad de requerir disolventes aplicados externamente u otros métodos de eliminación.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un revestimiento de adhesivo entre dos sustratos similares o diferentes que se puedan eliminar fácilmente.

Descripción detallada

- 20 En la presente invención se describen polímeros que contienen siloxi reticulados, solubles y materiales de revestimiento líquidos que contienen los mismos, así como, los métodos de uso de los materiales de revestimiento. Los polímeros que contienen siloxi reticulados pueden incluir del 34 al 99 % en peso del monómero de al menos un componente de monómero que contiene siloxi polimerizable, y más del 1 al 16 % en peso del monómero de un agente reticulante que contiene siloxi. Contrariamente a los polímeros que contienen siloxi altamente reticulados conocidos, los polímeros que contienen siloxi altamente reticulados descritos en la presente invención tienen un límite de solubilidad en hexametildisiloxano (HMDS, por sus siglas en inglés), isooctano o ambos de al menos el 5 % en peso. Los polímeros que contiene siloxi altamente reticulados pueden tener cualquiera de las composiciones descritas en la presente invención para el componente de polímero de los materiales de revestimiento líquido que contienen polímero. Los materiales de revestimiento pueden incluir del 1 al 50 % en peso del polímero que contiene siloxi reticulado y del 50 al 99 % en peso de un líquido hidrófobo, volátil no urticante como parte de un sistema de disolvente, donde el polímero que contiene siloxi reticulado se solubiliza en el sistema de disolvente.

- 35 Componentes de monómero que contiene siloxi polimerizable útil en el polímero que contiene siloxi reticulado de la presente invención incluyen siloxisilanos que pueden ser permeables al vapor de agua y al oxígeno. Siloxisilanos polimerizables que se pueden hacer reaccionar individualmente con un agente reticulante y con otros monómeros monoinsaturados para formar copolímeros, terpolímeros, multi-polímeros, polímeros de injerto, polímeros de bloque, polímeros ramificados, polímeros de estrella, o polímeros dendríticos incluyen, pero no se limitan a:

3-metacriloiloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano (TRIS),

3-metacriloiloxipropilpentametildisiloxano,

3-metacriloiloxipropilbis(trimetilsiloxi)metilsilano,

- 40 3-metacriloiloxipropiltris(vinildimetilsiloxi)silano,

3-metacriloiloximetilbis(trimetilsiloxi)(pentametildisiloxanil)silano,

3-metacriloiloxietiltris(pentametildisiloxanil)silano,

Metacriloiloximetilbis(trimetilsiloxi)metilsilano,

Metacriloiloximetiltris(trimetilsiloxi)silano,

- 45 3-metacriloiloxipropilheptaciclopentil-T8-silsesquioxano,

3-metacriloiloxipropilheptaisobutil-T8-silsesquioxano,

3-acriloiloxipropilmetilbis(trimetilsiloxi)silano,

- 3-acriloloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano,
 3-acriloloxipropilpentametildisiloxano,
 3-metacriloxipropil-1,1,1-trifenil-3,3-dimetildisiloxano,
 metacrilato de metilbis(trimetilsiloxi)sililpropilglicerilo,
 5 metacrilato de tris(trimetilsiloxi)sililpropilglicerilo,
 metacriloloximetilfeniltris(trimetilsiloxi)silano,
 itaconato de di[(trimetilsiloxi)sililpropilo],
 3-metacrilamidopropilbis(trimetilsiloxi)metilsilano,
 3-metacrilamidopropiltris(trimetilsiloxi)silano,
 10 3-acrilamidopropiltris(trimetilsiloxi)silano,
 N-(trimetilsiloxi)sililpropil maleimida,
p-vinilfeniltris(trimetilsiloxi)silano,
p-vinilbenciltris(trimetilsiloxi)silano,
 viniloxietiltris(trimetilsiloxi)silano,
 15 vinilnonildimetil(trimetilsiloxi)silano,
 vinilnoniltris(trimetilsiloxi)silano,
 vinilmetilbis(trimetilsiloxi)silano,
 vinilpentametildisiloxano,
 O-(viniloxietil)-N-(tris[trimetilsiloxi]sililpropilo)uretano,
 20 vinilfenilbis(trimetilsiloxi)silano,
 viniltris(dimetilsiloxi)silano,
 viniltris(trimetilsiloxi)silano,
 alliltris(trimetilsiloxi)silano,
 N-tris(trimetilsiloxisilil)propilmaleimida,
 25 itaconato de bis(trimetilsiloxi)sililpropilo,
 polidimetilsiloxano terminado en vinilo,
 carbonato de 3-(trimetilsilil)propil vinilo,
 carbonato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil vinilo,
 carbamato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil vinilo,
 30 carbonato de *t*-butildimetilsiloxietilvinilo,
 carbonato de trimetilsililetilvinilo,
 carbonato de trimetilsililmetilvinilo,
 polidimetilsiloxano monoacrilato,
 polidimetilsiloxano monometacrilato,
 35 polimetilfenilsiloxano monoacrilato,
 polimetilfenilsiloxano monometacrilato,

- polidimetilsiloxanos terminados en monometacriloxipropilo,
 3-acriloiloxipropiltris(polidimetilsiloxanil)silano,
 polidimetilsiloxano terminado en mono(3-acriloxi-2-hidroxiopropoxipropilo),
 carbamato de O-metacriloxietil-N-(trimetilsiloxisililpropilo),
 5 carbamato de O-metacriloxietoxi-N-[bis(trimetilsiloxi)metilsilil]propilo,
 N-(3-metacriloxi-2-hidroxiopropil)-3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)silano,
 (3-metacriloxi-2-hidroxiopropoxi) propilbis(trimetilsiloxi)metilsilano,
 metacrililoiloxi(polietilenoxi)propiltris(trimetilsiloxi)silano, y similares.
- 10 Los monómeros de siloxisilano pueden hacer que el polímero que contiene siloxi reticulado sea soluble en los sistemas de disolvente volátil, no urticantes, no polares, preferidos. Monómeros que contienen siloxi ejemplares incluyen alquilsiloxisilanos polimerizables, arilsiloxisilanos y alquilarilsiloxisilanos, siendo los más preferidos los alquilsiloxisilanos. Los monómeros que contienen siloxi pueden ser alquilsiloxisilanos metacrilados, tal como el 3-metacrililoiloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano (TRIS).
- 15 El componente monómero que contiene siloxi puede estar presente en una cantidad que varía del 34 al 99 % en peso, o del 50 al 99 % en peso, o del 60 a 98,75 % en peso, o del 70 al 98,5 % en peso o del 80 al 98,5 % en peso basado en el peso total del polímero que contiene siloxi reticulado. El componente de monómero que contiene siloxi puede ser al menos el 50 % en peso, o al menos el 60 % en peso, o al menos el 70 % en peso, o al menos el 80 % en peso, o al menos el 84 % en peso, o al menos el 90 % en peso basado en el peso total del polímero que contiene siloxi reticulado.
- 20 Como se usa en la presente invención, un polímero es "soluble" o está "solubilizado" cuando la cantidad de polímero presente en el sistema de disolvente está completamente disuelta en el sistema de disolvente sin que el polímero forme un precipitado o partículas de gel hinchadas, visibles en la disolución. Como se usa en la presente invención, el término "límite de solubilidad" es la cantidad máxima, medida como un porcentaje del peso total de la disolución, de un polímero dado que se puede disolver en un sistema de disolvente dado. Por ejemplo, el polímero que contiene
- 25 siloxi reticulado puede tener un límite de solubilidad de al menos un 5 % en peso, al menos un 10 % en peso, al menos un 15 % en peso, al menos un 20 % en peso, al menos un 25 % en peso, o al menos un 30 % en peso en HDMS, isooctano o en cualquier otro sistema de disolvente descrito en la presente invención, basado en el peso total del material de revestimiento que contiene el polímero, líquido.
- 30 En los polímeros de esta invención también se pueden incorporar otros monómeros polimerizables por adición para modificar la adhesión, cohesión, elasticidad, flexibilidad, dureza, transparencia, opacidad, color, fluorescencia, absorbancia de ultravioleta, absorbancia de infrarrojos, índice de refracción aumentado o disminuido, permeabilidad al oxígeno, solubilidad del oxígeno, contenido de agua, permeabilidad al vapor de agua, biodegradación, citotoxicidad, agrietamiento, fractura, densidad, expansión térmica, fluencia, compresión, capacidad calorífica,
- 35 conductividad térmica, temperatura de transición vítrea, y combinaciones de las mismas. Comonómeros polimerizables por adición típicos que se pueden hacer reaccionar con los vinilalquilsiloxisilanos para formar multipolímeros son: metacrilato de metilo, acrilato de metilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de n-laurilo, metacrilato de n-laurilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isodecilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de bencilo, acrilato de
- 40 2-butoxietilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, anhídrido metacrílico, acetoacetato de 2-(metacrililoiloxi)etilo, acrilato de etilo, metacrilato de behenilo, metacrilato de etilo, itaconato de dimetilo, itaconato de di-n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de furfurilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopropilo, o-metilestireno, estireno, *p*-t-butilestireno, 4-metoxiestireno, N-vinilcarbazol, acrilato de n-octadecilo, metacrilato de n-octadecilo, metacrilato de 2-feniletilo,
- 45 metacrilato de n-tridecilo, benzoato de vinilo, naftaleno de vinilo, itaconato de di-isooctilo, acrilamida, N-metilacrilamida, N-fenilacrilamida, N-etilacrilamida, N-(hidroximetil)acrilamida, N-(hidroximetil)metacrilamida, N-[tris(hidroximetil) metilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-difenilmetilacrilamida, N-(trifenilmetil)metacrilamida, N-acrilolamidoetoxietanol, diacetona acrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilftalamida, N-(2-metacrililoiloxietil)etilen urea, N-(2-metacrilamidoetil)etilen urea, 4-acriloilmorfolina, maleimida, N-metilmaleimida, N-(2,3-dihidroxiopropil)maleimida, N-vinilsuccinimida, N-vinildiacetamida, epsilon-acrilolilisina, N-acriloluracil, N-acrilolimina, N-acrilolildenina, N-acriloliguanina, N-acrilolurea, N-acriloliguanidina, N-acrilglucosamina, N-allilpirrolidona, N-allilacetamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, vinilbencil-N,N-dimetilamina, metacrililoiloxietilamina, N-vinilimidazol, 4(5)-vinilimidazol, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina,
- 55 vinyltriazina, 4-aminoestireno, *p*-hidroxiestireno, metacrilato de 2-hidroxiacetilo, acrilato de 2-hidroxiacetilo, metacrilato de

glicerilo, acrilato de glicerilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, monoacrilato de poli(etilenglicol), monometacrilato de poli(etilenglicol), metacrilato de poli(etilenglicol monometil éter), monoacrilato de dietilenglicol, monometacrilato de dietilenglicol, monoacrilato de trietilenglicol, monometacrilato de trietilenglicol, monoacrilato de tetraetilenglicol, monometacrilato de tetraetilenglicol, metacrilato de trietilenglicol metil éter, metacrilato de trifenilmetilo, y similares.

