

REF: ETH 365



Nº 426.327

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ETHICON INC.

RESIDENCIA: Somerville, NEW JERSEY, USA.

Int. Cl. C08G

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE

RESINAS DE POLYTETRAMETILEN-ETER-POLIURE-

TANO-UREA EXTRUIDAS POR FUSION.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 361.012 del 16.5.73



1                   Esta invención se refiere a resinas de poliuretano  
y más específicamente a resinas de politetrametilen-éter-po-  
liuretano-urea donde los grupos urea están separados por uni-  
dades que tienen un peso molecular promedio en número de 2000  
5 a 10.000 aproximadamente. Las composiciones poliméricas de  
esta invención son elastómeros termoplásticos biocompatibles  
que tienen aplicación en los campos de la medicina y cirugía.

10                   Las aplicaciones biomédicas del poliuretano segmen-  
tado y el uso de este material en la construcción de disposi-  
tivos de prótesis han sido investigados en el National Insti-  
tute of Health de Estados Unidos. J.W. Boretos, W.S. Pierce  
y otros han publicado trabajos de este grupo. Las ventajas ma-  
teriales de un elastómero de poliuretano segmentado en la ma-  
nufactura de catéteres de paredes finas, que no se retuercen,  
15 han sido descritas por Kolobow y Zapol en Surgery, Vol. 68,  
págs. 625-629 (1970).

20                   Desde que el primer artículo de Boretos que trataba  
del poliuretano segmentado fué publicado en 1967, nuevas pu-  
blicaciones han corroborado la opinión de que el poliuretano  
segmentado es la composición más adecuada para aplicaciones  
tales como bombas auxiliares del ventrículo izquierdo, implan-  
tables, catéteres y cánulas de paredes finas que no se retuer-  
cen, tubos en forma de T, tubos endotraqueales de paredes fi-  
nas, cámaras de bombas de rodillos para el bombeo extracorpó-  
reo de sangre, bolsas de sangre, etc. Las ventajas atribuidas  
25 al poliuretano segmentado son su biocompatibilidad, larga du-  
ración a la flexión y una resistencia a la tracción superior.

30                   Las composiciones de poliuretano segmentado y los  
medios para la preparación de los mismos han sido descritos  
en las patentes estadounidenses concedidas a Hill (número



1 2.929.800), Steuber (nº 2.929.804), Arvidson y Blake (número  
2.999.839) y Hunt (nº 3.428.711). Sin embargo, las composi-  
ciones de poliuretano segmentado con la resistencia a la trac-  
ción, la biocompatibilidad y la superior duración a la fle-  
5 xión que se exige a los productos médicos también tienen un  
elevado punto de ablandamiento y se descomponen a temperatu-  
ras próximas al punto de fusión del polímero. Por esta razón,  
no pueden manufacturarse tubos y otras formas que tienen apli-  
cación médica por termoconfiguración de estas composiciones  
10 de poliuretano segmentado. Como consecuencia de ello, los tu-  
bos de poliuretano segmentado para uso médico se fabrican  
todavía por aplicación de una solución de la composición elas-  
tomérica en un disolvente sobre un mandril rotatorio. Después  
de la evaporación del disolvente, el tubo de poliuretano seg-  
15 mentado se arranca del mandril.

Un objeto de esta invención es proporcionar una com-  
posición de poliuretano segmentado que es biocompatible, tie-  
ne las propiedades físicas requeridas para uso médico y puede  
ser fácilmente extruída a temperatura baja sin descomposi-  
20 ción.

Ahora se ha encontrado que se obtienen nuevas y va-  
lios resinas de politetrametilen-éter-poliuretano-urea con  
las características descritas en el objetivo marcado anterior-  
mente por reacción de un politetrametilen-éter-glicol con un  
25 peso molecular de 650 como mínimo y no superior a 2000 con un  
4,4'-difenilmetano-di-isocianato para formar un prepolímero  
que tiene un peso molecular promedio en número comprendido  
entre 2000 y 10.000 aproximadamente. Este prepolímero se pro-  
longa con agua para formar un elastómero de politetrametilen-  
30 éter-poliuretano-urea con un peso molecular promedio en núme-



1 ro comprendido entre 50.000 y 100.000. El elastómero así ob-  
tenido tiene un punto de ablandamiento comprendido entre 127  
y 149°C y puede ser extruído por fusión sin descomposición  
para producir artículos útiles en el campo de la cirugía y  
5 la medicina.

