(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102083475 A
(43)申请公布日 2011.06.01

(21)申请号 200980125599.9

(22)申请日 2009.06.20

(30)优先权数据
08159768.4 2008.07.04 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.01.04

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/004476 2009.06.20

(87)PCT申请的公布数据
WO2010/000400 DE 2010.01.07

(71)申请人 拜尔材料科学股份公司
地址 德国莱沃库森

(72)发明人 J·肖恩伯格 M·马格

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 石克虎 李连涛

(51)Int.Cl.
A61L 15/26(2006.01)
A61L 15/42(2006.01)
C08J 9/30(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54)发明名称

包括聚氨酯泡沫层、吸收剂层和覆盖层的适合作为伤口敷料的多层复合体

(57)摘要

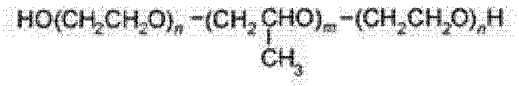
本发明涉及适合作为伤口敷料的层复合材料，其包括底层(10)、铺设在该底层上的吸收剂层(20)，和覆盖层(30)，其中覆盖层(30)以使得其与底层(10)以及吸收剂层(20)粘结的方式布置，并且其中底层(10)包括通过包含含水、阴离子亲水化的聚氨酯分散体(I)的组合物发泡并且干燥得到的聚氨酯泡沫。本发明进一步涉及制造该层复合材料的方法和该层复合材料作为伤口敷料、失禁产品和/或化妆品的用途。

CN 102083475 A

1. 多层复合体，适合作为伤口敷料，包括底层 (10)、设置在该底层上的吸收剂层 (20)，以及覆盖层 (30)，其中该覆盖层 (30) 以使得该覆盖层 (30) 既与底层 (10) 又与吸收剂层 (20) 粘结的方式布置，并且其中底层 (10) 包括通过使包含含水、阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 的组合物发泡并且使该组合物干燥得到的聚氨酯泡沫。

2. 根据权利要求 1 的多层复合体，其中由其获得底层 (10) 的聚氨酯泡沫的组合物进一步包括选自以下的添加剂：脂肪酸酰胺、磺基琥珀酰胺、烃磺酸盐、烃基硫酸盐、脂肪酸盐、烷基聚糖苷和 / 或环氧乙烷 - 环氧丙烷嵌段共聚物。

3. 根据权利要求 2 的多层复合体，其中所述环氧乙烷 - 环氧丙烷嵌段共聚物具有符合通式 (I) 的结构：



(I)

其中 n 为 ≥ 2 至 ≤ 200 范围的值并且 m 为≥ 10 至≤ 60 范围的值。

4. 根据权利要求 1 的多层复合体，其中所述含水阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 能通过以下方式获得：

A) 提供能由包含以下组分的反应混合物获得的异氰酸酯官能预聚物：

A1) 有机多异氰酸酯，和

A2) 具有≥ 400 g/mol 至≤ 8000 g/mol 的数均分子量和≥ 1.5 至≤ 6 的 OH 官能度的聚合物多元醇，

和随后

B) 使该预聚物的游离 NCO 基团全部或部分与

B1) 异氰酸酯反应性阴离子或潜性阴离子亲水化试剂

反应并伴随着链延长，并且在步骤 B) 之前、期间或之后将该预聚物分散于水中，其中仍然存在于该反应混合物中的潜性阴离子基团通过与中和剂部分或全部反应转化成它们的离子形式。

5. 根据权利要求 4 的多层复合体，其中步骤 A) 中的反应混合物进一步包含：

A3) 具有≥ 62 g/mol 至≤ 399 g/mol 的分子量的羟基官能化合物。

6. 根据权利要求 4 的多层复合体，其中步骤 A) 中的反应混合物进一步包含：

A4) 异氰酸酯反应性阴离子、潜性阴离子和 / 或非离子亲水化试剂。

7. 根据权利要求 4 的多层复合体，其中在步骤 B) 中所述预聚物的游离 NCO 基团进一步全部或部分与

B2) 具有≥ 32 g/mol 至≤ 400 g/mol 的分子量的氨基官能化合物反应。

8. 根据权利要求 4 的多层复合体，其中在所述含水阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 的制备中，组分 A1) 选自 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和 / 或异构的双 -(4,4'- 异氰酸根合环己基) 甲烷，并且其中此外组分 A2) 包括聚碳酸酯多元醇和聚四亚甲基二醇多元醇的混合物，其中聚碳酸酯多元醇和聚四亚甲基二醇聚醚多元醇的总和占组分 A2) 的比例为≥ 70 重量 % 至≤ 100 重量 %。

9. 根据权利要求 1 的多层复合体，其中吸收剂层 (20) 的材料包括丙烯酸和丙烯酸钠的

共聚物，或者丙烯酸与二和 / 或更多官能单体的交联共聚物。

10. 根据权利要求 1 的多层复合体，其中覆盖层 (30) 的材料包括与存在于底层 (10) 中的聚氨酯泡沫相同的聚氨酯泡沫。

11. 根据权利要求 1 的多层复合体，其中底层 (10) 和覆盖层 (30) 之间的直接粘结具有 ≥ 0.8 N/mm 的剥离强度。

12. 根据权利要求 1 的多层复合体，其中所述覆盖层的水蒸气透过率为 ≥ 750 $g/m^2/24$ 小时至 ≤ 5000 $g/m^2/24$ 小时的范围。

13. 用于制造根据权利要求 1 的多层复合体的方法，包括以下步骤：

- 提供包括通过使包含含水阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 的组合物发泡并且使该组合物干燥得到的聚氨酯泡沫的底层 (10)；

- 将吸收剂层 (20) 施加到底层 (10) 上；

- 施加另外的层使得该另外的层既与底层 (10) 又与吸收剂层 (20) 粘结。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中该另外的层通过使包含含水阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 的组合物发泡获得，并且其中在施加该另外的层之后使该多层复合体干燥。

15. 根据权利要求 1 的多层复合体作为伤口敷料、失禁产品和 / 或化妆品的用途。

包括聚氨酯泡沫层、吸收剂层和覆盖层的适合作为伤口敷料的多层复合体

[0001] 本发明涉及适合作为伤口敷料(Wundauflage)的多层复合体(Schichtenverbund)。本发明进一步涉及制造该多层复合体的方法和其作为伤口敷料的用途。

[0002] 在敞开的伤口并且特别是长期敞开的伤口例如溃疡的处理中，在伤口愈合的渗出阶段期间由伤口产生的过多水分应该被吸收。否则可能由于渗出阻塞而导致伤口感染。超吸收聚合物是吸收水分的非常有效的方式。然而，超吸收聚合物不能直接施加于皮肤上或者甚至敞开的伤口上。因此在伤口和吸收剂之间需要夹层。此外，通常通过另外的层覆盖吸收剂以获得伤口贴剂。