5 Además se pueden usar siloxanos monoméricos fluorados, itaconatos fluorados, metacrilatos o acrilatos fluorados, tales como metacrilato de hexafluoroisopropilo. Además, en ciertos casos, se pueden usar monómeros ácidos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, acrilato de β -carboxietilo, maleato de mono-2-(metacrililoiloxi)etilo, succinato de mono-2-(metacrililoiloxi)etilo, ácido 2-acetamidoacrílico, ácido 2-acrilamidoglicólico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico y sus sales, y ácido vinilbenzoico, en particular para coordinar con

10 compuestos biológicamente activos, catiónicos. Alternativamente, se pueden añadir monómeros catiónicos para aumentar la adhesión a superficies aniónicas, que incluyen cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil] trimetilamonio, cloruro de (3-metacrililoiloxi)etilo)trimetilamonio y cloruro de vinilbencil trimetilamonio, y sales relacionadas. También se pueden añadir monómeros Zwitteriónicos tales como la sal interna del [3-(metacrililoilamino)propil]dimetil(3-sulfopropil) hidróxido de amonio y la sal interna del [2-(metacrililoiloxi)etil]dimetil-(3-sulfopropil) hidróxido de amonio. Los monómeros polimerizables por adición pueden estar presentes en el polímero que contiene siloxi reticulado en una cantidad que varía del 3 al 60 % en peso, o del 10 al 55 % en peso, o del 20 al 50 % en peso, o del 30 al 48 % en peso, o del 35 al 47,5 % en peso basado en el peso total del polímero que contiene siloxi reticulado. El componente de monómero polimerizable por adición puede ser al menos 10 % en peso, o al menos 20 % en peso, o al menos 30 % en peso, o al menos 40 % en peso, o al menos 46,4% en peso, o al menos 60 % en peso basado en el peso total del polímero que contiene siloxi reticulado.

Comonómeros polimerizables preferidos incluyen metacrilato de metilo, N-isopropilacrilamida, itaconato de dimetilo, itaconato de n-dibutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, N-vinilpirrolidona, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, y metacrilato de N, N-dimetilaminoetilo y combinaciones de los mismos, siendo los más preferidos metacrilato de metilo, acrilato de isooctilo y N-isopropilacrilamida, y siendo el más preferido el metacrilato de metilo.

25

En ciertos casos, en particular con los monómeros altamente hidrófilos, se puede incorporar un co-disolvente volátil hidrófilo, tal como etanol, etanol/agua, isopropanol, o isopropanol/agua, o N,N-dimetilacetamida con el siloxano volátil o con el disolvente alcano volátil. Para monómeros iónicos relativamente insolubles, puede ser particularmente útil incorporar N,N-dimetilacetamida. Por ejemplo, el co-disolvente puede estar presente a una concentración del 10 % en peso o menos del total del disolvente, o 7 % en peso o menos, o 5 % en peso o menos, o 3 % en peso o menos, o 1 % en peso o menos, o 0,5 % en peso o menos. El co-disolvente puede estar presente en una concentración de al menos 0,01 % en peso del disolvente total.

30

Agentes reticulantes no-siloxi polimerizables típicos que son útiles en la preparación de polímeros reticulados pueden incluir, pero no se limitan a, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de poli(etilenglicol), trimetacrilato de trimetilolpropano, N,N-metilenbis(acrilamida), triacrilato de trimetilolpropano, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, N,N'-(1,2-dihidroxietileno)bisacrilamida, 1,4-bis(acrililo)piperazina, dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 4,4'-isopropilidendifenol, dimetacrilato de bisfenol A, divinilbenceno, divinilsulfona, dimetacrilato de 1,14-tetradecanodiol, dimetacrilato de polibutadieno, dimetacrilato de diuretano, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de poli(propilenglicol), y disulfuro de bis(2-metacrililoilo)oxietilo. Tales monómeros reticulantes polimerizables por adición no se prefieren en la copolimerización con monómeros de siloxisilano polimerizables por adición en concentraciones donde el contenido total de agente reticulante es mayor del 1 % en peso para formar vendajes adhesivos líquidos de sacrificio solubles.

35

Agentes reticulantes siloxi polimerizables por adición incluyen 1,3-bis(metacriloximetil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,3-bis(3-acrilamidopropil)tetrametildisiloxano, 1,3-bis(metacrilamidopropil)tetrametildisiloxano, α,ω -bis(metacriloloxialquil)olidimetilsiloxanos, 1,3-bis(3-metacriloxipropil)-1,1,3,3-tetraquis(trimetilsiloxi)disiloxano (dímero del TRIS, abreviado D-TRIS), 1,3-bis(3-metacriloxipropil)tetrametildisiloxano, 1,3-bis(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxipropil)tetrametildisiloxano, 1,3-bis(metacriloxipropil)-1-metacrililoiloxipropilbis(trimetilsiloxi)siloxi-1,1,3-tris(trimetilsiloxi)disiloxano (trímero del TRIS, abreviado T-TRIS), 1,1,1,3,3,3-hexaquis(metacriloximetil)disiloxano, 1,2,3,4,5,6-hexaquis(metacriloximetil)benceno, tris(3-metacriloxipropil)trimetilsiloxisilano, tetraquis(3-metacriloxipropil)silano, 1,3-bis[4-viniloxicarbonilo]but-1-il]tetrametildisiloxano, y similares. De los monómeros reticulantes de siloxisilano, se prefieren 1,3-bis(3-metacriloxipropil)-1,1,3,3-tetraquis(trimetilsiloxi)disiloxano (D-TRIS), metacrililoiloxipropilbis[metacrililoiloxipropildi(trimetilsiloxi)]siloxisilano (T-TRIS), α,ω -bis(metacriloloxialquil)olidimetilsiloxanos, y copolímero de (metacriloxipropil)metilsiloxano-dimetilsiloxano, siendo el más preferido el D-TRIS y los α,ω -bis(metacriloloxialquil)olidimetilsiloxanos, y siendo el más preferidos el D-TRIS. Los agentes reticulantes siloxi polimerizables pueden estar presentes en una cantidad que varía del 1 al 16 % en peso, o del 2 al 10 % en peso, o del 3-8 % en peso, o del 4-7 % en peso, basado en el peso total del polímero de siloxisilano reticulado.

45

50

55

Los polímeros de siloxisilano reticulados pueden ser polímeros reticulados de monómeros de siloxisilano sólo, o polímeros reticulados de monómeros de siloxisilano con otras clases de comonómeros de vinil polimerizables. Lo más preferiblemente, el monómero de siloxisilano se deriva de un homopolímero cuya temperatura de transición

60

vítrea es inferior a 0°C. Lo más preferiblemente, el monómero de siloxisilano es TRIS. Preferiblemente, el polímero de siloxisilano reticulado incorpora un monómero hidrófobo, y más preferiblemente un monómero hidrófobo cuyo homopolímero es un termoplástico, transparente, rígido. Lo más preferiblemente, el comonómero rígido añadido es metacrilato de metilo. El agente reticulante preferido es un siloxano o siloxisilano vinil polimerizable di-, tri-, o multifuncional, por ejemplo, D-TRIS. Algunos otros polímeros de siloxisilano reticulados ejemplares incluyen monómeros hidrófobos, preferiblemente monómeros hidrófobos cuyos homopolímeros forman termoplásticos transparentes, rígidos.

Para polimerizaciones con monómeros de siloxisilano, es preferible usar dímeros de siloxisilano como agentes reticulantes debido a su mayor solubilidad y compatibilidad en un disolvente de siloxano volátil tal como hexametildisiloxano. Para la polimerización por reticulación del monómero TRIS, el agente reticulante preferido es un dímero del TRIS, a una concentración de agente reticulante preferida que varía de más del 1 % en peso al 16 % en peso, o del 2 al 10 % en peso, o del 3 al 8 % en peso o 4-7 % en peso de la concentración total del monómero en el polímero. Algunas de estas formulaciones también pueden incluir el trímero del TRIS en el dímero del TRIS a concentraciones de hasta un 1,1 % en peso, o hasta un 0,5 % en peso, o hasta un 0,3 % en peso basado en la concentración total del monómero. El trímero del TRIS puede estar presente en una cantidad de al menos 0,05 % en peso, o al menos 0,1 % en peso o al menos 0,15 % en peso.

Monómeros del TRIS útiles en la presente invención se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, de Silar Laboratories, Wilmington, Carolina del Norte. Se usaron dos monómeros del TRIS con diferentes contenidos de dímeros del TRIS, un TRIS que contenía un 0,3 % en peso del D-TRIS y un TRIS que contenía un 9,3 % en peso del D-TRIS y un 1,1 % en peso del T-TRIS. Además, el D-TRIS se obtuvo de Gelest Inc., Morrisville, PA y se añadió en diferentes proporciones al monómero TRIS que contenía un 0,3 % en peso del D-TRIS.

Para la iniciación de la polimerización, se pueden usar iniciadores de radicales libres en la formación de los polímeros, que incluyen azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), 2,2'-azobis-(2-metilbutanonitrilo), 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azodi(2,4-dimetilvaleronitrilo), dihidrocloruro de 2,2'-azobisamidinopropano, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen isobutiramidina), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetil valeronitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de benzoilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi) hexano, peróxido de acetilo, peróxido de cumilo, peróxido de *t*-butilo, hidroperóxido de *t*-butilo, iniciadores redox y similares. La polimerización se puede llevar a cabo por técnicas en disolución, emulsión, suspensión o precipitación. Además de la iniciación térmica, la polimerización se puede iniciar también por oxidación-reducción (iniciadores redox), fotoiniciadores de luz visible o UV, irradiación con rayos gamma, irradiación sónica, o por iniciadores de polimerización controlada (radicales latentes).