Aunque los solicitantes no desean ser limitados por  
ninguna teoría específica, se cree que la termoconfigurabili-  
dad de las composiciones de politetrametilen-éter-poliureta-  
no-urea que serán descritas aquí está relacionada con la dis-  
10 tancia entre los grupos urea dentro de la cadena polimérica.  
La separación de estos grupos urea por unidades que tienen un  
peso molecular promedio en número de 2000 a 10.000 aproxima-  
damente reduce el grado de combinación de hidrógeno entre  
grupos de urea rebajando así el punto de fusión de los polí-  
15 meros suficientemente para permitir el procesado por fusión  
sin degradación térmica.

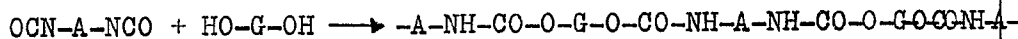
Como será descrito con más detalle más adelante,  
las resinas de politetrametilen-éter-poliuretano-urea de es-  
ta invención tienen la biocompatibilidad que se ha indicado  
20 antes pero presentan una importante ventaja sobre el poliure-  
tano segmentado investigado por el National Institute of  
Health que consiste en que la distancia entre los grupos urea  
y la cadena polimérica es tal que el punto de ablandamiento  
del polímero es inferior a 150°C. Este bajo punto de fusión  
25 permite termoconfigurar la resina y con ello elimina el ele-  
vado coste de la formación de artículos configurados por de-  
posición de poliuretano segmentado a partir de una solución  
y volatilización del disolvente para formar capas sucesivas.

30 En la preparación del prepolímero, la relación de  
4,4'-difenilmetano-di-isocianato a tetrametilen-óxido-glicol

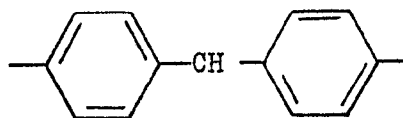


1 está comprendida entre 1,3:1 y 1,7:1. El prepolímero prepara-  
do a partir de mezclas en las que la relación de 4,4'-difetil-  
metano-di-isocianato a tetrametilen-éter-glicol es superior  
5 a 1,7:1 son de un peso molecular demasiado bajo y los prepo-  
límeros preparados a partir de mezclas en las que la rela-  
ción de 4,4'-difetilmetano-di-isocianato a tetrametilen-éter-  
glicol es inferior a 1,3:1 son difíciles de reproducir ya que  
el peso molecular de los lotes consecutivos de polímero puede  
10 variar de uno a otro. La reacción de polimerización es exo-  
térmica y se lleva a cabo a 85°C durante hora y media aproxi-  
madamente.

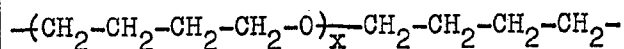
15 Cuando el tetrametilen-éter-glicol y el 4,4'-dife-  
nilmetano-di-isocianato reaccionan entre sí, tiene lugar una  
reacción inicial con formación de un prepolímero lineal que  
contiene ligandos de uretano. Esta reacción puede ser repre-  
sentada como sigue:



20 donde A es un radical orgánico bivalente de la siguiente es-  
tructura:

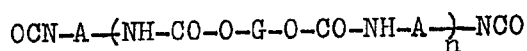


25 y G es un radical orgánico bivalente que tiene la estructura:



30 y x es un número entero tal que el peso molecular del radical  
G está comprendido entre 650 y 2000 aproximadamente.