[0003] WO 2007/115696 公开了一种制备用于伤口处理的聚氨酯泡沫的方法，其中将包含聚氨酯分散体和特定凝结剂的组合物发泡并且干燥。该聚氨酯分散体可例如通过以下方式获得：由以下组分制备异氰酸酯官能预聚物：有机多异氰酸酯，和具有 400 g/mol － 8000 g/mol 数均分子量和 1.5 － 6 的 OH 官能度的聚合物多元醇，以及任选地与具有 62 g/mol － 399 g/mol 分子量的羟基官能化合物和任选的异氰酸酯反应性阴离子或潜性阴离子(potentiell anionisch)和任选的非离子亲水化试剂。然后使预聚物的游离 NCO 基团任选地全部或部分与具有 32 g/mol － 400 g/mol 分子量的氨基官能化合物以及与氨基官能的阴离子或潜性阴离子亲水化试剂反应，其中伴随着链延长。在链延长步骤之前、期间或之后将预聚物分散在水中。任选存在的潜性离子基团通过全部或部分与中和剂反应转化成离子形式。

[0004] EP 0 760 743 公开了用于吸收水和含水流体的层状制品，其由至少一个塑料泡沫和 / 或胶乳泡沫层以及粒状超吸收聚合物组成，并且其在发泡的塑料和 / 或胶乳层之上、之间或之下包含超吸收剂，这些为以塑料和 / 或胶乳泡沫：超吸收剂为 1:500 － 50:1 的数量比的定量和 / 或几何预定并且固定的平面布置。塑料 / 胶乳泡沫可以包含填料、颜料和 / 或合成纤维。该层状制品对水和含水流体具有增强的吸收性，特别是在负荷下。它们通过泡沫以平面形式分布并且在任选地使用模板的情况下超吸收剂以预定的数量比施加，并且通过热处理固定而获得。这类层状制品用于卫生产品，用作天然或人造土壤中的组分，用作管线，特别是电缆和建筑结构用的绝缘材料，用作包装材料中的液体吸收和储存组件，以及用作衣服的组件。

[0005] WO 2001/60422 公开了医疗制品例如伤口敷料 (Wundauflagen)。在一个实施方案中，该医疗制品包括背面 (Rückseit)、吸收泡沫和背面与吸收泡沫之间的纤维粘结剂，该背面包含液体不可透过的水蒸气可透过的聚合物膜。在另一个实施方案中，该医疗制品包括背面、吸收剂、基本不溶胀的泡沫和布置在其间的粘结剂。在仍然另一个实施方案中，该医疗制品包括背面、泡沫和布置在其间的纤维粘结剂。

[0006] WO 2002/43784 公开了包含被挤出并且通过交联以形成超吸收剂的弹性体聚合物的用于个人护理产品的层。该层可用于个人护理产品，例如尿布、训练裤、失禁服装和妇女卫生产品。

[0007] WO 2006/089551 公开了包括背面和朝向皮肤面以及吸收垫的伤口敷料，其中吸收垫夹在背面与朝向皮肤面之间。两个层构成封套，并且吸收垫当完全膨胀时具有至少 10% 的表面积扩张率。该封套的表面积比未膨胀的吸收垫的表面积大至少 10%。该封套提供了用于吸收垫的膨胀空间，吸收垫不需要弯曲或折叠。

[0008] US 2006/211781 A1 公开了由含水烯烃聚合物组成并且用于吸收水和含水液体的层状多层泡沫层压制品。它们通过使泡沫以片状分布制备。干燥的泡沫然后充当用于下一泡沫层的基材。该方法允许泡沫 / 基材 / 泡沫 / 基材的三明治结构，其中基材可以涉及不同于第一层的泡沫。既没有公开聚氨酯分散体，也没有公开超吸收剂的使用。

[0009] 迄今为止，当使用泡沫形式的层时，在制备含有吸附层的层状伤口敷料中必须使用粘结剂，以确保吸附层或覆盖层足够粘附到泡沫层上。这是不利的，因为一方面需要通常必须人工进行的额外操作，并且另一方面粘结剂引入绷带引入了出现不需要的效果的额外风险。

[0010] 因此需要可以使用较少数目的生产步骤和使用较少数量的材料制造的改进或至少替换性的伤口敷料。更特别地，如果能不需要使用粘结剂将层在伤口敷料内粘结在一起，将是所希望的。

[0011] 因此本发明提出一种适合作为伤口敷料的多层复合体 (Schichtenverbund)，其包括底层、设置在该底层上的吸收剂层，以及覆盖层，其中该覆盖层以使得覆盖层既与底层又与吸收剂层粘结的方式布置，并且其中底层包括通过使包含含水、阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 的组合物发泡并且使其干燥得到的聚氨酯泡沫。

[0012] 本发明的多层复合体尤其也适合用作失禁制品或用作化妆品。

[0013] 本发明的多层复合体可被看作是岛状绷带 (Inselverband)，在该情形中吸收剂层被底层和覆盖层包封。因此在未设置于吸收剂层上的那些区域，覆盖层与底层直接接触。

[0014] 构思了底层包含能由发泡的聚氨酯分散体获得的泡沫。该底层布置在待覆盖的伤口上。有利地，该泡沫具有包括互通的单元的微孔、至少部分开孔的结构。

[0015] 聚氨酯分散体 (I) 包含通过使游离异氰酸酯基团至少部分与阴离子或潜性阴离子亲水化试剂反应制备的聚氨酯。这类亲水化试剂是具有对异氰酸酯呈反应性官能团例如氨基、羟基或硫醇基以及酸或酸阴离子基团例如羧酸盐、磺酸盐或膦酸盐基团的化合物。

[0016] 吸收剂层包含能够结合水或其它液体的材料。吸收剂层不同于底层。例如，吸收剂层可以包含超吸收聚合物 (SAP)，其也被称为超吸收剂。这类超吸收剂是能够吸收相当于它们自身重量许多倍的水并在一定压力下保持的材料。它们的离心保持容量 (CRC) 通常为至少 5 g/g，优选至少 10 g/g 并且更优选至少 15 g/g。

[0017] 离心保持容量通过由 EDANA(European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugene Plasky 157, 1030 布鲁塞尔, 比利时) 并且可从那里获得的“Centrifuge Retention Capacity”的测试方法 No. 441.2-02 确定。

[0018] 超吸收剂特别是 (共) 聚合的亲水单体的聚合物、一种或多种亲水单体在合适的接枝基底上的接枝 (共) 聚合物、交联的纤维素或淀粉醚、交联的羧甲基纤维素、部分交联的聚环氧烷或者在含水流体中可溶胀的天然产品例如瓜尔胶衍生物，以及优选基于部分中和的丙烯酸的吸水聚合物。超吸收剂也可以是物质不同的各个超吸收剂的混合物。

[0019] 本发明的多层复合体的覆盖层最初就结构材料的选择而言并不固定。覆盖层有利

地为弹性的，以使得可以弥补由于吸收剂层溶胀的任何体积增长。

[0020] 更特别地，用于覆盖层的可用材料包括由基于以下组分的弹性体聚合物制成的泡沫、膜或泡沫－膜：聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醚、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚羧酸例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸，以及聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、纤维素酯和／或它们的混合物。但也可以使用基于天然纤维例如纤维素、棉或亚麻的纺织非织造物和织物，以及塑料涂覆的非织造物和织物。

[0021] 进一步发现当膜具有≥ 5 μm至≤ 80 μm，特别为≥ 5 μm至≤ 60 μm并且更优选≥ 10 μm至≤ 30 μm的厚度，和高于450%的断裂伸长率时特别有利。