Si se desean polímeros siloxi de bloque, de injerto, o de estrella reticulados, estos se pueden preparar preferentemente usando técnicas conocidas, que incluyen, pero no se limitan a, Polimerización por Radicales por Transferencia de Átomos (ATRP, por sus siglas en inglés), Polimerización por Transferencia de Cadena Mediante Adición-Fragmentación Reversible (RAFT, por sus siglas en inglés), Polimerización por Radicales Libres Estables (SFRP, por sus siglas en inglés), Polimerización por Radicales Mediada por Nitróxido.

El disolvente volátil para el polímero que contiene siloxano reticulado es preferiblemente un siloxano lineal o un siloxano cíclico, tal como hexametildisiloxano (HDMS, por sus siglas en inglés), octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, y octametiltrisiloxano, o un alcano lineal, ramificado o cíclico, tal como propano, isobutano, butano líquido (por ejemplo, a presión), pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, destilados del petróleo, ciclohexano, hidrocarburos fluorados, tales como tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, diclorotetrafluoroetano, tetrafluoroetano, heptafluoropropano, 1,1-difluoroetano, pentafluoropropano, perfluoroheptano, perfluorometilciclohexano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, clorofluorocarbonos, además del dióxido de carbono líquido, y combinaciones de los mismos. Como se usa en la presente invención, "volátil" tiene su significado estándar, es decir, se puede evaporar rápidamente a temperaturas y presión normales. Por ejemplo, un disolvente puede ser volátil si una gota métrica (1/20 ml, 50 µl) del disolvente se evapora completamente entre 20-25°C dentro de 5 minutos, o dentro de 4 minutos, o dentro de 3 minutos, o dentro de 2 minutos, o dentro de 1 minuto, o dentro de 30 segundos, o dentro de 15 segundos.

Adicionalmente, se puede añadir un promotor de adhesión al polímero de revestimiento mezclado con el disolvente volátil. Los promotores de adhesión funcionan generalmente mediante el aumento de la fluencia (flujo) y de la pegajosidad (adherencia) de un sistema de polímero. Preferiblemente, los revestimientos de la presente invención muestran una baja pegajosidad. Los promotores de adhesión preferidos incluyen acetato isobutirato de sacarosa y polímeros fluidos de bajo peso molecular de polisiloxanos que contienen fenilo, especialmente feniltrimeticona (Dow Corning® 556 Fluido Grado Cosmético), siendo la más preferida la feniltrimeticona.

Si se desean propiedades biocidas para el revestimiento de polímero, se pueden añadir agentes anti-infecciosos, tales como nano-partículas de plata, sulfadiazina de plata, sales de biguanida tales como digluconato de clorhexidina, dihidrocloruro de alexidina, o hidrocloruro de poli(hexametilen biguanida) como sólidos en suspensión al polímero de revestimiento en el disolvente volátil, así como antibióticos tópicos sólidos tales como neomicina, polimixina B, y bacitracina. De manera similar se pueden añadir otros materiales sólidos biológicamente activos,

tales como agentes anti-prurito, tales como manzanilla, eucalipto, alcanfor, mentol, óxido de zinc, talco, y calamina, agentes anti-inflamatorios, tales como corticosteroides, agentes antifúngicos, tales como hidrocloruro de terbinafina y nitrato de miconazol, agentes anti-inflamatorios no esteroideos, tales como ibuprofeno. También se pueden añadir aceites esenciales como agentes saborizantes, agentes aromáticos, o agentes antimicrobianos, incluyendo timol, mentol, madera de sándalo, canela, jazmín, lavanda, pino, limón, rosa, eucalipto, clavo, naranja, menta, hierbabuena, menta, citronela, bergamota, limoncillo, ciprés, nuez moscada, abeto, árbol de té, gaulteria, vainilla, y similares. Después de la evaporación del disolvente, volátil, el revestimiento de polímero contendrá ingredientes biológicos o farmacéuticos activos atrapados para su liberación controlada a una superficie biológica.

Otros usos y ventajas

10 Los materiales de revestimiento líquidos ligeramente adhesivos de esta invención pueden ser útiles para proteger o tratar piel, uñas y membranas de las mucosas, por ejemplo, erupciones, cortes en la piel, abrasiones, escaras de decúbito, incisiones, ampollas, irritación por hiedra venenosa, picaduras de mosquitos, eczema, urticarias, piel agrietada por sequedad, gomas de abrasión y otras superficies orales, hemorroides y zonas abradidas del cuerpo, piel inflamada y tejido de cicatriz, pie de atleta, tiña inguinal, infecciones por herpes y, otras incisiones y heridas en las membrana de las mucosas. El material de revestimiento reticulado es útil en áreas superficiales expuestas a altos niveles de movimiento, por ejemplo, nudillos, rodillas, codos, pies y similares. Un revestimiento ligeramente adherente es capaz de ser arrancado de una superficie a la que se aplica sin causar ruptura o desgarro de la superficie. Para superficies biológicas tales como la piel, sin eliminar porciones de la epidermis o dañar piel, cicatrices o tejido debajo del revestimiento ligeramente adherente.

20 Debido a que el revestimiento de sacrificio no es urticante y cubre rápidamente las terminaciones nerviosas expuestas, el dolor se reduce inmediatamente. Para la piel y las superficies de las mucosas dañadas, la curación parece ocurrir más rápidamente en comparación con la curación en ausencia del vendaje líquido. Esto se puede deber a la mejorada permeabilidad al oxígeno de la película y a su capacidad de transmitir el vapor de agua, así como a su capacidad para prevenir la contaminación microbiana.

25 Los dispositivos médicos adherentes al cuerpo se pueden revestir con los materiales de revestimiento según la invención. Ejemplos de dispositivos médicos adherentes al cuerpo a los que se pueden aplicar los materiales de revestimiento de la invención incluyen, pero no se limitan a, vendas, parches, espumas, y apósitos para heridas, así como dispositivos médicos usados para procedimientos tales como colostomías, ileostomías, ileostomías de Kock, enterostomías y yeyunostomías.

30 Otros usos médicos adicionales incluyen la formación de películas para su uso en la eliminación de labios agrietados, herpes labial, el tratamiento de superficies corporales internas y la proporción de protección a la piel y a otras superficies que puedan ser medicadas antes de la aplicación.

Los revestimientos de sacrificio de esta invención se podrían usar para aplicaciones diferentes al cuidado corporal médico. Por ejemplo, el revestimiento ligeramente adherente se podría usar (i) como un revestimiento bajo etiquetas tales que las etiquetas se puedan eliminar de un artículo sin dejar adhesivo o una parte de la etiqueta cuando se elimina la etiqueta, (ii) como un revestimiento de sacrificio bajo cinta de pintores para proporcionar líneas de pintura nítidas con una fácil eliminación de la cinta de pintor sin el decapado de la pintura o para la eliminación de manchas, (iii) como una membrana permeable al oxígeno o al vapor de agua, o (iv) como un revestimiento antimicrobiano fácilmente eliminable sobre superficies tales como mesas y suelos. El revestimiento que incorpora un fungicida en suspensión se podría usar para proteger la lechada en superficies de baldosas. El revestimiento se podría usar como una película permeable al vapor de agua para proteger a las plantas y a las flores de la deshidratación o para protegerlas de las enfermedades. El revestimiento también se podría adherir ligeramente al papel, con una fácil eliminación de las piezas unidas. Además, se pueden usar las películas secas que contienen monómeros hidrófobos e hidrófilos para prevenir la niebla que se forma sobre superficies, tales como en el vidrio de los parabrisas o en las máscaras de buceo. Además, el revestimiento adhesivo líquido es más útil como un protector solar con la incorporación de absorbentes de UV. Se debe entender que el propio revestimiento comprende el polímero que contiene siloxi reticulado y los aditivos, pero no el sistema de disolvente, que se evapora una vez que se aplica a la superficie el material de revestimiento que contiene el polímero, líquido.

50 Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo de ilustración, no a modo de limitación. Aunque se han proporcionado ejemplos específicos, la descripción anterior es ilustrativa y no restrictiva. En la presente invención, una cualquiera o más de las características de las realizaciones descritas previamente se pueden combinar de cualquier manera con una o más características de cualquiera otra realización. Además, para los expertos en la técnica resultarán evidentes muchas variaciones de la invención tras la revisión de la memoria descriptiva. El alcance de la invención no se debe, por tanto, determinar con referencia a la descripción, sino que en su lugar se debe determinar con referencia a las reivindicaciones adjuntas junto con el alcance completo de sus equivalencias.

Todas las publicaciones y documentos de patente citados en esta solicitud se incorporan por referencia en la parte pertinente a todos los efectos en la misma medida como si cada documento de patente o publicación individual estuviera indicado de manera individual. Mediante la cita de varias referencias en la presente invención, los solicitantes no admiten referencia particular a una de ellas, es "técnica" de su invención.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin limitarla por ello. Se entenderá que se pueden hacer variaciones y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Los monómeros, agentes reticulantes y disolventes usados en estos ejemplos incluyen:

- 5 TRIS (que contiene un 0,3 % del D-TRIS): 3-metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano, Silar Laboratories, Lote # 0121708 y Lote # 042170, (no se indica trímero en ninguna de las muestras).

TRIS (que contiene un 9,3 % del D-TRIS y un 1,1 % del T-TRIS): Silar Laboratories, Lote # 112210NTL.

Dímero del TRIS (D-TRIS): 1,3-bis(3-metacriloxipropil)-1,1,3,3-tetraquis(trimetilsiloxi)disiloxano, Gelest, Inc., Lote # 2E-18 243, 90 % de pureza.

- 10 MMA: metacrilato de metilo, Alfa Aesar, Lote # 15955.

IOA: acrilato de isooctilo, Sartomer, Lote # KTE0774.

NIPAM: N-isopropil acrilamida, Jarchem, Lote # N60206

EGDMA: dimetacrilato de etilenglicol, Sartomer, Lote # KTB0237.

SR350: trimetacrilato de trimetilolpropano, Sartomer, Lote # VHL5473.

- 15 CN301: dimetacrilato de polibutadieno, Sartomer, Lote # JJH7507.

RMS-033: copolímero de 2-4 % en moles de (metacriloxipropil)metilsiloxano - 96-98 % mol de dimetilsiloxano, Gelest, Lote # 2H-18870.

DMS-R11: bis(metacriloxipropil-terminado) polidimetilsiloxano, peso molecular 900-1.200, Gelest, Lote # 2K-19482.

VAZO 67: 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo), DuPont, Lote # 80224368.

- 20 VAZO 52: 2,2'-azodi(2,4-dimetilvaleronitrilo), DuPont, Lote # 100119418.