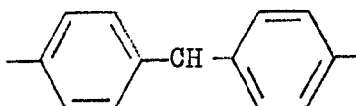
Como el 4,4'-difetilmetano-di-isocianato se encuen-  
tra presente en exceso molar, este prepolímero tendrá grupos  
isocianato terminales y puede ser representado por la fórmula:



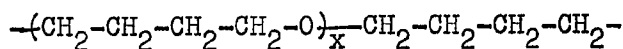




1 donde Z es un grupo terminador de la cadena; A es un radical  
orgánico bivalente que tiene la siguiente estructura:



G es un radical orgánico bivalente de estructura:



10 donde x es un número entero tal que el peso molecular prome-  
dio del radical G está comprendido entre 650 y 2000 aproxima-  
damente; y n y m son números enteros mayores de 0.

Las nuevas resinas termoplásticas de politetrameti-  
len-éter-poliuretano-urea de esta invención y su preparación  
son ilustradas mediante los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO 1

15 Una vasija de reacción de acero inoxidable de tama-  
ño adecuado se carga con 1290 partes (2,04 moles) de polite-  
trametilen-éter-glicol (Polymeg 650 manufacturado por la  
Quaker Oats Co., 30 E. 42<sup>nd</sup> Street, New York, New York, con  
un peso molecular de 630). El politetrametilen-éter-glicol se  
20 calienta a 40°C con agitación. Al poliglicol se añaden con  
agitación, durante un periodo de 1 a 2 minutos, 700 partes  
(2,8 moles) de 4,4'-difenilmetano-di-isocianato. La relación  
molar de 4,4'-difenilmetano-di-isocianato a politetrametilen-  
éter-glicol es alrededor de 1,37:1. La reacción es exotérmica  
25 y se deja que la temperatura ascienda hasta 85°C. Después de  
la adición del 4,4'-difenilmetano-di-isocianato, la mezcla de  
reacción se mantiene a 85°C durante hora y media con agita-  
ción para formar un prepolímero.

30 El peso molecular promedio en número de los prepolí-  
meros preparados por el método antes descrito ha sido determi-

28 ABR 1971

1 nado por cromatografía de permeación de gel y es alrededor  
de 3200. El peso molecular medio en peso es alrededor de  
7500 y la relación  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  es 2,3.

5 Se prepara una solución de prolongador de la cadena  
disolviendo exactamente 22,8 partes (1,266 moles) de agua  
exenta de dióxido de carbono y 8,7 partes (0,067 moles) de  
dibutilamina en 413,6 partes (440 partes en volumen) de dime-  
tilacetamida. Esta solución prolongadora se agrega con agita-  
ción a una solución del prepolímero en 940 partes (1000 par-  
tes en volumen) de dimetilacetamida, agitando durante un pe-  
riodo de 3 minutos. La agitación se realiza utilizando un  
10 agitador de elevado par de torsión con un propulsor helicoi-  
dal. Después de haber completado la adición del prolongador  
de la cadena, se continúa agitando durante 5 minutos más  
15 (tiempo total: 8 minutos).

El producto de reacción politetrametilen-éter-poli-  
uretano-urea se precipita de la solución vertiéndolo en una  
mezcla de 1 parte de agua y 1 parte de metanol y agitando. El  
polímero precipitado se prensa para separar el exceso de agua  
20 y de disolvente, se seca en una estufa de corriente de aire  
a 80°C y se desmenuza moliéndolo en gránulos de 1/16-1/8"  
(1,6-3,2 mm).

Este producto puede ser extruído fácilmente a tem-  
peraturas del orden de 180-190°C para formar tubos. El produc-  
to así obtenido es útil en la manufactura de tubos médicos,  
25 catéteres, cánulas y películas de paredes finas debido a su  
gran transparencia, larga duración a la flexión, biocompati-  
bilidad y baja pegajosidad. Estos productos pueden ser este-  
rilizados convencionalmente por radiación  $\gamma$  o con óxido de  
30 etileno. Las propiedades físicas de este producto se encuen-



1 tran en la Tabla I que sigue a los ejemplos.