[0022] 根据本发明的多层复合体可以特别使用例如具有高水蒸气渗透性的聚合物膜。特别适用于该目的的膜由聚氨酯、聚醚氨基甲酸酯、聚酯氨基甲酸酯、聚醚－聚酰胺共聚物、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯制成。作为聚合物膜，特别优选使用聚氨酯膜、聚酯聚氨酯膜或聚醚聚氨酯膜。非常特别优选具有≥ 5 μm至≤ 80 μm，特别为≥ 5 μm至≤ 60 μm并且更优选≥ 10 μm至≤ 30 μm的厚度的膜。

[0023] 以液体形式或蒸气形式从伤口离开的水分通过底层的聚氨酯泡沫的开孔网络输送离开伤口，并且可被吸收剂层吸入。

[0024] 我们发现根据本发明的多层复合体能够将水分吸入吸收剂层并且能够溶胀，其中底层与覆盖层之间的附着粘结性能没有退化。换句话说，底层与覆盖层之间的粘结如此稳定：使得在底层与覆盖层之间不需要额外的粘结剂。

[0025] 根据本发明的多层复合体因此提供由于废除了将底层和覆盖层特殊粘结在一起而因此更容易制造的伤口敷料。粘结层的废除进一步消除了在水分存在下的失效根源。聚氨酯泡沫用于底层特别有利，因为该泡沫合并了好的蒸气渗透性与其本身足够的粘结性。

[0026] 在根据本发明的多层复合体的一个实施方案中，由其获得底层的聚氨酯泡沫的组合物进一步包括选自以下的添加剂：脂肪酸酰胺、磺基琥珀酰胺、烃磺酸盐、烃基硫酸盐、脂肪酸盐、烷基聚糖苷和／或环氧乙烷－环氧丙烷嵌段共聚物。

[0027] 这类添加剂可以充当起泡剂和／或泡沫稳定剂。脂肪酸酰胺、磺基琥珀酰胺、烃磺酸盐、烃基硫酸盐或脂肪酸盐中的亲脂性基团优选包含≥ 12至≤ 24个碳原子。合适的烷基聚糖苷可例如通过比较长链的一元醇（烷基中≥ 4至≤ 22个碳原子）与单、二或多糖反应获得。同样合适的是在烃基中具有≥ 14至≤ 24个碳原子的烷基苯磺酸盐或烷基苯硫酸盐。

[0028] 脂肪酸酰胺优选为基于单－或二－(C_2/C_3－链烷醇）胺的那些。脂肪酸盐可以为例如碱金属盐、胺盐或未取代的铵盐。

[0029] 这类脂肪酸衍生物通常基于脂肪酸，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、蓖麻油酸、山萮酸或花生酸、椰子脂肪酸、牛脂脂肪酸、大豆脂肪酸和它们的氢化产物。

[0030] 例举的可用的泡沫稳定剂是磺基琥珀酰胺和硬脂酸铵的混合物，硬脂酸铵含量为优选≥ 20重量％至≤ 60重量％，更优选≥ 30重量％至≤ 50重量％，并且磺基琥珀酰胺含量为优选≥ 40重量％至≤ 80重量％，更优选≥ 50重量％至≤ 70重量％。

[0031] 进一步例举的可用的泡沫稳定剂是脂肪醇聚糖苷和硬脂酸铵的混合物，硬脂酸铵含量为优选≥ 20重量％至≤ 60重量％，并且更优选≥ 30重量％至≤ 50重量％，并且脂肪醇聚糖苷含量为优选≥ 40重量％至≤ 80重量％，并且更优选≥ 50重量％至≤ 70重

量%。

[0032] 环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物涉及环氧乙烷和环氧丙烷在OH-或NH-官能起始物分子上的加成产物。

[0033] 适用的起始物分子原则上尤其为水、聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、乙二胺、亚甲苯基二胺、山梨醇、蔗糖和它们的混合物。

[0034] 优选使用上述类型的二或三官能化合物作为起始物。特别优选聚乙二醇或聚丙二醇。

[0035] 通过改变每一情形的环氧烷量以及环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)嵌段的数目，可以获得各种类型的嵌段共聚物。

[0036] 原则上，严格由环氧乙烷或环氧丙烷嵌段式构成的共聚物也可以包括各个EO和PO的混合嵌段。

[0037] 这类混合嵌段在加聚反应中使用EO和PO的混合物获得，使得与该嵌段相关，EO和PO的无规分布得到该嵌段。

[0038] 根据本发明使用的EO/PO嵌段共聚物的环氧乙烷含量优选为≥ 5重量%，更优选≥ 20重量%并且非常特别优选≥ 40重量%，基于共聚物中存在的环氧乙烷和环氧丙烷单元的总和。

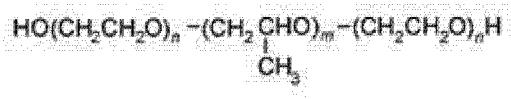
[0039] 根据本发明使用的EO/PO嵌段共聚物的环氧乙烷含量优选为≤ 95重量%，更优选≤ 90重量%并且非常特别优选≤ 85重量%，基于共聚物中存在的环氧乙烷和环氧丙烷单元的总和。

[0040] 根据本发明使用的EO/PO嵌段共聚物的数均分子量优选为≥ 1000 g/mol，更优选≥ 2000 g/mol并且非常特别优选≥ 5000 g/mol。

[0041] 根据本发明使用的EO/PO嵌段共聚物的数均分子量优选为≤ 10 000 g/mol，更优选≤ 9500 g/mol并且非常特别优选≤ 9000 g/mol。

[0042] 使用EO/PO嵌段共聚物的一个有利方面在于得到的泡沫具有比使用其它稳定剂时更低的疏水性。因此可以有利地影响液体的吸入性能。此外，当使用EO/PO嵌段共聚物时，与其它稳定剂对比，得到非细胞毒性(non-zytotoxic)的泡沫。

[0043] 环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物可以具有符合通式(I)的结构：



(I)

其中n为≥ 2至≤ 200，优选≥ 60至≤ 180并且更优选≥ 130至≤ 160的范围。m为≥ 10至≤ 60，优选≥ 25至≤ 45并且更优选≥ 25至≤ 35的范围。

[0044] 上述类型的EO/PO嵌段共聚物是特别优选的，因为它们具有≥ 4，更优选≥ 8并且非常特别优选≥ 14的亲水-亲脂平衡(HLB)。HLB值根据式HLB = 20 • Mh/M计算，其中Mh是由环氧乙烷形成的亲水部分的数均摩尔质量，和M是整个分子的数均摩尔质量(Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949)。然而，HLB值为≤ 19并且优选≤ 18。

[0045] 在本发明的多层复合体的一个实施方案中，含水、阴离子亲水化的聚氨酯分散体

(I) 能通过以下方式获得：

A) 提供能由包含以下组分的反应混合物获得的异氰酸酯官能预聚物

A1) 有机多异氰酸酯，和

A2) 具有≥ 400 g/mol 至≤ 8000 g/mol 的数均分子量和≥ 1.5 至≤ 6 的 OH 官能度的聚合物多元醇，

和随后

B) 使预聚物的游离 NCO 基团全部或部分与

B1) 异氰酸酯反应性阴离子或潜性阴离子亲水化试剂

伴随着链延长发生反应，并且在步骤 B) 之前、期间或之后将预聚物分散于水中，其中仍然存在于反应混合物中的潜性阴离子基团通过与中和剂部分或全部反应转化成它们的离子形式。