Acetato de etilo: VWR, Lot # 080910E.

HMDS: hexametildisiloxano, Dow Corning, Lote # 0004990331.

Isooctano: VWR, Lote # 022009A.

Metanol: VWR, Lote # 073008A.

- 25 DMI: itaconato de dimetilo: Sigma Aldrich, Lote # MKBC2742V.

DBI: itaconato de di-n-butilo: Sigma Aldrich, Lote # MKBC5067.

OMTS: Octametiltrisiloxano, Dow Corning, Lote # 0001903485.

Heptano: Alfa Aesar, Lote # K12T028.

- 30 Todos los monómeros, disolventes, e iniciadores se usaron como se recibieron. Para el D-TRIS, la concentración del dímero en todas las tablas se basó en el 90 % de pureza, siendo el 10 % restante el monómero TRIS.

Ejemplo 1

Procedimiento de síntesis para el polímero reticulado de TRIS que contiene un 0,3 % en peso de D-TRIS:

- 35 A 85,12 g de TRIS (que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS) pesados en un vaso de precipitados de 1 L se añadieron 0,6380 g de Vazo® 67. A esto, se añadieron 320 g de acetato de etilo. La mezcla se agitó hasta que se disolvieron completamente todos los componentes, y la solución se transfirió a un recipiente de resina de tres bocas equipado con una entrada de nitrógeno, un termómetro, y un condensador. El recipiente se calentó con una manta de calentamiento donde la temperatura de polimerización se elevó a 80°C. Se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 1 h y después se disminuyó lentamente a 67°C durante aproximadamente 35 min. Se dejó evolucionar la polimerización durante un total de 6 h. Luego, se pesaron 0,2128 g de Vazo® 52, se diluyeron con acetato de etilo y se añadieron a la reacción. El recipiente de resina se agitó suavemente y se aumentó la temperatura a 75°C. Se dejó que continuara la polimerización a esta temperatura durante otras 3 h. Se evaporó el disolvente a temperatura ambiente hasta que el volumen de la disolución era de aproximadamente un 10 % del original. La solución se vertió en 1 L de metanol y se dejó reposar durante 24 h con el fin de precipitar el polímero. Se separó el licor madre por decantación y se añadieron 300 ml de metanol. La mezcla se agitó en un agitador

5 durante 2 horas a temperatura ambiente (20-25°C), y luego se dejó reposar durante 3 h a temperatura ambiente (20-25°C). Se aisló el polímero y se cambió el metanol y se repitió el proceso de lavado. El polímero se lavó de esta manera un total de cinco veces. En la mezcla de metanol, el polímero era insoluble pero se hinchaba. El polímero, de composición 99,7 % en peso de TRIS y 0,3 % en peso de D-TRIS (Tabla 1), se secó bajo una lámpara a aproximadamente 45°C durante 8 días.

Ejemplo 2

Síntesis representativa de polímeros reticulados de TRIS (que contiene un 0,3 % en peso de D-TRIS), con adición de D-TRIS:

10 Se cargo una botella de vidrio Schott Duran® de 25 ml con 0,4868 g (0,64 mmol) de D-TRIS (1,3-bis(3-metacriloxipropil)tetraquis(trimetilsiloxi)disiloxano; grado técnico, 90 % de pureza; Gelest, lote # 2E-18243; [CAS # 80722-63-0]). A esto, se añadieron 2,5128 g (5,9 mmol) de TRIS 3-metacriloxipropil tri(trimetilsiloxi)silano, 99,7 % de pureza; Silar Labs, lote # 042710; [CAS # 17096-07-0]). Esto fue seguido por la adición de 4,0234 g de hexametildisiloxano, Dow Corning, lote # 0004990331; [CAS # 107-46-0]. A continuación, se cargó una segunda
15 botella de vidrio Schott Duran® de 25 ml con 0,1554 g de iniciador 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo)(Vazo® 67), [CAS # 13472-08-7]. Esto fue seguido por la adición de 20,0001 g de hexametildisiloxano. La botella se selló y se agitó hasta que se disolvió el Vazo™ 67. A la botella previamente cargada con el monómero se añadieron 3,0009 g de esta disolución madre, aportando 0,0233 g (0,12 mmol) de iniciador.

20 Después, la disolución combinada se purgó con nitrógeno durante 5 min antes de ser sellada y colocada en un baño de aceite equilibrado a 70°C. Se dejó proceder la reacción durante seis horas antes de ser retirada del baño de aceite y se enfrió a temperatura ambiente. Luego se retiró la tapa y se dejó reposar la botella durante la noche.

Luego se vertió la disolución homogénea de la reacción como una corriente fina en 150 ml de metanol agitado vigorosamente. Esto dio como resultado inmediatamente un precipitado opalescente, globular. El polímero y el metanol se colocaron en un agitador y se agitaron durante 3 h. Luego se decantó el metanol y se añadieron 50 ml de metanol fresco. Se continuó con la agitación durante 3 h adicionales. Este procedimiento se repitió para un total de
25 tres lavados de 50 ml durante un período de 9 h. Para el 4º lavado y el lavado final, se dejó precipitar al polímero en 50 ml de metanol sin agitar durante 16 h (durante la noche). Luego se secaron los polímeros durante 3 días a presión reducida (aspirador). El rendimiento fue de 2,7386 g de polímero incoloro, ópticamente transparente.

30 Se cree que el TRIS y el D-TRIS tienen la misma reactividad radical debido a la similitud de sus estructuras polimerizables, que posiblemente conduzcan a polímeros reticulados que son aleatorios en su estructura. Este comportamiento facilitaría la copolimerización del TRIS y D-TRIS.

El comportamiento solubilidad/gel de estos polímeros también se muestra en la Tabla 1. La solubilidad del polímero purificado en HMDS (por sus siglas en inglés) se denota por cualquiera de un Sí o No, con un Sí se indica una disolución fluida y con un No se indica que se produjo la formación de gel. En esta Tabla, las cargas del polímero eran al 10 % en peso del polímero. La solubilidad, señalada por disoluciones capaces de fluir, se encontró para
35 polimerizaciones de TRIS y D-TRIS a concentraciones del agente reticulante de hasta un 16,0 % en peso, observándose la gelificación al 18,0 % en peso. En las disoluciones solubles no estaban presentes partículas de gel o precipitado, y las películas coladas a partir de estas disoluciones eran transparentes y suaves. Estos resultados son muy sorprendentes ya que se podían mantener disoluciones fluidas a niveles muy altos de agente reticulante añadido.

40

Tabla 1. Polímeros de TRIS reticulados con D-TRIS

TRIS (% en peso)	D-TRIS (% en peso)	Solubilidad en HMDS
99,7	0,3	Sí, fluido
98,0	2,0	Sí, fluido
95,9	4,1	Sí, fluido
95,0	5,0	Sí, fluido
94,0	6,0	Sí, fluido
93,0	7,0	Sí, fluido
92,0	8,0	Sí, fluido
91,0	9,0	Sí, fluido
88,0	12,0	Sí, fluido
85,0	15,0	Sí, fluido
84,0	16,0	Sí, fluido
82,0	18,0	No, formación de gel
80,0	20,0	No, formación de gel
78,0	22,0	No, formación de gel

La películas de polímero secas que contenían del 4,1 al 8,0 % en peso de D-TRIS eran elásticas.

5 Ejemplo 3

Procedimientos de síntesis para TRIS (que contiene un 0,3 % en peso de D-TRIS)/MMA más D-TRIS añadido y TRIS (que contiene un 9,3 % en peso de D-TRIS y un 1,1 % en peso de T-TRIS)/MMA:

10 Para muestras con sólo D-TRIS, se siguieron procedimientos similares a los del Ejemplo 2, excepto que se añadieron diferentes niveles de D-TRIS al TRIS, que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS, además del MMA. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un disolvente de HMDS en botellas de Schott Duran® al 30 % de sólidos en un disolvente total de 7 g de HMDS con 0,0225 g de Vazo® 67 como iniciador. Las reacciones de polimerización se desgasificaron con nitrógeno, se sellaron, y se colocaron en un baño de aceite durante 6 horas a 71-72°C. La concentración de los monómeros usados se muestra en la Tabla 2.

15 Para muestras con D-TRIS y T-TRIS, se siguieron procedimientos similares a los del Ejemplo 2, excepto que se añadieron diferentes niveles de D-TRIS al TRIS, que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS, y al TRIS, que contenía un 9,3 % en peso de D-TRIS y un 1,1 % de T-TRIS, además del MMA, y las polimerizaciones se llevaron a cabo en disolvente HMDS en botellas Schott Duran® al 30 % de sólidos en un disolvente total de 7 g de HMDS con 0,0225 g de Vazo® 67 como iniciador. Las reacciones de polimerización se desgasificaron con nitrógeno, se sellaron, y se colocaron en un baño de aceite durante 6 horas a 71-72°C. La concentración de los monómeros usados se muestra en la Tabla 2.

25 En esta investigación las solubilidades de los copolímeros de TRIS con MMA, reticulados por D-TRIS y algunas muestras también con T-TRIS, se recogen en la Tabla 2. El dímero del TRIS estaba o bien en el monómero TRIS en una concentración del dímero del 0,3 % en peso o del 9,3 % en peso, o añadido como un monómero separado a concentraciones de hasta un 5,6 % en peso. Para la muestra TRIS que contenía D-TRIS al 9,3 % en peso, el T-TRIS era un 1,1 % en peso adicional, con un contenido final del T-TRIS del 0,2 y del 0,3 % en peso en el polímero reticulado. La solubilidad al 10 % en peso en HMDS, isooctano, octano, y octametiltrisiloxano se determinó a partir de los polímeros aislados y purificados colocados en estos disolventes. Se aprecia que en los polímeros que contenían hasta un contenido total de agente reticulante del 5,6 % en peso, se mantenía la solubilidad en

hexametildisiloxano, isooctano, heptano, y octametiltrisiloxano. La pegajosidad a la fijación a un dedo era mínima en todos los casos, indicando una baja resistencia adhesiva a una superficie biológica.

5 La pegajosidad se asocia con la resistencia adhesiva del revestimiento, en donde una alta pegajosidad indica un revestimiento altamente adhesivo y una baja pegajosidad indica un revestimiento ligeramente adhesivo. Siendo esto último lo preferido para un revestimiento de sacrificio. La pegajosidad de los polímeros preparados en esta investigación se evaluaron usando una escala del 0 al 5, donde un valor de 5 era para un revestimiento previamente aplicado a una primera superficie que se adhería a un dedo y que no se caía cuando se elevaba el dedo desde el revestimiento y se tenía que eliminar el revestimiento con la otra mano o mediante agitación. Por otro lado, un valor de 0 para el revestimiento era cuando se caía el revestimiento del dedo a medida que se elevaba el dedo desde el revestimiento.