EJEMPLO 2

5 Una vasija de reacción de acero inoxidable de un tamaño adecuado se carga con 2000 partes (2,0 moles) de politetrametilen-éter-glicol (Polymeg 1000 manufacturado por la Quaker Oats Co., 30 E. 42<sup>nd</sup> Street, New York, New York, con un peso molecular de 1000). El politetrametilen-éter-glicol se calienta a 40°C con agitación. Se añaden al poliglicol 10 700 partes (2,8 moles) de 4,4'-difenilmetano-di-isocianato agitando durante un periodo de 1 a 2 minutos. La relación molar de 4,4'-difenilmetano-di-isocianato a politetrametilen-éter-glicol es alrededor de 1,4:1. La reacción es exotérmica y la temperatura se deja que ascienda hasta 85°C. Después de 15 la adición del 4,4'-difenilmetano-di-isocianato, la mezcla de reacción se mantiene a 85°C durante hora y media con agitación para formar un prepolímero.

20 El peso molecular promedio en número de los prepolímeros preparados por el método antes descrito ha sido determinado por cromatografía de permeación de gel y es 9200 aproximadamente. El peso molecular promedio en peso es alrededor de 18.800 y la relación  $M_w/M_n$  es 2,0.

25 Se prepara una solución de prolongador de la cadena disolviendo exactamente 22,8 partes (1,266 moles) de agua exenta de dióxido de carbono y 8,7 partes (0,067 moles) de dibutilamina en 413,6 partes (440 partes en volumen) de dimetilacetamida. Esta solución de prolongador se agrega con agitación a una solución del prepolímero en 940 partes (1000 partes en volumen) de dimetilacetamida, agitando durante un periodo de 3 minutos. La agitación se realiza utilizando un 30 agitador de elevado par de torsión con un propulsor helicoidal.



ABR. 1976

1 dal. Después de haber completado la adición del prolongador  
de cadena, se continúa agitando durante 5 minutos más (tiem-  
po total: 8 minutos).

5 El producto de reacción politetrametilen-éter-po-  
liuretano-urea se precipita de la solución vertiéndolo en  
una mezcla de 1 parte de agua y 1 parte de metanol, con agi-  
tación. El polímero precipitado se prensa para expulsar el  
exceso de agua y de disolvente, se seca en una estufa de co-  
rriente de aire a 80°C y se desmenuza moliéndolo en grán-  
10 los de 1/16-1/8" (1,6-3,2 mm).

Este producto puede ser fácilmente extruído a tem-  
peraturas del orden de 175-190°C. El producto así obtenido  
es útil en el revestimiento por extrusión en cabeza cruzada  
de los cables y puede ser utilizado en la manufactura de con-  
15 ductores de marcapasos cardiacos externos. Las propiedades  
físicas de este producto se encuentran en la Tabla I que si-  
gue a los ejemplos.

### EJEMPLO 3

20 Una vasija de reacción de acero inoxidable de ta-  
maño adecuado se carga con 1770 partes (0,894 moles) de po-  
litetrametilen-éter-glicol (Polimeg 2000 manufacturado por  
la Quaker Oats Co., 30 E. 42 nd Street, New York, New York,  
con un peso molecular de 1980). El politetrametilen-éter-gli-  
25 col se calienta a 40°C con agitación. Se añaden 356 partes  
(1,424 moles) de 4,4'-difenilmetano-di-isocianato al poli-  
glicol, agitando durante un periodo de 1 a 2 minutos. La re-  
lación molar de 4,4'-difenilmetano-di-isocianato a politetra-  
metilen-éter-glicol es alrededor de 1,6:1. La reacción es  
30 exotérmica y se permite que la temperatura ascienda hasta  
85°C. Después de la adición del 4,4'-difenilmetano-di-isocia



13/ABR. 1976

1 nato, la mezcla de reacción se mantiene a 85°C durante hora y media con agitación para formar un prepolímero.

5 El peso molecular promedio en número de los prepolímeros preparados por el método antes descrito ha sido determinado por cromatografía de permeación de gel y es alrededor de 7300. El peso molecular promedio en peso es alrededor de 14.600 y la relación  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  es de 2,0.