[0046] 优选的含水阴离子聚氨酯分散体 (I) 具有低程度的亲水阴离子基团，优选≥ 0.1 至≤ 15 毫当量 /100g 固体树脂。

[0047] 为了实现好的沉淀稳定性，借助于激光相关光谱 (Laserkorrelations-Spektroskopie) 测量，该特定聚氨酯分散体的数均粒度优选为≤ 750nm，并且更优选≤ 550nm。

[0048] 在制备 NCO 官能预聚物时，组分 A1) 化合物的 NCO 基团与组分 A2) — A4) 化合物的 NCO 反应性基团例如氨基、羟基或硫醇基的比例为≥ 1.05 至≤ 3.5，优选≥ 1.2 至≤ 3.0，并且更优选≥ 1.3 至≤ 2.5。

[0049] 阶段 B) 中的氨基官能化合物以这样的量使用：使得这些化合物的异氰酸酯反应性氨基与预聚物的游离异氰酸酯基团的当量比为≥ 40% 至≤ 150%，优选≥ 50% 至≤ 125% 并且更优选≥ 60% 至≤ 120%。

[0050] 用于组分 A1) 的合适多异氰酸酯是 NCO 官能度≥ 2 的芳族、芳脂族、脂族或脂环族多异氰酸酯。

[0051] 这类合适的多异氰酸酯的例子是 1,4- 亚丁基二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、2,2,4- 和 / 或 2,4,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异构的双 (4,4'- 异氰酸根合环己基) 甲烷或者它们的任何所希望的异构体含量的混合物、1,4- 亚环己基二异氰酸酯、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、2,4- 和 / 或 2,6- 亚甲苯基二异氰酸酯 (TDI)、1,5- 亚萘基二异氰酸酯、2,2' - 和 / 或 2,4' - 和 / 或 4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、1,3- 和 / 或 1,4- 双 (2- 异氰酸根合丙 -2- 基) 苯 (TMXDI)、1,3- 双 (异氰酸根合甲基) 苯 (XDI)，以及具有 C_1-C_8 烷基的 2,6- 二异氰酸根合己酸烷基酯 (赖氨酸二异氰酸酯)。

[0052] 除了上述多异氰酸酯之外，还可以按比例一并使用具有异氰酸酯二聚体、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基[illegible]二嗪二酮和 / 或[illegible]二嗪三酮结构的改性二异氰酸酯，以及每分子具有多于 2 个 NCO 基团的未改性多异氰酸酯例如 4- 异氰酸根合甲基 -1,8- 辛烷二异氰酸酯 (壬烷三异氰酸酯) 或三苯基甲烷 -4,4',4'' - 三异氰酸酯。

[0053] 优选地，上述类型的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物只具有脂族和 / 或脂环族连接的异氰酸酯基团和对于混合物而言为≥ 2 至≤ 4，优选≥ 2 至≤ 2.6，并且更优选≥ 2 至≤ 2.4 的平均 NCO 官能度。

[0054] 对于 A1)，特别优选使用 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、异构的

双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷,及它们的混合物。

[0055] A2)使用具有≥ 400 g/mol至≤ 8000 g/mol,优选≥ 400 g/mol至≤ 6000 g/mol并且更优选≥ 600 g/mol至≤ 3000 g/mol的数均分子量M_n的聚合物多元醇。这些优选具有≥ 1.5至≤ 6,更优选≥ 1.8至≤ 3并且非常特别优选≥ 1.9至≤ 2.1的OH官能度。

[0056] 这类聚合物多元醇包括例如聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚酯多元醇、聚氨酯聚醚多元醇、聚氨酯聚碳酸酯多元醇和聚酯聚碳酸酯多元醇。这些可以单独或者以彼此任何所希望的混合物用于A2)中。

[0057] 这类聚酯多元醇是由二-以及任选的三-和四元醇与二-以及任选的三-和四羧酸或羟基羧酸或者内酯形成的缩聚物。代替游离聚羧酸的是,还可以使用相应的聚羧酸酐或者相应的低级醇的聚羧酸酯用于制备聚酯。

[0058] 合适的二元醇的例子是乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚亚烷基二醇例如聚乙二醇、还有1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇(1,3)、丁二醇(1,4)、己二醇(1,6)和异构体、新戊二醇或羟基新戊酸新戊二醇酯,其中优选己二醇(1,6)和异构体、新戊二醇和羟基新戊酸新戊二醇酯。除了这些之外,还可以使用多元醇例如三羟甲基丙烷、甘油、赤藻糖醇、季戊四醇、三羟甲基苯或三羟乙基异氰脲酸酯。

[0059] 可用的二羧酸包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸和/或2,2-二甲基琥珀酸。相应的酸酐也可被用作酸源。

[0060] 当待酯化的多元醇的平均官能度为≥ 2时,还可以另外一并使用单羧酸例如苯甲酸和庚酸。

[0061] 优选的酸是上述类型的脂族或芳族酸。特别优选己二酸、间苯二甲酸和任选的苯偏三酸。

[0062] 在具有端羟基的聚酯多元醇的制备中,可一并用作反应参与物的羟基羧酸包括例如羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等。合适的内酯是己内酯、丁内酯和同系物。优选己内酯。

[0063] A2)同样可以使用含羟基的聚碳酸酯,优选具有≥ 400 g/mol至≤ 8000 g/mol,并且优选≥ 600 g/mol至≤ 3000 g/mol的数均分子量M_n的聚碳酸酯二元醇。这些能通过碳酸衍生物例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气与多元醇,优选二元醇反应获得。

[0064] 这类二元醇的例子是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双羟基甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚A和上述类型的内酯改性的二元醇。

[0065] 该聚碳酸酯二元醇优选包含≥ 40重量%至≤ 100重量%的己二醇,优选1,6-己二醇和/或己二醇衍生物。这类己二醇衍生物基于己二醇并且除了端OH基之外具有酯基或醚基。这类衍生物能通过己二醇与过量己内酯反应或者通过己二醇与其本身醚化形成二或三己二醇获得。

[0066] 代替或者除了纯的聚碳酸酯二元醇之外，聚醚-聚碳酸酯二元醇也可用于A2）中。

[0067] 含羟基的聚碳酸酯优选具有线型结构。

[0068] A2）同样可以使用聚醚多元醇。

[0069] 合适的是例如可借助于阳离子开环通过四氢呋喃聚合获得的聚四亚甲基二醇聚醚。

[0070] 同样合适的聚醚多元醇有氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或表氯醇在二或多官能起始物分子上的加成产物。基于环氧乙烷至少按比例加成到二或多官能起始物分子上的聚醚多元醇也可用作组分A4)（非离子亲水化试剂）。

[0071] 适合适用的起始物分子是例如水、丁基二甘醇、甘油、二甘醇、三羟甲基丙烷、丙二醇、山梨醇、乙二胺、三乙醇胺或1,4-丁二醇。优选的起始物分子是水、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇和丁基二甘醇。