10 Además, es importante señalar que estas polimerizaciones reticulantes se llevaron a cabo a una concentración del 30 % en peso del monómero, sin embargo, incluso a estos altos niveles de monómero y de agente reticulante, todavía era posible producir polímeros solubles usando estas polimerizaciones.

Tabla 2. Polímeros TRIS/MMA reticulados con D-TRIS y con T-TRIS

% en peso de Polímero TRIS/MMA/D-TRIS/T-TRIS	Total monómero reticulante % en peso	Solubilidad en HMDS	Solubilidad en Isooctano	Solubilidad en Octano	Solubilidad en OMTS	Pegajosidad*
88,2/9,8/2,0/0	1,9	Sí	Sí	Sí	Sí	1
78,5/19,6/1,9/0	1,9	Sí	Sí	Sí	Sí	0
86,5/9,6/3,9/0	3,9	Sí	Sí	Sí	Sí	1
76,9/19,2/3,9/0	3,9	Sí	Sí	Sí	Sí	0
75,5/18,9/5,6/0	5,6	Sí	Sí	Sí	Sí	0
75,2/20,0/4,8/0	4,8	Sí	Sí	Sí	Sí	0
60,9/35,0/4,1/0	4,1	Sí	Sí	Sí	Sí	0
76,7/20,0/3,0/0,3	3,3	Sí	Sí	Sí	Sí	0
77,8/20,0/2,0/0,2	2,2	Sí	Sí	Sí	Sí	0

15 * escala 0-5, siendo 5 el más pegajoso y adherente a un dedo.

Ejemplo 4

Procedimiento de síntesis típica para polímeros de TRIS (con un 0,3 % en peso de D-TRIS)/MMA/IOA, con D-TRIS añadido:

20 Se siguieron procedimientos similares a los del Ejemplo 2, excepto que se añadieron diferentes niveles del D-TRIS al TRIS, que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS, además de MMA y IOA, y polimerizaciones se llevó a cabo en botellas de Schott Duran® al 30 % de sólidos en un disolvente total de 7 g de HMDS con 0,0225 g de Vazo® 67 como iniciador. Las reacciones de polimerización se desgasificaron con nitrógeno, se sellaron, y se colocaron en un baño de aceite durante 6 horas a 71-72°C. La concentración de los monómeros usados se muestra en la Tabla 3.

25 La solubilidad al 10 % en peso en HMDS, isooctano, octano, y octametiltrisiloxano se determinó a partir de los polímeros aislados y purificados colocados en estos disolventes. A partir de los resultados de la reticulación con el D-TRIS de una mezcla de monómeros de TRIS, MMA, e IOA (Tabla 3), para composiciones con contenidos del reticulante D-TRIS de hasta un 3,4% en peso, se observa que la solubilidad se mantuvo en hexametildisiloxano, isooctano, heptano, y octametiltrisiloxano. La pegajosidad y adhesión a un dedo fue mínima en todos los casos.

Tabla 3. Polímeros TRIS/MMA/IOA reticulados con D-TRIS

% en peso de Polímero TRIS/MMA/IOA/D-TRIS	Total monómero reticulante % en peso	Solubilidad en HMDS	Solubilidad en Isooctano	Solubilidad en Octano	Pegajosidad*
52,7/38,4/8,0/0,9	0,9	Sí	Sí	Sí	0
52,4/38,0/7,9/1,7	1,7	Sí	Sí	Sí	0
52,1/37,6/7,7/2,6	2,6	Sí	Sí	Sí	0
51,7/37,3/7,6/3,4	3,4	Sí	Sí	Sí	0

*escala 0-5, siendo 5 el más pegajoso y adherente a un dedo.

Ejemplo 5

- 5 Procedimiento de síntesis típica para polímeros reticulados de TRIS (con un 0,3 % en peso de D-TRIS) y DMI más D-TRIS:

10 Se siguieron procedimientos similares a los del Ejemplo 3, excepto que se añadieron diferentes niveles del D-TRIS al TRIS, que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS, además de DMI, y las polimerizaciones se llevaron a cabo en botellas de Schott Duran® al 30 % de sólidos en un disolvente total de 7 g HMDS con 0,0225 g de Vazo® 67 como iniciador. Las reacciones de polimerización se desgasificaron con nitrógeno, se sellaron, y se colocaron en un baño de aceite durante 6 horas a 71-72°C. La concentración de los monómeros usados se muestra en la Tabla 4. La solubilidad en HMDS, isooctano, octano, y octametiltrisiloxano se determinó a partir de los polímeros aislados y purificados colocados en estos disolventes.

15 Los resultados del reticulante D-TRIS de TRIS con DMI (Tabla 4) parecen ser similares a los de TRIS con MMA, reticulado con D-TRIS (Tabla 2). Se ve que para composiciones con contenidos del reticulante D-TRIS de hasta un 6,2 % en peso, se mantenía la solubilidad en hexametildisiloxano, isooctano, heptano, y octametiltrisiloxano. La pegajosidad a un dedo era mínima en todos los casos.

Tabla 4. Copolímeros TRIS/DMI reticulados con D-TRIS

% en peso de Polímero TRIS/DMI/D-TRIS	Total monómero reticulante % en peso	Solubilidad en HMDS	Solubilidad en Isooctano	Solubilidad en Octano	Solubilidad en OMTS	Pegajosidad*
79,3/19,7/1,0	1,0	Sí	Sí	Sí	Sí	0
77,5/19,7/2,8	2,8	Sí	Sí	Sí	Sí	0
75,4/18,4/6,2	6,2	Sí	Sí	Sí	Sí	0

* 0-5 escala, siendo 5 el más pegajoso y adherente a un dedo.

20 Ejemplo 6

Procedimiento de síntesis típica para polímeros reticulados de TRIS y DBI más D-TRIS:

25 Se siguieron procedimientos similares a los del Ejemplo 3, excepto que se añadieron diferentes niveles del D-TRIS al TRIS, que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS, y DBI, y se llevaron a cabo las polimerizaciones en botellas de Schott Duran® al 30 % de sólidos en un disolvente total de 7 g HMDS con 0,0225 g de Vazo® 67 como iniciador. Las reacciones de polimerización se desgasificaron con nitrógeno, se sellaron, y se colocaron en un baño de aceite durante 6 horas a 71-72°C. Las concentraciones de los monómeros usados se dan en la Tabla 5. La solubilidad en HMDS, isooctano, octano, y octametiltrisiloxano se determinó usando polímeros aislados y purificados colocados en estos disolventes.

30 A partir de la Tabla 5 se observa que el comportamiento de solubilidad de los copolímeros de TRIS/DBI reticulados con D-TRIS es similar al comportamiento del TRIS/DMI (Tabla 4) y del TRIS/MMA reticulado con D-TRIS, aunque las películas coladas de TRIS/DMI procedentes de HMDS eran ligeramente más pegajosas.

Tabla 5. Copolímeros TRIS/DBI reticulados con D-TRIS

% en peso de Polímero TRIS/DMI/D-TRIS	Total monómeros reticulante % en peso	Solubilidad en HMDS	Solubilidad en Isooctano	Solubilidad en Octano	Solubilidad en OMTS	Pegajosidad*
79,3/19,7/1,0	1,0	Sí	Sí	Sí	Sí	1
77,4/19,2/3,4	3,4	Sí	Sí	Sí	Sí	0,5
75,3/18,5/6,2	6,2	Sí	Sí	Sí	Sí	0,5

* 0-5 escala, siendo 5 el más pegajoso y adherente a un dedo.

Ejemplo 7

5 Síntesis de copolímeros de TRIS (que contiene un 0,3 % en peso de D-TRIS)/MMA reticulados con agentes reticulantes de polisiloxanos di- y multi-funcionales

10 Se usaron procedimientos similares a los del Ejemplo 3, excepto que se añadieron polisiloxanos difuncionales (DMS-R11) y multifuncionales (RMS-033) al TRIS, que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS, y MMA, y las polymerizaciones se llevaron a cabo en botellas de Schott Duran® al 30 % de sólidos en un disolvente total de 7 g HMDS con 0,0225 g de Vazo® 67 como iniciador. Las reacciones de polymerización se desgasificaron con nitrógeno, se sellaron, y se colocaron en un baño de aceite durante 6 horas a 71-72°C. La solubilidad en HMDS, isooctano, octano, y octametiltrisiloxano se determinó a partir de polímeros aislados y purificados colocados en estos disolventes. La concentración de los monómeros usados se muestra en la Tabla 6.

15 Con el fin de demostrar que los monómeros de siloxisilano tales como el TRIS se puede reticular por polisiloxanos difuncionales y/o multifuncionales con D-TRIS a concentraciones de agente reticulante combinadas mayores del 1 % en peso, se reticuló TRIS (que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS) copolimerizado con MMA con un polidimetilsiloxano terminado en dimetacrilato (DMS-R11), peso molecular 900-1.200 (grado estimado de polymerización = 10 unidades de dimetilsiloxano) (Gelest Inc.), o con polidimetilsiloxanos que contenían 2-4 % en moles de grupos (metacriloxipropil)metilsiloxano a lo largo de la cadena principal polimérica (RMS-033), (Gelest Inc.), en donde los grupos metacrilato eran colgantes de la cadena polimérica (Tabla 6). Se aprecia que para los dos
20 agentes reticulantes de polisiloxano, la solubilidad todavía se mantenía a una concentración total de agente reticulante (D-TRIS más agente reticulante de polisiloxano) del 2,0 % en peso.

Tabla 6. Polímeros TRIS/MMA con agentes reticulantes de polisiloxano

% en peso de Polímero	Total monómero reticulante % en peso	Solubilidad en HMDS	Solubilidad en Isooctano	Solubilidad en OMTS	Pegajosidad*
TRIS/MMA/D-TRIS/RMS-033 78,4/19,6/1,8/0,2	2,0	Sí	Sí	Sí	0
TRIS/MMA D-TRIS/DMS-R11 78,4/19,6/1,8/0,2	2,0	Sí	Sí	Sí	0

* escala 0-5, siendo 5 el más pegajoso y adherente a un dedo.