10 Se prepara una solución de prolongador de cadena disolviendo exactamente 22,8 partes (1,266 moles) de agua exenta de dióxido de carbono y 8,7 partes (0,067 moles) de dibutilamina en 413,6 partes (440 partes en volumen) de dimetilacetamida. Esta solución de prolongador se agrega con agitación a una solución de prepolímero en 940 partes (1000 partes en volumen) de dimetilacetamida, durante un periodo de 15 3 minutos. La agitación se realiza utilizando un agitador de elevado par de torsión con un propulsor helicoidal. Una vez completada la adición del prolongador de cadena, se continúa agitando durante 5 minutos más (tiempo total: 8 minutos).

20 El producto de reacción de politetrametilen-éter-poliuretano-urea se precipita de la solución vertiéndolo en una mezcla de 1 parte de agua y 1 parte de metanol con agitación. El polímero precipitado se prensa para expulsar el exceso de agua y de disolvente, se seca en una estufa de 25 corriente de aire a 80°C y se desmenuza moliéndolo en gránulos de 1/16"-1/8" (1,6-3,2 mm).

30 Este producto puede ser moldeado por inyección a temperaturas del orden de 195-200°C para formar el extremo conector Y de un catéter uretral Foley. Las propiedades físicas de este producto se encuentran en la Tabla I que si-



BR. 1970

1      gue a los ejemplos.

EJEMPLO 4

5      Una vasija de reacción de acero inoxidable de tamaño  
adecuado se carga con 2580 partes (4,08 moles) de politetrame-  
tilen-éter-glicol (Polimeg 650 manufacturado por la Quaker  
Oats Co., 30 E. 42<sup>nd</sup> Street, New York, New York, con un pe-  
so molecular de 630). El politetrametilen-éter-glicol se ca-  
lienta a 40°C con agitación. Al poliglicol se añaden 1400 par-  
tes (5,6 moles) de 4,4'-difenilmetano-di-isocianato agitando  
10      durante un periodo de 1 a 2 minutos. La relación molar de 4,4'-  
difenilmetano-di-isocianato a politetrametilen-éter-glicol es  
alrededor de 1,41:1. La reacción es exotérmica y se deja que  
la temperatura ascienda hasta 85°C. Después de la adición del  
4,4'-difenilmetano-di-isocianato, la mezcla de reacción se  
15      mantiene a 85°C durante hora y media con agitación para formar  
un prepolímero.

20      El peso molecular promedio en número de los prepolíme-  
ros preparados por el método antes descrito ha sido determina-  
do por cromatografía de permeación de gel y es alrededor de  
3200. El peso molecular medio en peso es alrededor de 8500 y  
la relación  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  es 2,3.

25      Se prepara una solución de prolongador de cadena di-  
solviendo exactamente 45,3 partes (2,516 moles) de agua exen-  
ta de dióxido de carbono y 3,6 partes (0,0277 moles) de dibu-  
tilamina en 827,2 partes (880 partes en volumen) de dimetil-  
acetamida. Esta solución de prolongador se agrega con agita-  
ción a una solución del prepolímero en 1880 partes (2000 par-  
tes en volumen) de dimetilacetamida, agitando durante un pe-  
riodo de 3 minutos. La agitación se realiza empleando un agi-  
30      tador de elevado par de torsión con un propulsor helicoidal.



1 Una vez completada la adición del prolongador de cadena, se  
continúa agitando durante 15 minutos más (tiempo total: 18  
minutos). Después se saca el agitador y la solución de polí-  
mero se envejece a la temperatura ambiente durante una hora.  
5 El producto de reacción de poliéter-poliuretano-poliurea se  
precipita de la solución vertiéndolo en una mezcla de 1 par-  
te de agua y 2 partes de metanol y agitando. El polímero pre-  
cipitado se prensa para eliminar el exceso de agua y disol-  
vente, se seca en una estufa de corriente de aire a 80°C y  
10 se desmenuza moliéndolo en gránulos de 1/16"-1/8" (1,6-3,2mm).