[0072] 聚氨酯分散体（I）的特别优选的实施方案包含聚碳酸酯多元醇和聚四亚甲基二醇多元醇的混合物作为组分A2)，在该混合物中，聚碳酸酯多元醇在该混合物中的比例为≥20至≤80重量%，和聚四亚甲基二醇多元醇在该混合物中的比例为≥20至≤80重量%。对于聚四亚甲基二醇多元醇而言优选≥30至≤75重量%的比例，和对于聚碳酸酯多元醇而言优选≥25至≤70重量%的比例。对于聚四亚甲基二醇多元醇而言特别优选≥35至≤70重量%的比例，和对于聚碳酸酯多元醇而言特别优选≥30至≤65重量%的比例，在每一情况下的前提条件是：聚碳酸酯多元醇和聚四亚甲基二醇多元醇的重量百分比总和为100%，并且聚碳酸酯多元醇和聚四亚甲基二醇聚醚多元醇的总和占组分A2）的比例为≥50重量%，优选≥60重量%并且更优选≥70重量%。

[0073] 组分B1）的异氰酸酯反应性阴离子或潜性阴离子亲水化试剂理解为具有至少一个异氰酸酯反应性基团例如氨基、羟基或硫醇基以及至少一个官能团例如 $-COO^-M^+$、$-SO_3^-M^+$、$-PO(O^-M^+)_2$ 的任何化合物，其中 M^+ 为例如金属阳离子、H^+、NH_4^+、NHR_3^+，其中R在每一情形中可以是 C_1-C_{12} 烷基、C_5-C_6 环烷基和/或 C_2-C_4 羟基烷基，该官能团当与含水介质相互作用时进入取决于pH的离解平衡并且由此可以具有负性或中性电荷。

[0074] 异氰酸酯反应性阴离子或潜性阴离子亲水化试剂优选为异氰酸酯反应性氨基官能阴离子或潜性阴离子亲水化试剂。

[0075] 适合的阴离子或潜性阴离子亲水化化合物是单和二氨基羧酸、单和二氨基磺酸以及单和二氨基膦酸和它们的盐。这类阴离子或潜性阴离子亲水化试剂的例子是N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基）乙烷磺酸、乙二胺丙基磺酸、乙二胺丁基磺酸、1,2-或1,3-亚丙基二胺-β-乙基磺酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸以及IPDA和丙烯酸的加合物（EP-A 0 916 647，实施例1）。进一步可以使用得自WO-A 01/88006的环己基氨基丙烷磺酸（CAPS）作为阴离子或潜性阴离子亲水化试剂。

[0076] 用于组分B1）的优选的阴离子或潜性阴离子亲水化试剂是上述类型的具有羧酸盐基或羧酸基和/或磺酸盐基的那些，例如N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基）乙烷磺酸或者IPDA和丙烯酸的加合物（EP-A 0 916 647，实施例1）的盐。

[0077] 为了亲水化，也可以使用阴离子或潜性阴离子亲水化试剂和非离子亲水化试剂的混合物。

[0078] 在本发明的多层复合体的另一个实施方案中，步骤A）中的反应混合物进一步包

含：

A3) 具有≥ 62 g/mol 至≤ 399 g/mol 的分子量的羟基官能化合物。

[0079] 组分 A3) 的化合物具有≥ 62g/mol 至≤ 399 g/mol 的分子量。

[0080] A3) 可以使用具有至多 20 个碳原子的上述分子量范围的多元醇，例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,3- 丁二醇、环己二醇、1,4- 环己烷二甲醇、1,6- 己二醇、新戊二醇、氢醌二羟乙基醚、双酚 A(2,2- 双 (4- 羟基苯基）丙烷）、氢化双酚 A(2,2- 双 (4- 羟基环己基）丙烷）、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇以及其彼此的任何所希望的混合物。

[0081] 同样合适的是上述分子量范围的酯二醇例如 α - 羟丁基 - ε - 羟基己酸酯、ω - 羟己基 - γ - 羟基丁酸酯、己二酸（β - 羟乙基）酯或对苯二甲酸双（β - 羟乙基）酯。

[0082] A3) 可以另外使用单官能异氰酸酯反应性的含羟基化合物。这类单官能化合物的例子是乙醇、正丁醇、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、乙二醇单丁醚、二甘醇单丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、三丙二醇单甲醚、二丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、二丙二醇单丁醚、三丙二醇单丁醚、2- 乙基己醇、1- 辛醇、1- 十二烷醇、1- 十六烷醇。

[0083] 用于组分 A3) 的优选化合物是 1,6- 己二醇、1,4- 丁二醇、新戊二醇和三羟甲基丙烷。

[0084] 在本发明的多层复合体的另一个实施方案中，步骤 A) 中的反应混合物进一步包含：

A4) 异氰酸酯反应性阴离子、潜性阴离子和 / 或非离子亲水化试剂。

[0085] 用于组分 A4) 的阴离子或潜性阴离子亲水化化合物是具有至少一个异氰酸酯反应性基团例如氨基、羟基或硫醇基以及至少一个官能团例如 $-COO^-M^+$、$-SO_3^-M^+$、$-PO(O^-M^+)_2$ 的任何化合物，其中 M^+ 为例如金属阳离子、H^+、NH_4^+、NHR_3^+，其中 R 在每一情形中可以是 C_1-C_{12} 烷基、C_5-C_6 环烷基和 / 或 C_2-C_4 羟基烷基，该官能团当与含水介质相互作用时进入取决于 pH 的离解平衡并且由此可以具有负性或中性电荷。适合的阴离子或潜性阴离子亲水化化合物是例如单和二羟基羧酸、单和二羟基磺酸以及单和二羟基膦酸和它们的盐。这类阴离子或潜性阴离子亲水化试剂的例子是二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸和如描述于 DE-A 2446440, 5-9 页， 式 I-III 中的由 2- 丁烯二醇和 $NaHSO_3$ 形成的丙氧基化加合物。用于组分 A4) 的优选的阴离子或潜性阴离子亲水化试剂是上述类型的具有羧酸盐基或羧基和 / 或磺酸盐基的那些。

[0086] 特别优选的阴离子或潜性阴离子亲水化试剂是包含羧酸盐基或羧基作为离子或潜性离子基团的那些，例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸和羟基新戊酸和 / 或其的盐。

[0087] 适合用于组分 A4) 的非离子亲水化化合物包括是例如至少一个羟基或氨基，优选至少一个羟基的聚氧化烯醚。其的例子是每分子含有统计平均≥ 5 至≤ 70 并且优选≥ 7 至≤ 55 个环氧乙烷单元并且能通过合适的起始物分子烷氧基化获得的单羟基官能聚环氧烷聚醚醇。这些是纯的聚环氧乙烷醚或者基于存在的所有环氧烷单元，含有≥ 30mol% 并且优选≥ 40mol% 环氧乙烷单元的混合的聚环氧烷醚。

[0088] 优选的上述类型的聚环氧乙烷醚是具有≥ 40 mol% 至≤ 100 mol% 环氧乙烷单元和≥ 0 mol% 至≤ 60 mol% 环氧丙烷单元的单官能混合聚环氧烷聚醚。