Ejemplo 8

25 Síntesis de TRIS (que contiene D-TRIS)/MMA con agentes reticulantes no siloxanos EGDMA, SR350, y CN301:

30 Se usaron procedimientos similares a los del Ejemplo 3, excepto que se añadieron el agente reticulante difuncional no siloxano EGDMA, el agente reticulante trifuncional SR350, y el agente reticulante polimérico difuncional CN301 al TRIS que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS, y MMA. Las polymerizaciones se llevaron a cabo en botellas de Schott Duran® al 30 % de sólidos en un disolvente total de 7 g HMDS con 0,0225 g de Vazo® 67 como iniciador. Las reacciones de polymerización se desgasificaron con nitrógeno, se sellaron, y se colocaron en un baño de aceite durante 6 horas a 71-72°C. Las concentraciones de los monómeros usados se dan en la Tabla 7.

La Tabla 2 (5ª fila) muestra que un copolímero 80/20 de TRIS/MMA reticulado con hasta un 5,6 % en peso de D-TRIS era soluble en HMDS. Por comparación, la reacción reticulante de la polimerización del TRIS (que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS)/MMA se llevó a cabo con tres agentes reticulantes no-siloxi, incluyendo dimetacrilato de etilenglicol (EDGMA, por sus siglas en inglés), trimetacrilato de trimetilpropano (SR350), y dimetacrilato de polibutadieno (CN301) en disolvente HMDS. Se encontró que con la adición de desde un 1,2 al 4,1 % en peso de EGDMA, SR350, y CN301, con concentraciones totales de agente reticulante (D-TRIS más agente reticulante no siloxi) de hasta un 4,1 % en peso, todos los polímeros gelificaban en el disolvente HMDS, es decir, no eran solubles. Sólo por debajo del 1 % en peso total de agente reticulante estos polímeros eran solubles en HMDS, durante la polimerización y después de la purificación en metanol y en la re-disolución en 10 % en peso de HMDS. El comportamiento de insolubilidad por encima de un 1 % en peso de agente reticulante es de marcado contraste con lo observado en la Tabla 2 para los mismos copolímeros de TRIS/MMA reticulados con hasta un 5,6 % en peso de D-TRIS, que eran solubles en HMDS y en los otros disolventes probados. Estos resultados ilustran la sorprendente invención que se necesita un agente reticulante siloxi para que los polímeros a base de siloxi permanezcan solubles en disolventes no urticantes de siloxanos volátiles y en hidrocarburos volátiles a concentraciones superiores al 1 % en peso.

Tabla 7. Insolubilidad de los polímeros TRIS/MMA con agentes reticulantes no-siloxano.

Polímero	% en peso	Total monómero reticulante % en peso	Solubilidad en HMDS
TRIS/MMA/D-TRIS/EGDMA	79,7/19,9/0,2/0,2	0,4	Sí, fluido
TRIS/MMA/D-TRIS/EGDMA	79,6/19,7/0,2/0,5	0,7	Sí, fluido
TRIS/MMA/D-TRIS/EGDMA	79,0/19,8/0,2/1,0	1,2	No, formación de gel
TRIS/MMA/D-TRIS/EGDMA	78,2/19,6/0,2/2,0	2,2	No, formación de gel
TRIS/MMA/D-TRIS/EGDMA	76,7/19,2/0,2/3,9	4,1	No, formación de gel
TRIS/MMA/D-TRIS/SR350	79,0/19,8/0,2/1,0	1,2	No, formación de gel
TRIS/MMA/D-TRIS/SR350	78,2/19,6/0,2/2,0	2,2	No, formación de gel
TRIS/MMA/D-TRIS/SR350	76,7/19,2/0,2/3,9	4,1	No, formación de gel
TRIS/MMA/D-TRIS/CN301	79,1/19,8/0,2/1,0	1,2	No, formación de gel
TRIS/MMA/D-TRIS/CN301	78,2/19,6/0,2/2,0	2,2	No, formación de gel
TRIS/MMA/D-TRIS/CN301	76,7/19,2/0,2/3,9	4,1	No, formación de gel

Ejemplo 9

Síntesis representativa de TRIS/D-TRIS con NIPAM

Se cargó una botella de vidrio Schott Duran® de 25 ml con 0,1273 g (0,17 mmol, 90 % de pureza) de D-TRIS. A esto, se añadieron 2,6932 g (6,4 mmol, 99,7 % de pureza) de TRIS. Esto fue seguido por la adición de 0,1877 g (1,7 mmol, 100 % de pureza) de N-isopropilacrilamida, seguido por la adición de 4,0234 g de hexametildisiloxano.

A continuación, se cargó un segundo recipiente con 0,2270 g (1,2 mmol, 100 % de pureza) de iniciador 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67). Esto fue seguido por la adición de 30,0162 g de hexametildisiloxano. La botella se selló y se agitó hasta que se disolvió el Vazo® 67. A la botella previamente cargada con el monómero, se añadieron 3,0025 g de esta disolución madre, proporcionando 0,0227 g (0,12 mmol) de iniciador.

Luego la disolución combinada se purgó con nitrógeno durante 5 min antes de ser sellada y colocada en un baño de aceite equilibrado a 70°C. Se dejó proceder la reacción durante 6 h antes de retirarla del baño de aceite y se enfrió a temperatura ambiente, después de lo cual se retiró el tapón y se dejó reposar la botella durante la noche.

Luego se vierte la disolución homogénea de la reacción como una corriente fina en 150 ml de metanol agitado vigorosamente. Esto dio como resultado inmediatamente un precipitado opalescente, globular. El polímero y el metanol se colocaron en un agitador y se agitaron durante 3 h. Luego se decantó el metanol y se añadieron 50 ml de metanol fresco. La agitación se continuó durante 3 h adicionales. Este procedimiento se repitió para un total de tres lavados de 50 ml durante un período de 9 h. Para el 4º lavado y el último lavado, se dejó asentar al polímero en 50

ml de metanol no agitado durante 16 h (durante la noche). Luego se secaron los polímeros durante 3 días a presión reducida (aspirador). El rendimiento fue de 2,3639 g de polímero incoloro, ópticamente transparente.

5 En el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.795.326, se prepararon copolímeros anfífilos de TRIS y NIPAM, con contenidos del agente reticulante D-TRIS preferiblemente menores del 1,0 % en peso de TRIS, más preferentemente entre 0,5-0,8 % en peso, y lo más preferiblemente entre 0-0,15 % en peso. Por lo tanto, con la incorporación del monómero NIPAM, el contenido total del agente reticulante se redujo aún más, y todos los polímeros TRIS/D-TRIS/NIPAM preparados en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.795.326 eran solubles en la disolución de HMDS a los bajos contenidos del agente reticulación usados.

10 En la Tabla 8 se muestran los copolímeros TRIS/D-TRIS/NIPAM preparados con los contenidos del agente reticulante D-TRIS de 3,1 y 4,1 % en peso. Cada uno de estos polímeros era soluble en la disolución de HMDS después de la preparación y purificación. Mientras que en las Tablas 1-7 se usaban monómeros hidrófobos reticulados con D-TRIS, los resultados de la Tabla 8 demuestran que los polímeros siloxi anfífilos reticulados también pueden ser solubles en un disolvente siloxi donde la concentración del agente reticulante que contiene siloxi es mayor del 1 % en peso.

15 Tabla 8. Polímeros TRIS/D-TRIS con NIPAM

TRIS % en peso	D-TRIS % en peso	NIPAM % en peso	Solubilidad en HMDS
90,7	6,2	3,1	Sí, fluido
89,7	6,2	4,1	Sí, fluido

Ejemplo 10

Disminución en la pegajosidad (resistencia adhesiva) con el aumento del agente reticulante de los polímeros TRIS/D-TRIS:

20 Para demostrar la utilidad de los vendajes líquidos poliméricos a base de siloxi reticulados como revestimientos de sacrificio, se midió la pegajosidad (resistencia adhesiva) en cuatro copolímeros TRIS/D-TRIS, que variaban en la concentración del dímero de desde el 0,3 % en peso al 6 % en peso de D-TRIS. La pegajosidad se determinó usando las películas coladas a partir de una disolución de polímero al 10 % en peso en HMDS sobre el lado brillante de una película de polipropileno de Medifilm 390® y seco. La pegajosidad de los polímeros se evaluó en base a una
25 escala del 0 al 5, donde un valor de 5 era para un revestimiento que se adhería a un dedo y no se caía cuando se levantaba el dedo desde el revestimiento y el revestimiento se tenía que eliminar con la otra mano o mediante agitación. Por otro lado, un valor de 0 para el revestimiento era cuando el revestimiento se caía del dedo a medida que se levantaba el dedo desde el revestimiento.

30 La Tabla 9 muestra que a medida que aumentaba la concentración del agente reticulante D-TRIS desde el 0,3 % en peso al 6,0 % en peso, la pegajosidad disminuía desde un valor de 3 a un valor de 0,5. De ese modo, al aumentar el contenido del agente reticulante, disminuye la adhesión a una superficie, permitiendo que la película de polímero adhesivo funcione como un revestimiento de sacrificio cuando se cubre por un adhesivo más tenaz. Además, cada uno de los polímeros reticulados estudiados permanecieron suaves y flexibles, una propiedad que se necesita para facilitar el comportamiento de conformación de un vendaje líquido.

35 Tabla 9. Disminución de la pegajosidad con el aumento del agente reticulante de los copolímeros TRIS/D-TRIS

Polímero % en peso	Total monómero reticulante % en peso	Solubilidad en HMDS	Solubilidad en Isooctano, Heptano y OMTS	Pegajosidad (5 es el más pejajoso)	Propiedad de la película
TRIS/D-TRIS					
99,7/0,3	0,3	Sí	Sí	3	Flexible
98,0/2,0	2,0	Sí	Sí	2	Flexible
95,9/4,1	4,1	Sí	Sí	1	Flexible
94,0/6,0	6,0	Sí	Sí	0,5	Flexible

Ejemplo 11

Revestimientos de sacrificio

5 A fin de determinar la eficacia de los polímeros de siloxisilano reticulados descritos anteriormente, éstos se colocaron sobre una piel tratada con un colorante azul en un disolvente de hexametildisiloxano y se evaporó para formar una película transparente como un revestimiento de sacrificio, se estudiaron las siguientes preparaciones en dos voluntarios humanos, en donde primero se aplicó el revestimiento de sacrificio sobre la piel y se dejó secar, seguido de la aplicación del sobre-revestimiento con una porción de un dispositivo adhesivo de ostomía comercial según el siguiente procedimiento:

10 Se aplicó colorante alimentario azul sobre brazos humanos y sobre la piel abdominal de los voluntarios usando una toalla de papel y se dejó secar durante 5 min. Los polímeros del revestimiento de sacrificio se disolvieron en HMDS para dar disoluciones al 5 % en peso. Se aplicaron aproximadamente 0,045 ml de disolución para cada muestra sobre la piel abdominal o del brazo de los voluntarios y se dejó secar durante 4 min. Se cortó un sistema de ostomía de Bolsa de Pieza Única ConvaTec ActiveLife® con la Barrera Cutánea Stomahesive® en ocho partes en forma de triángulo y cada pieza se aplicó sobre la parte superior de cada revestimiento de polímero de sacrificio, y se mantuvo con la mano con una presión moderada durante 2 min. La Barrera Cutánea Stomahesive® se retiró manualmente después de 12 h. Se determinó un valor promedio del dolor de la eliminación del Stomahesive del revestimiento de sacrificio, así como un valor medio de la cantidad de colorante alimentario azul eliminado por el Stomahesive procedente de la piel.