El poliéter-poliuretano-poliurea puede ser fácilmen-  
te extruído a temperaturas del orden de 180-190°C para for-  
mar tubos que pueden ser tratados en autoclave a temperaturas  
de 121°C (15 psig, 1,05 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) durante 30 minu-  
15 tos o tratados en autoclave instantánea a 132°C (27 psig,  
1,9 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) durante 5 minutos. El producto así  
obtenido es útil en la manufactura de tubos médicos de paredes  
finas debido a su gran transparencia, larga duración a la  
flexión, biocompatibilidad y baja pegajosidad. Las propieda-  
20 des físicas de este producto se encuentran en la siguiente  
Tabla I.

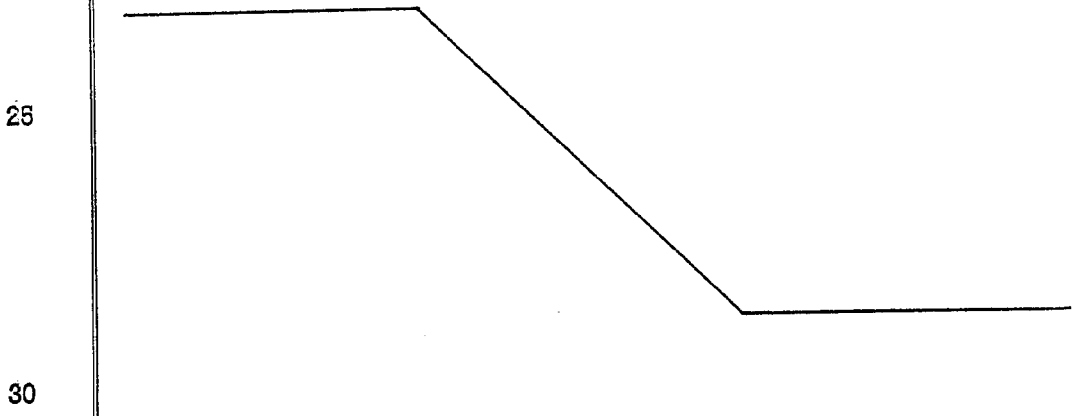




TABLA I

	1	2	3	4
Propiedades de los Ejemplos				
Resistencia a la tracción, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	1579 (111,0)	2443 (171,7)	3384 (237,9)	2249 (158,1)
Alargamiento a la ruptura (%)	413	539	681	361
Módulo de Young, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	1253 (88,0)	1008 (70,8)	721 (50,7)	1666 (117,1)
Punto de ablandamiento (°C por ATM <sup>1</sup> )	128°	127°	149°	144°
Temperatura de transición vítrea (°C por ATM <sup>1</sup> )	-22°	-6°	-2°	-26°
Dureza Shore, escala A	87	80	73	70
Viscosidad intrínseca <sup>1</sup>	1,94	1,97	1,37	2,09
Valores del peso molecular				
$\bar{M}_n$	51.500	71.000	103.000	45.010
$\bar{M}_w$	415.000	396.000	406.000	929.100
$\bar{M}_z$	2.420.000	1.300.000	1.000.000	2.487.000
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	8,05	5,58	3,94	20,6

\* Análisis térmico mecánico

<sup>1</sup> Determinado en dimetilacetamida a 25°C.





TABLA I

	1	2	3	4
	1579 (111,0)	2443 (171,7)	3384 (237,9)	2249 (158,1)
	413	539	681	361
	1253 ( 88,0)	1008 ( 70,8)	721 ( 50,7)	1666 (117,1)
	128°	127°	149°	144°
ATM*)	-22°	-6°	-2°	-26°
	87	80	73	70
	1,94	1,97	1,37	2,09
	51.500	71.000	103.000	45.010
	415.000	396.000	406.000	929.100
	2.420.000	1.300.000	1.000.000	2.487.000
	8,05	5,58	3,94	20,6

'c.