[0089] 用于组分 A4) 的优选的非离子亲水化化合物是通过环氧烷嵌段式加成到合适起

始物上制备的嵌段（共）聚合物的上述类型的那些。

[0090] 适合用于这类非离子亲水化试剂的起始物分子是饱和一元醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、异构的戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、异构的甲基环己醇或羟基甲基环己烷、3- 乙基 -3- 羟基甲基氧杂环丁烷或四氢呋喃醇、二甘醇单烷基醚例如二甘醇单丁醚、不饱和醇例如烯丙醇、1,1- 二甲基烯丙醇或油醇、芳族醇例如苯酚、异构的甲酚或甲氧基苯酚、芳脂族醇例如苄醇、茴香醇或肉桂醇、仲单胺例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、双 (2- 乙基己基）胺、N- 甲基环己胺、N- 乙基环己胺或二环己胺以及杂环仲胺例如吗啉、吡咯烷酮、哌啶或 1H 吡唑。优选的起始物分子是上述类型的饱和一元醇。特别优选使用二甘醇单丁醚或正丁醇作为起始物分子。

[0091] 适合用于烷氧基化反应的环氧烷特别为环氧乙烷和环氧丙烷，其可以任何所希望的顺序或者以混合物用于烷氧基化反应中。

[0092] 在本发明的多层复合体的另一个实施方案中，在步骤 B) 中预聚物的游离 NCO 基团全部或部分与

B2) 具有≥ 32 g/mol 至≤ 400 g/mol 的分子量的氨基官能化合物进一步反应。

[0093] 组分 B2) 可以使用二元或多元胺例如 1,2- 乙二胺、1,2- 二氨基丙烷、1,3- 二氨基丙烷、1,4- 二氨基丁烷、1,6- 二氨基己烷、异佛尔酮二胺、2,2,4- 和 2,4,4- 三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物、2- 甲基五亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三氨基壬烷、1,3- 亚二甲苯基二胺、1,4- 亚二甲苯基二胺、α，α，α’，α’- 四甲基 -1,3- 和 -1,4- 亚二甲苯基二胺和 4,4- 二氨基二环己基甲烷和 / 或二甲基乙二胺。还可以但较少优选地使用肼以及酰肼例如己二酰肼。

[0094] 组分 B2) 可以另外使用除了伯氨基之外还具有仲氨基或者除了氨基（伯或仲）之外还具有 OH 基的化合物。其的例子是伯 / 仲胺，例如二乙醇胺、3- 氨基 -1- 甲基氨基丙烷、3- 氨基 -1- 乙基氨基丙烷、3- 氨基 -1- 环己基氨基丙烷、3- 氨基 -1- 甲基氨基丁烷，链烷醇胺例如 N- 氨乙基乙醇胺、乙醇胺、3- 氨基丙醇、新戊醇胺。

[0095] 组分 B2) 可以另外使用单官能异氰酸酯反应性胺化合物，例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、异壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N- 甲基氨基丙胺、二乙基（甲基）氨基丙胺、吗啉、哌啶或其的合适的取代衍生物、由二伯胺和单羧酸形成的酰胺 - 胺、二伯胺的单酮胺 (Monoketime)、伯 / 叔胺例如 N,N- 二甲基氨基丙胺。用于组分 B2) 的优选化合物是 1,2- 乙二胺、1,4- 二氨基丁烷和异佛尔酮二胺。

[0096] 在本发明的多层复合体的另一个实施方案中，在含水、阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 的制备中，组分 A1) 选自 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和 / 或异构的双 -(4,4’- 异氰酸根合环己基）甲烷。组分 A2) 进一步包括聚碳酸酯多元醇和聚四亚甲基二醇多元醇的混合物，其中聚碳酸酯多元醇和聚四亚甲基二醇聚醚多元醇的总和占组分 A2) 的比例为≥ 70 重量 % 至≤ 100 重量 %。

[0097] 除了聚氨酯分散体 (I) 和添加物，还可以使用另外的辅助材料。

[0098] 这类辅助材料的例子是增稠剂或触变剂、抗氧化剂、光稳定剂、乳化剂、增塑剂、颜料、填料和 / 或流动助剂 (Verlaufshilfsmittel)。

[0099] 可以使用可商购获得的增稠剂，例如糊精、淀粉或纤维素的衍生物，例子是纤维素

醚或羟乙基纤维素、基于聚丙烯酸的有机完全合成的增稠剂、聚乙烯吡咯烷酮、聚（甲基）丙烯酸化合物或聚氨酯（缔合增稠剂）以及无机增稠剂，例如膨润土或硅石。

[0100] 原则上，本发明的组合物也可以包含交联剂例如未封端的多异氰酸酯、酰胺 - 和胺 - 甲醛树脂、酚醛树脂、醛类和酮类树脂，例子是酚醛树脂、甲阶酚醛树脂、呋喃树脂、脲树脂、氨基甲酸酯树脂、三嗪树脂、蜜胺树脂、苯并胍胺树脂、氰酰胺树脂或苯胺树脂。

[0101] 在本发明的多层复合体的另一个实施方案中，吸收剂层的材料包括丙烯酸和丙烯酸钠的共聚物，或者丙烯酸与二和 / 或更多官能单体的交联共聚物。二和 / 或更多官能单体的例子是聚烯丙基葡萄糖。这里，吸收剂层可以非织造物、粉末和 / 或颗粒的形式存在。非织造物优选用于吸收剂层。

[0102] 在本发明的多层复合体的另一个实施方案中，覆盖层的材料包括与底层中存在的相同的聚氨酯泡沫。以这种方式减少了生产成本，因为不需要提供另外的材料用于覆盖层。覆盖层可以作为含水泡沫施加并且然后干燥。当它们由相同材料制成时，进一步可以确保底层与覆盖层之间强的附着力。

[0103] 在本发明的多层复合体的另一个实施方案中，底层和覆盖层之间的直接粘结具有 ≥ 0.8 N/mm 的剥离强度 (Schälfestigkeit)。最大剥离强度可以为例如≤ 5 N/mm、≤ 4 N/mm 或≤ 3 N/mm。剥离强度可以在 Zwick 万能试验机上测量。在该剥离强度测试中，底层和覆盖层在 100 mm/min 的横向速度下在 180° 角下彼此剥离。在粘结强度大于这样的泡沫强度的那些情形下，发现≥ 0.8 N/mm 的剥离强度是对于泡沫中裂纹扩展和因此对于粘结强度的下限。

[0104] 在本发明的多层复合体的另一个实施方案中，覆盖层的水蒸气透过率为≥ 750 $g/m^2/24$ 小时至≤ 5000 $g/m^2/24$ 小时。水蒸气透过率也可以为≥ 1000 $g/m^2/24$ 小时至≤ 4000 $g/m^2/24$ 小时或者≥ 1500 $g/m^2/24$ 小时至≤ 3000 $g/m^2/24$ 小时。水蒸气透过率可以如标准 DIN EN 13726-2 第 3.2 部分中所述那样测量。

[0105] 一个例举用于制备聚氨酯分散体的配方使用以下量的组分 A1) — A4) 和 B1) — B2)，各个量通常合计≤ 100 重量 %：

≥ 5 重量 % 至≤ 40 重量 % 的组分 A1)；

≥ 55 重量 % 至≤ 90 重量 % 的组分 A2)；

≥ 0.5 重量 % 至≤ 20 重量 % 的组分 A3) 和 B2) 的总和；

≥ 0.1 重量 % 至≤ 25 重量 % 的组分 A4) 和 B1) 的总和，其中基于组分 A1) — A4) 和 B1) — B2) 的总量，使用≥ 0.1 重量 % 至≤ 5 重量 % 的得自 A4) 和 / 或 B1) 的阴离子或潜性阴离子亲水化试剂。