20 El adhesivo Barrera Cutánea de múltiples usos ConvaTec sostiene una bolsa de ostomía en su lugar durante el uso, mientras se llena con fluidos corporales. Debido a que este dispositivo se debe mantener de forma segura a la piel para evitar la fuga de los fluidos de ostomía, su eliminación del cuerpo cuando se llena la bolsa puede ser dolorosa debido la separación de las células epidérmicas y del pelo.

25 Se estudiaron dos sistemas de polímero. Se sometieron TRIS (que contenía un 0,3 % en peso de D-TRIS) e itaconato de dimetilo (Tabla 4) y TRIS que contenía D-TRIS y T-TRIS con metacrilato de metilo (Tabla 2) a las pruebas de la piel como se discutieron anteriormente. Se aplicó colorante alimentario azul sobre brazos humanos y sobre la piel abdominal de voluntarios usando una toalla de papel y se dejó secar durante 3 min.

30 A partir de las Tablas 10 y 11 se aprecia para ambos sistemas que el polímero con el mayor contenido de agente reticulante es un revestimiento de sacrificio más eficaz bajo un adhesivo sensible a la presión ya que el dolor de la eliminación es bajo y permanecía más colorante sobre la piel, lo que demuestra que las muestras con el mayor contenido del agente reticulante son menos perjudiciales para la piel cuando se eliminan mediante un adhesivo sensible a la presión fuertemente adherente.

Tabla 10. Pruebas de piel para los polímeros TRIS/DMI reticulados con D-TRIS

Polímero % en peso TRIS/DMI/D-TRIS	Total monómero reticulante % en peso	Dolor en la eliminación	Colorante restante en la piel
77,5/19,7/2,8	2,8	Moderado	Mínimo
75,4/18,4/6,2	6,2	Ligero	Moderado

35 Tabla 11. Pruebas de piel para TRIS/MMA usando bajo contenido del dímero del TRIS dímero, alto contenido del dímero del TRIS, y T-TRIS

Polímero % en peso TRIS/DMI/D-TRIS/T-TRIS	Total de monómero reticulante % en peso	Dolor en la eliminación	Colorante restante en la piel
77,8/20,0/2,0/0,2	2,2	Ligero	Mínimo
76,7/20,0/3,0/0,3	3,3	Ligero	Grande

Ejemplo 12

Estudio de la Tasa de Transmisión del Vapor de Humedad (MVTR) para los copolímeros de TRIS/D-TRIS

Los polímeros a base de siloxano se destacan por sus altas Tasas de Transmisión de Vapor de Humedad (MVTR, por sus siglas en inglés). Esta propiedad ayuda en la cicatrización de las heridas. La piel normal sin abrasión pierde vapor de humedad a una tasa media de 200 g/m²/día en la mayoría de las zonas; las palmas de las manos y las plantas de los pies respiran a un promedio de 500 g/m²/día. Una MVTR de <35 g/m²/hora (<840 g/m²/día) se documenta como una definición operativa de revestimiento de herida húmeda suficientemente eficaz para acelerar la curación crónica y aguda de la herida. Se ha informado que apósitos con una MVTR superior a este nivel crítico retrasan la curación (Bolton, L. L., Evidence-based Report Card: Operational definition of moist wound healing, J. Wound Ostomy & Continence Nursing, 2007; 34(1): 23-29), causado muy probablemente por la deshidratación de la zona herida.

En esta investigación, los valores de la MVTR se determinaron por colada de una película de los materiales de revestimiento adhesivos líquidos sobre el lado liso de un bloque de aluminio pre-calentado sobre una placa caliente Corning, modelo PC 400. Se colocó una tira rectangular de película de liberación revestida de teflón sobre el bloque de aluminio, con el lado mate hacia arriba antes de colar la película. Se usó una fuerte corriente de nitrógeno para soplar las partículas de la superficie. La disolución del polímero deseado se desgasificó mediante ebullición breve y se dejó enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se usó una porción de 0,25 ml de la disolución del polímero para recubrir la película de liberación en áreas similares a las del diámetro de las botellas Schott Duran®. Después de reposar durante 1 min, se hizo girar el bloque de aluminio a 90° cada 15 segundos, mientras soplaba en la disolución contenida. Luego se sopló una corriente suave de nitrógeno a través de las gotitas, y se rotaron 180° cada minuto. Una vez que las películas estaban secas, se eliminaron de la placa caliente y se dejaron que alcanzaran la temperatura ambiente. Luego las muestras estaban lo suficientemente secas para adherirse a las botellas.

Para colocar las películas coladas a las botellas Schott Duran® llenas de agua, a continuación se eliminaron las películas de polímero de la película de liberación con una cuchilla larga y delgada. La misma disolución de polímero que se usó para colar la película se usó para colocar una pequeña cuenta de disolución alrededor del borde de la botella y se dejó secar. El proceso de aplicación de esta pequeña cuenta se repitió tres veces para asegurar que había disponible una cantidad adecuada de polímero para formar un sello. Se añadió una gota de la disolución del polímero alrededor del labio de la botella Schott Duran® y luego se dejó reposar durante aproximadamente 10 a 15 segundos. Una vez que estaba pegajosa, luego se pegó la película del polímero de la hoja de la cuchilla al cuello de la botella presionando el borde libre que colgaba sobre el labio de la botella, usando la cuchilla para guiar la película a través de la abertura. Las películas se pueden presionar hacia abajo con el pulgar para conseguir una buena unión. Una vez que se fijaron las películas, se hizo fluir nitrógeno suavemente sobre la superficie de la película para promover la evaporación y reducir el exceso de disolvente que pudiera comprometer la integridad de la película. Después de 1 h de secado, se registró el peso de cada botella y luego se colocaron en un desecador lleno de Drierite. Luego se colocó el desecador en la incubadora a 37°C y se llevaron a cabo las mediciones de la pérdida de peso cada hora. Los espesores de película del polímero se midieron con un micrómetro y se registraron en mm (o mil (milésimas de pulgada (0,001 unidades de pulgada))).

Tabla 12. MVTR de los copolímeros TRIS/D-TRIS

Polímero % en peso TRIS/D-TRIS	MVTR (g/m ² /día)	R ²	Tiempo Total (min)	Espesor de Película mm ± 1σ (mil ± 1σ)
99,7/0,3	748	0,9898	268	0,0833 ± 0,0045 (3,28 ± 0,18)
85,0/15,0	618	0,9968	380	0,0787 ± 0,0030 (3,10 ± 0,12)

A partir de estos datos, los valores de la MVTR de las películas del copolímero de TRIS reticulado son consistentes con los necesarios para la curación de heridas, previniendo tanto la deshidratación de la zona de la herida y la oclusión de los fluidos corporales.

Ejemplo 13

Aplicación industrial

Para demostrar la utilidad de los revestimientos de sacrificio en un entorno industrial, se llevó a cabo un experimento en la preservación de cajas de cartón frente al rasgado de su superficie cuando se elimina la cinta sensible a la presión de la superficie de la caja. Usando cinta transparente de embalaje y una caja de cartón ondulado BX7781, 4 G y 4 GV, se presionó la cinta de embalaje sobre la caja de cartón y se dejó durante 15 min. Luego, se retiró la cinta

de la caja, pelando la capa superior de fibras de color marrón de la caja. Se aplicó a brocha el polímero TRIS/MMA/D-TRIS/T-TRIS de 77,8/20,0/2,0/0,2 (Tabla 2) al 95 % en peso de HMDS en otra localización de la caja de cartón y se secó, seguido por un prensado de la cinta sobre la superficie tratada de la caja. Después de 15 min se eliminó la cinta adherente, sin desprendimiento de la capa superior de la caja.

5 Otras realizaciones

Aunque la memoria descriptiva anterior contiene muchos detalles, estos no se deben interpretar como limitaciones en el alcance de la invención, sino más bien como ejemplos de las realizaciones preferidas de la misma. Son posibles otras muchas variaciones. En consecuencia, el alcance de la invención se debe determinar no por las realizaciones ilustradas, sino por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes legales.

10

REIVINDICACIONES

1. Un material de revestimiento que contiene polímero, líquido que comprende:

1 a 50 % en peso de polímero que contiene siloxi reticulado, que comprende:

34 a 99 % en peso de monómero de al menos un componente de monómero que contiene siloxi polimerizable, y

más del 1 al 16 % en peso de monómero de un agente reticulante que contienen siloxi,

en donde dicho % en peso de monómero se basa en el peso total del polímero que contiene siloxi reticulado; y

50 al 99 % en peso de un líquido hidrófobo, volátil no urticante como parte de un sistema de disolvente, estando dicho polímero que contiene siloxi reticulado solubilizado en dicho sistema de disolvente; en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total del material de revestimiento que contiene el polímero reticulado, líquido; y en donde dicho líquido hidrófobo, volátil, no urticante se selecciona del grupo que consiste en siloxanos lineales y cíclicos volátiles, alcanos volátiles, fluorocarbonos y clorofluorocarbonos volátiles, dióxido de carbono líquido a presión, y combinaciones de los mismos, en donde dicho agente reticulante que contiene siloxi comprende un siloxano o siloxisilano vinil polimerizable di-, tri- o multifuncional.

2. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, en donde dicho material de revestimiento líquido forma un revestimiento insoluble en agua, conformable, adherente cuando se aplica a una superficie a temperatura ambiente.

3. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, en donde dicho polímero que contiene siloxi reticulado comprende además un comonómero no siloxi en una cantidad entre 0 y 50 % en peso.

4. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 3, en donde dicho monómero no siloxi se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de metilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de n-laurilo, metacrilato de n-laurilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isodecilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de bencilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, anhídrido metacrílico, acetoacetato de 2-(metacriloiloxi)etilo, acrilato de etilo, metacrilato de behenilo, metacrilato de etilo, itaconato de dimetilo, itaconato de di-n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de furfurilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopropilo, α -metilestireno, estireno, *p*-t-butilestireno, 4-metoxiestireno, N-vinilcarbazol, acrilato de n-octadecilo, metacrilato de n-octadecilo, metacrilato de 2-feniletilo, metacrilato de n-tridecilo, benzoato de vinilo, naftaleno de vinilo, itaconato de di-isooctilo, acrilamida, N-metilacrilamida, N-fenilacrilamida, N-etilacrilamida, N-(hidroximetil)acrilamida, N-(hidroximetil)metacrilamida, N-[tris(hidroximetil) metilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-difenilmetilacrilamida, N-(trifenilmetil)metacrilamida, N-acriloilamidoetoxietanol, diacetona acrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilftalamida, N-(2-metacriloiloxietil)etilen urea, N-(2-metacriloilamidoetil)etilen urea, 4-acriloilmorfolina, maleimida, N-metilmaleimida, N-(2,3-dihidroxipropil) maleimida, N-vinilsuccinimida, N-vinildiacetamida, epsilon-acriloilisina, N-acriloiluracil, N-acriloilimina, N-acriloiladenina, N-acriloilguanina, N-acriloilurea, N-acriloilguanidina, N-acrilglucosamina, N-allilpirrolidona, N-allilacetamida, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, vinilbencil-N,N-dimetilamina, metacriloiloxietilamina, N-vinilimidazol, 4(5)-vinilimidazol, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, viniltriazina, 4-aminoestireno, *p*-hidroxiestireno, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicerilo, acrilato de glicerilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, monoacrilato de poli(etilenglicol), monometacrilato de poli(etilenglicol), metacrilato de poli(etilenglicol monometil éter), monoacrilato de dietilenglicol, monometacrilato de dietilenglicol, monoacrilato de trietilenglicol, monometacrilato de trietilenglicol, monoacrilato de tetraetilenglicol, monometacrilato de tetraetilenglicol, metacrilato de trietilenglicol metil éter, metacrilato de trifenilmetilo, siloxanos monoméricos fluorados, itaconatos fluorados, metacrilatos o acrilatos fluorados, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, acrilato de β -carboxietilo, maleato de mono-2-(metacriloiloxi)etilo, succinato de mono-2-(metacriloiloxi)etilo, ácido 2-acetamidoacrílico, ácido 2-acrilamidoglicólico, ácido 2-acriloamido-2-metil-1-propanosulfónico y sus sales, ácido vinilbenzoico, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)propil] trimetilamonio, cloruro de (3-metacriloiloxietil)trimetilamonio, cloruro de vinilbencil trimetilamonio, y sales relacionadas, sal interna de [3-(metacriloilamino)propil]dimetil (3-sulfopropil) hidróxido de amonio, sal interna de [2-(metacriloiloxi)etil]dimetil (3-sulfopropil) hidróxido de amonio y combinaciones de los mismos.

5. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, en donde dicho monómero que contiene siloxi polimerizable se selecciona del grupo que consiste en alquilsiloxisilanos polimerizables,

alquilarilsiloxisilanos, arilsiloxisilanos o polisiloxanos polimerizables monofuncionales y combinaciones de los mismos.

6. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, en donde dicho monómero que contiene siloxilo polimerizable se selecciona del grupo que consiste en 3-metacrililoiloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano (TRIS), 3-metacrililoiloxipropilpentametildisiloxano, 3-metacrililoiloxipropilbis(trimetilsiloxi)metilsilano, 3-metacrililoiloxipropiltris(vinildimetilsiloxi)silano, 3-metacrililoiloximetilbis(trimetilsiloxi)(pentametildisiloxanil)silano, 3-metacrililoiloxietiltris(pentametildisiloxanil)silano, metacrililoiloximetilbis(trimetilsiloxi)metilsilano, metacrililoiloximetiltris(trimetilsiloxi)silano, 3-metacrililoiloxipropilheptaciclopentil-T8-silsesquioxano, 3-metacrililoiloxipropilheptaisobutil-T8-silsesquioxano, 3-acrililoiloxipropilmetilbis(trimetilsiloxi)silano, 3-acrililoiloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano, 3-acrililoiloxipropilpentametildisiloxano, 3-metacriloxipropil-1,1,1-trifenil-3,3-dimetildisiloxano, metacrilato de metilbis(trimetilsiloxi)sililpropilglicerilo, metacrilato de tris(trimetilsiloxi)sililpropilglicerilo, metacrililoiloximetilfeniltris(trimetilsiloxi)silano, itaconato de di[(trimetilsiloxi)sililpropilo], 3-metacrilamidopropilbis(trimetilsiloxi)metilsilano, 3-metacrilamidopropiltris(trimetilsiloxi)silano, 3-acrilamidopropiltris(trimetilsiloxi)silano, N-(trimetilsiloxi)sililpropil maleimida, *p*-vinilfeniltris(trimetilsiloxi)silano, *p*-vinilbenciltris(trimetilsiloxi)silano, viniloxietiltris(trimetilsiloxi)silano, vinilnonildimetil(trimetilsiloxi)silano, vinilnoniltris(trimetilsiloxi)silano, vinilmetilbis(trimetilsiloxi)silano, vinilpentametildisiloxano, O-(viniloxietil)-N-(tris[trimetilsiloxi]sililpropilo) uretano, vinilfenilbis(trimetilsiloxi)silano, viniltris(dimetilsiloxi)silano, viniltris(trimetilsiloxi)silano, alliltris(trimetilsiloxi)silano, N-tris(trimetilsiloxisilil)propilmaleimida, itaconato de bis(trimetilsiloxi)sililpropilo, polidimetilsiloxano terminado en vinilo, carbonato de 3-(trimetilsilil)propil vinilo, carbonato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil vinilo, carbamato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil vinilo, carbonato de *t*-butildimetilsiloxietil vinilo, carbonato de trimetilsililetil vinilo, carbonato de trimetilsililmetil vinilo, polidimetilsiloxano monoacrilato, polidimetilsiloxano monometacrilato, polimetilfenilsiloxano monoacrilato, polimetilfenilsiloxano monometacrilato, polidimetilsiloxanos terminados en monometacriloxipropilo, 3-acrililoiloxipropiltris(polidimetilsiloxanil)silano, polidimetilsiloxano terminado en mono(3-acriloxi-2-hidroxi)propoxipropilo, carbamato de O-metacriloxietil-N-(trimetilsiloxisililpropilo), propilcarbamato de O-metacriloxietoxi-N-[bis(trimetilsiloxi)metilsililo], N-(3-metacriloxi-2-hidroxi)propil)-3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)silano, (3-metacriloxi-2-hidroxi)propilbis(trimetilsiloxi)metilsilano, metacrililoiloxi(polietilenoxi)propiltris(trimetilsiloxi)silano, y combinaciones de los mismos.

7. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, en donde dicho agente reticulante que contiene siloxi se selecciona del grupo que consiste en 1,3-bis(metacriloximetil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,3-bis(3-acrilamidopropil)tetrametildisiloxano, 1,3-bis(metacrilamidopropil)tetrametildisiloxano, α,ω -bis(metacriloloxialquil)polidimetilsiloxano, 1,3-bis(3-metacriloxipropil)-1,1,3,3-tetraquis(trimetilsiloxi)disiloxano (dímero del TRIS), 1,3-bis(3-metacriloxipropil)tetrametildisiloxano, 1,3-bis(3-metacriloxi-2-hidroxi)propoxipropil)tetrametildisiloxano, 1,3-bis(metacriloxipropil)-1-metacrililoiloxipropilbis(trimetilsiloxi)siloxi-1,1,3-tris(trimetilsiloxi)disiloxano (trímero del TRIS), 1,1,1,3,3,3-hexaquis(metacriloximetil)disiloxano, 1,2,3,4,5,6-hexaquis(metacriloximetil)benceno, tris(3-metacriloxipropil)trimetilsiloxisilano, tetraquis(3-metacriloxipropil)silano, polidimetilsiloxanos bis(terminados en metacriloxipropilo), copolímero de (metacriloxipropil)metilsiloxano-dimetilsilozano, 1,3-bis[4-viniloxicarboniloxi]but-1-il]tetrametildisiloxano, y combinaciones de los mismos.

8. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, en donde dicho disolvente volátil comprende al menos uno de hexametildisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, octametiltrisiloxano, propano, isobutano, butano (a presión), pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, destilados de petróleo, ciclohexano, tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, diclorotetrafluoroetano, tetrafluoroetano, heptafluoropropano, 1,1-difluoroetano, pentafluoropropano, perfluoroheptano, perfluorometilciclohexano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano y dióxido de carbono líquido.

9. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, en donde dicho líquido hidrófobo volátil no urticante contiene un 10 % o menos de un disolvente polar.

10. El material de revestimiento que contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, en donde dicho polímero que contiene siloxi reticulado comprende además 0,01 a 50 % en peso de comonómero no siloxi, y en donde dicho polímero que contiene siloxi reticulado se solubiliza en dicho sistema de disolvente.

11. El uso del material de revestimiento de contiene polímero, líquido según la reivindicación 1, para formar un revestimiento sobre una superficie, mediante la aplicación del material de revestimiento de contiene polímero, líquido a dicha superficie.

12. El uso según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha superficie comprende la piel.

13. El uso según la reivindicación 11, caracterizado porque se aplica un adhesivo a dicho revestimiento.

14. El uso según la reivindicación 11, caracterizado porque se aplica un dispositivo médico sobre dicho revestimiento.

15. Un polímero que contienen siloxi reticulado, soluble que comprende:

34 a 99 % en peso de monómero de al menos un componente de monómero que contiene siloxi polimerizable, y

5 más del 1 al 16 % en peso de monómero del agente reticulante que contiene siloxi, en donde dicho % en peso de monómero se basa en el peso total del polímero que contiene siloxi reticulado, en donde un límite de solubilidad de dicho polímero en HMDS o isooctano es al menos un 5 % en peso, en donde dicho agente reticulante que contiene siloxi comprende un siloxano o siloxisilano vinil polimerizable di-, tri- o multifuncional.