1

Las temperaturas de termoconfiguración óptima se determinan para las composiciones de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 por reometría capilar. Las cuatro composiciones son térmicamente estables a las temperaturas indicadas, como ilustra una viscosidad constante de la masa fundida y la ausencia de decoloración.

5

10

<u>Ejemplo</u>	<u>Temperatura (°C)</u>
1	186
2	192
3	218
4	195

15

Puede hacerse uso del termosellado y del moldeo por inyección para fabricar productos a partir de las composiciones de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4. Las cuatro composiciones son fácilmente extruídas utilizando una extruidora de L/D 25:1, de 3/4" (19,0 mm) con una relación de compresión del husillo de 3:1, bajo las siguientes condiciones:

20

	<u>Temperatura de alimentación, Zona 1, °C</u>	<u>Temperatura de compresión, Zona 2, °C</u>	<u>Temperatura de dosificación, Zona 3, °C</u>	<u>Temperatura de la matriz, Zona 4, °C</u>
<u>Ej. 1</u>				
Tubos	180	185	190	125-190
Películas	190	195	200	150-160
Fibras	150-170	160-175	170-180	125-180
<u>Ej. 2</u>				
Tubos	180	190	190-195	160-190
Películas	190	180	175	170-175
Fibras	150-170	175	170-175	150-180

25

30

-----



	<u>Temperatu</u> <u>ra de ali</u> <u>mentación,</u> <u>Zona 1, °C</u>	<u>Temperatu</u> <u>ra de com</u> <u>presión,</u> <u>Zona 2, °C</u>	<u>Temperatu</u> <u>ra de dosi</u> <u>ficación,</u> <u>Zona 3, °C</u>	<u>Temperatu</u> <u>ra de la</u> <u>matriz, °C</u> <u>Zona 4, °C</u>	
1					
	<u>Ej. 3</u>				
5	Tubos	195	200	180-200	160-195
	Películas	195	200	205	175-180
	Fibras	160-175	165-180	170-185	175-190
	<u>Ej. 4</u>				
	Tubos	200	195	195	185

10 La biocompatibilidad de las resinas de politetra-  
metilen-éter-poliuretano-urea antes descritas puede ser demos-  
trada cultivando fibroblastos de ratón y células de la vesícu-  
la humana en contacto directo con una película de polímero ex-  
truída y colada de disolvente. Se observa un excelente creci-  
15 miento y proliferación de ambos tipos de células sobre las su-  
perficie de la película de polímero.

20 La adecuación de las resinas termoplásticas descri-  
tas en los Ejemplos 1 a 4 para uso como envases o accesorios  
de los mismos de un preparado parenteral es determinada por el  
método de ensayo descrito en la página 926 de la Farmacopea  
de Estados Unidos, vol. XVIII. No se observa ningún efecto  
tóxico.

25 Las resinas termoplásticas de politetrametilen-éter-  
poliuretano-urea preparadas de acuerdo con esta invención tie-  
nen muchas y variadas aplicaciones. Pueden emplearse en la ma-  
nufactura de prótesis quirúrgicas biocompatibles en forma de  
tubos (prótesis vasculares y esofágicas), filamentos (suturas  
y ligaduras), películas y otros artículos configurados. El ba-  
jo punto de ablandamiento de la politetrametilen-éter-poliure-  
30 tano-urea permite la fabricación de auxiliares quirúrgicos



ABR. 1976

1 por extrusión, moldeo por inyección y termosellado. Estos  
productos médicos pueden ser esterilizados por radiación  $\gamma$ ,  
con óxido de etileno gaseoso y por otros métodos convencio-  
5 nales. Las resinas pueden ser pigmentadas si se desea con  
agentes colorantes no tóxicos para obtener un color bien de-  
finido.

Resultará evidente que pueden ponerse en práctica  
muchas realizaciones diferentes de esta invención sin apar-  
tarse de su espíritu y alcance y, por lo tanto, pretendemos  
10 que solo quede limitada por las reivindicaciones del apéndice.  
ce.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para la preparación de resinas  
de politetrametilenéterpoliuretano-urea extruidas por  
fusión, caracterizado porque comprende:

(a) hacer reaccionar un politetrametilen-éter  
glicol con un peso molecular de alrededor de  
20 650 a 2.000 con 4,4'-difenilmetano-diisocianato  
para formar un prepolímero con un número  
molecular promedio de alrededor de 2.000 a  
10.000.