[0106] 另一个例举用于制备聚氨酯分散体的配方使用以下量的组分 A1) — A4) 和 B1) — B2)，各个量通常合计≤ 100 重量 %：

≥ 5 重量 % 至≤ 35 重量 % 的组分 A1)；

≥ 60 重量 % 至≤ 90 重量 % 的组分 A2)；

≥ 0.5 重量 % 至≤ 15 重量 % 的组分 A3) 和 B2) 的总和；

≥ 0.1 重量 % 至≤ 15 重量 % 的组分 A4) 和 B1) 的总和，其中基于组分 A1) — A4) 和 B1) — B2) 的总量，使用≥ 0.2 重量 % 至≤ 4 重量 % 的得自 A4) 和 / 或 B1) 的阴离子或潜性阴离子亲水化试剂。

[0107] 一个非常特别优选的用于制备聚氨酯分散体的配方使用以下量的组分 A1) － A4) 和 B1) － B2)，各个量通常合计≤ 100 重量％：

≥ 10 重量％至≤ 30 重量％的组分 A1)；

≥ 65 重量％至≤ 85 重量％的组分 A2)；

≥ 0.5 重量％至≤ 14 重量％的组分 A3) 和 B2) 的总和；

≥ 0.1 重量％至≤ 13.5 重量％的组分 A4) 和 B1) 的总和，其中基于组分 A1) － A4) 和 B1) － B2) 的总量，使用≥ 0.5 重量％至≤ 3.0 重量％的得自 A4) 和 / 或 B1) 的阴离子或潜性阴离子亲水化试剂。

[0108] 阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 的制备可以在均相中以一个或多个阶段进行，或者在多级反应的情形中部分在分散相中进行。在由 A1) － A4) 全部或部分进行的加聚之后，进行分散、乳化或溶解步骤。如果合适，随后在分散相中进一步加聚或改性。

[0109] 可以采用方法例如预聚物混合方法、丙酮方法或熔体分散方法。优选丙酮方法。

[0110] 通过丙酮方法的制备通常涉及将组分 A2) － A4) 和多异氰酸酯组分 A1) 全部或部分预先引入以制得异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物，并且任选地用水混溶但对异氰酸酯呈惰性的溶剂稀释，并且加热到≥ 50 至≤ 120℃的温度。可以使用在聚氨酯化学中已知的催化剂来加速异氰酸酯加成反应。

[0111] 合适的溶剂是常规的脂族酮官能的溶剂例如丙酮或 2- 丁酮，其不仅可以在制备工艺开始时，而且可以在后面任选逐份加入。优选丙酮和 2- 丁酮。

[0112] 其它溶剂例如二甲苯、甲苯、环己烷、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、N- 甲基吡咯烷酮、N- 乙基吡咯烷酮、具有醚或酯单元的溶剂可另外使用并且完全或部分蒸馏掉，或者在 N- 甲基吡咯烷酮、N- 乙基吡咯烷酮的情形中全部保留在分散体中。但优选不使用除了常规的脂族酮官能溶剂之外的任何其它溶剂。

[0113] 随后，将任选的没有在反应开始时加入的 A1) － A4) 组分加入。

[0114] 在由 A1) － A4) 制备聚氨酯预聚物中，异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的物质的量比例为例如≥ 1.05 至≤ 3.5，优选≥ 1.2 至≤ 3.0 并且更优选≥ 1.3 至≤ 2.5。

[0115] 组分 A1) － A4) 反应形成预聚物部分地或全部，但优选全部进行。以该方式在本体中或者在溶液中获得含游离异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物。

[0116] 进行潜性阴离子基团部分或全部转化成阴离子基团的中和步骤使用碱，例如叔胺如在每一烷基中具有≥ 1 至≤ 12 并且优选≥ 1 至≤ 6 个碳原子并且更优选≥ 2 至≤ 3 个碳原子的叔胺，或者碱金属碱例如相应的氢氧化物。

[0117] 其的例子是三甲胺、三乙胺、甲基二乙胺、三丙胺、N- 甲基吗啉、甲基二异丙胺、乙基二异丙胺和二异丙基乙胺。烷基还可以带有例如羟基，正如在二烷基单链烷醇胺、烷基二链烷醇胺和三链烷醇胺的情形中那样。任选地，可用的中和剂另外包括无机碱，例如氨水溶液、氢氧化钠或氢氧化钾。

[0118] 优选氨、三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二异丙基乙胺以及氢氧化钠和氢氧化钾，特别优选氢氧化钠和氢氧化钾。

[0119] 碱的物质的量为待中和的酸基的物质的量的≥ 50mol％且≤ 125mol％，并且优选≥ 70mol％且≤ 100mol％。通过将中和剂包括在分散水中，中和也可以与分散步骤同时进行。

[0120] 如果还没有进行或者仅仅进行至一定程度，则随后在另外的方法步骤中借助于脂

族酮例如丙酮或 2- 丁酮将得到的预聚物溶解。

[0121] 在步骤 B) 的链延长中，使 NH_2- 和 / 或 NH- 官能的组分部分或全部与仍然保留的预聚物的异氰酸酯基团反应。优选地，在分散于水中之前进行链延长。

[0122] 为了链终止通常使用具有对异氰酸酯呈反应性的基团的胺 B2) 进行，这些胺例如为甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、异壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N- 甲基氨基丙胺、二乙基（甲基）氨基丙胺、吗啉、哌啶或其的合适的取代衍生物、由二伯胺和单羧酸形成的酰胺 - 胺、二伯胺的单酮胺、伯 / 叔胺例如 N,N- 二甲基氨基丙胺。

[0123] 当使用符合 B1) 定义的具有 NH_2 或 NH 基团的阴离子或潜性阴离子亲水化试剂进行部分或全部链延长时，优选在分散之前进行预聚物的链延长。

[0124] 胺类组分 B1) 和 B2) 可以任选地以水或溶剂稀释的形式单独或者以混合物用于本发明的方法中，原则上任何加入顺序都是可能的。

[0125] 当一并使用水或有机溶剂作为稀释剂时，B) 中使用的链延长组分的稀释剂含量优选为≥ 70 至≤ 95 重量 %。

[0126] 分散优选在链延长之后进行。为了分散，任选地通过强烈剪切例如强烈搅拌将溶解并且链延长的聚氨酯聚合物引入分散用水中，或者相反将分散用水搅拌到链延长的聚氨酯聚合物溶液中。优选将水加入溶解的链延长聚氨酯聚合物中。

[0127] 然后通常通过蒸馏除去在分散步骤之后仍然存在于分散体中的溶剂。同样可以在分散步骤期间除去。

[0128] 基于整个分散体，聚氨酯分散体 (I) 中的残余有机溶剂含量通常≤ 1.0 重量 % 并且优选≤ 0.5 重量 %。

[0129] 本发明的聚氨酯分散体 (I) 的 pH 通常为≤ 9.0，优选≤ 8.5，更优选≤ 8.0 并且非常特别优选≥ 6.0 至≤ 7.5。

[0130] 聚氨酯分散体 (I) 的固含量优选为≥ 40 重量 % 至≤ 70 重量 %，更优选≥ 50 重量 % 至≤ 65 重量 %，甚至更优选≥ 55 重量 % 至≤ 65 重量 % 并且特别为≥ 60 重量 % 至≤ 65 重量 %。