(b) disolver el prepolímero en un disolvente orgánico.  
25

(c) extender dicho prepolímero por reacción en dicho  
disolvente orgánico con agua para formar  
una solución de polímero politetrametilen-  
éter poliuretano-urea con un peso molecular  
de alrededor de 50.000 a 100.000 en dicho di-

89  
127



1

solvente,

(d) precipitar dicho polímero politetrametilen-éter-poliuretano de dicho disolvente en una solución acuosa de alcohol, y,

5

(e) recuperar dicho polímero precipitado de la mencionada solución acuosa.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la relación molar del diisocianato a glicol en la etapa (a) es de entre 1,3:1 y 1,7:1.

10

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la reacción del politetrametilen-éter-glicol y 4,4'-difenil-metano diisocianato en la etapa (a) se realiza a alrededor de 85°C.

15

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el disolvente orgánico de la etapa (b) es dimetil acetamida.

20

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el agua de la extensión del prepolímero de la etapa (c) incluye una cantidad efectiva de un agente terminador de cadena.

25

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, donde el agente terminador de la cadena es una amina secundaria.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde la relación molar de la amina secundaria y el agua es de alrededor de 0,01: 1 a 0,07: 1.

8. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde la amina secundaria es dibutil amina.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el prepolímero se expande en la etapa (c) por reacción

30  
19



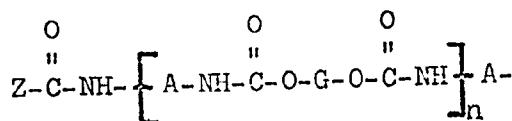
1 con la solución extendedora de cadena que incluye agua y una  
 amina secundaria en un disolvente orgánico, la relación mo-  
 lar de la amina secundaria y el agua es de alrededor de  
 0,01:1 a 0,07:1 y la relación molar de agua en la solución  
 5 extendedora de cadena con el glicol en la etapa (a) es de  
 alrededor de 0,5:1 a 1,5:1.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
 de la solución acuosa de alcohol de la etapa (d) comprende  
 aproximadamente partes iguales de alcohol y agua.

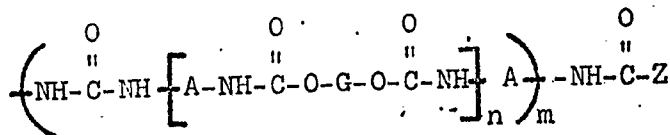
11. Un procedimiento según la reivindicación 10 don-  
 de el alcohol es metanol.

12. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
 de la resina termoplástica politetrametileno-éter poliureta-  
 no-urea tiene la formula:

15

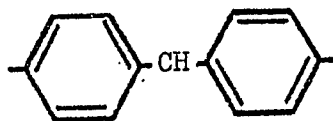


20

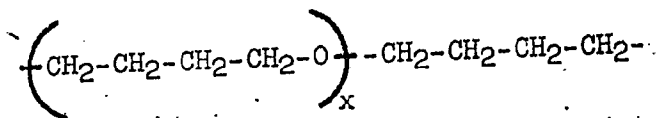


donde Z es un grupo terminador de cadena; A es un radical  
 orgánico bivalente que tiene la estructura:

25



G es un radical orgánico bivalente que tiene la estructura:



donde x es un número entero tal que el peso molecular prome-  
 dio del radical G está entre alrededor de 650 y 2.000, y n

30



1 y m son números enteros mayores que 0; dicha resina tiene un punto de ablandamiento inferior a 150°C.

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
5 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE POLITE-TRAMETILEN-ETER-POLIURETANO-UREA EXTRUIDAS POR FUSION.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 14 mayo 1.974  
BERNARDO UÑERÍA  
p.p.

15

20

25

30