[0131] 根据本发明的组合物的例子在下文列出，以 % 数据计的重量总和具有≤ 100 重量 % 的值。基于干物质，这些组合物通常包含≥ 80 重量份至≤ 99.5 重量份的分散体 (I)、≥ 0 重量份至≤ 10 重量份的发泡助剂、≥ 0 重量份至≤ 10 重量份的交联剂和≥ 0 重量份至≤ 10 重量份的增稠剂。

[0132] 基于干物质，根据本发明的这些组合物优选包含≥ 85 重量份至≤ 97 重量份的分散体 (I)、≥ 0.5 重量份至≤ 7 重量份的发泡助剂、≥ 0 重量份至≤ 5 重量份的交联剂和≥ 0 重量份至≤ 5 重量份的增稠剂。

[0133] 基于干物质，根据本发明的这些组合物更优选包含≥ 89 重量份至≤ 97 重量份的分散体 (I)、≥ 0.5 重量份至≤ 6 重量份的发泡助剂、≥ 0 重量份至≤ 4 重量份的交联剂和≥ 0 重量份至≤ 4 重量份的增稠剂。

[0134] 包含环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物作为泡沫稳定剂的根据本发明的组合物的例子在下文列出。基于干物质，这些组合物包含≥ 80 重量份至≤ 99.9 重量份的分散体 (I) 和≥ 0.1 重量份至≤ 20 重量份的环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物。基于干物质，该组合物优选包含≥ 85 重量份至≤ 99.5 重量份的分散体 (I) 和 0.5 — 15 重量份的环氧乙

烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物。这里特别优选≥ 90 重量份至≤ 99 重量份的分散体 (I) 和≥ 1 重量份至≤ 10 重量份的环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物，并且非常特别优选≥ 94 重量份至≤ 99 重量份的分散体 (I) 和≥ 1 至≤ 6 重量份的环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物。

[0135] 出于本发明的目的，“重量份”数据表示相对比例，但不为重量 % 数据的含义。因此，重量比例的算术总和也可以取高于 100 的值。

[0136] 除了提及的组分，根据本发明的组合物还可以使用另外的含水粘合剂。这类含水粘合剂可以例如由聚酯、聚丙烯酸酯、聚环氧化物或其它聚氨酯聚合物组成。类似地，与如例如描述于 EP-A-0753531 中的可辐射固化粘合剂的组合也是可能的。另外可以使用其它阴离子或非离子分散体，例如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯和共聚物的分散体。

[0137] 本发明方法中的发泡通过振荡或者通过将发泡气体减压，通过组合物在高转数下机械搅拌来实现。

[0138] 机械发泡可以使用任何所希望的机械搅拌、混合和分散技术进行。通常引入空气，但氮气和其它气体也可用于该目的。

[0139] 本发明进一步提供一种制造根据本发明的多层复合体的方法，包括以下步骤：

- 提供包括通过使包含含水、阴离子亲水化的聚氨酯分散体 (I) 的组合物发泡并且使其干燥得到的聚氨酯泡沫的底层；
- 将吸收剂层施加在该底层上；
- 施加另外的层，使得该另外的层既与底层又与吸收剂层粘结。

[0140] 在超吸收粉末或颗粒的情形中，吸收剂层施加在该底层上能通过简单喷洒和任选地 (gegebenenfalls) 借助模板进行。在超吸收剂非织造物的情形中，可以机械或手动将该超吸收剂非织造物以合适切割的垫的形式设置在该底层上。优选使用超吸收剂非织造物。

[0141] 可考虑的根据本发明方法的实施方案尤其包括下文所述的变型。一个变型包括使底层干燥，使其装备吸收剂层，施加覆盖层并且再次干燥。

[0142] 在另一个变型中，将吸收剂 / 超吸收剂施加于未干燥的底层，将得到的复合材料干燥，随后用覆盖层覆盖并且再次干燥。

[0143] 在另一个变型中，将吸收剂层施加于基材例如纸或膜上，将底层或覆盖层施加于吸收剂层上，将得到的复合材料干燥，随后将在每一情况下仍然缺少的层（覆盖层或底层）施加于复合材料上的吸收剂侧，并且使其重新干燥。

[0144] 在另一个变型中，将吸收剂层施加于基材例如纸或膜上，施加底层或覆盖层，将复合材料干燥并且将其的吸收剂侧放在仍然缺少的层（覆盖层或底层）上，并且使其重新干燥。

[0145] 在另一个变型中，将吸收剂 / 超吸收剂施加于未干燥的底层，用覆盖层覆盖并且以单次方法步骤将复合材料干燥。

[0146] 优选地将底层干燥，提供吸收剂层，施加覆盖层并且再次干燥。

[0147] 在发泡过程中或之后立即将得到的泡沫施加于基材上或者引入模具并且干燥。合适的基材特别为纸或膜，这允许伤口敷料在用于覆盖受伤位置之前简单剥离。

[0148] 可以例如通过流延或刀涂而施加，但其它已知技术也是可能的。采用中间插入干燥步骤的多层施加原则上也是可能的。

[0149] 在20℃的温度已经观察到泡沫令人满意的干燥速率，使得在受伤的人或动物组织上干燥能够没有问题。然而为了泡沫更加迅速地干燥和固定，优选采用高于30℃的温度。然而干燥温度应该不超过200℃，优选180℃并且更优选150℃，因为否则可能出现所不希望的泡沫泛黄和/或液化。以两个或更多个阶段干燥也是可能的。

[0150] 通常使用已知的加热和干燥设备，例如（循环空气）干燥箱、热空气或IR辐射器进行干燥。通过使经涂覆的基材行经热的表面(例如辊子)上的干燥也是可能的。

[0151] 施加和干燥可以各自不连续或连续进行，但优选完全连续的方法。

[0152] 在干燥之前，聚氨酯泡沫的泡沫密度通常为≥50克/升至≤800克/升，优选≥100克/升至≤500克/升并且更优选≥100克/升至≤350克/升(基于1升泡沫体积的所有原材料的质量[以g计])。

[0153] 在干燥后，聚氨酯泡沫可以有具有互连单元的微孔、至少部分开孔结构。干燥泡沫的密度通常为低于0.4g/cm^3，优选低于0.35g/cm^3，更优选≥0.01 g/cm^{3}至≤0.3g/cm^{3}并且非常特别优选≥0.1 g/cm^{3}至≤0.3g/cm^3。

[0154] 干燥后，聚氨酯泡沫层的厚度通常为≥ 0.1 mm至≤ 50 mm，优选≥ 0.5 mm至≤20 mm，更优选≥ 1 mm至≤ 10 mm并且非常特别优选≥ 1.5 mm至≤ 5 mm。

[0155] 根据本发明的方法的一个实施方案包括通过包含含水、阴离子亲水化的聚氨酯分散体(I)的组合物发泡获得的另外的层，并且其中在施加另外的层之后将多层复合体干燥。干燥可以例如在≥ 110℃至≤ 150℃的温度下进行。以这样的方式得到其中底层和覆盖层优选包含相同材料的多层复合体。

[0156] 本发明进一步提供根据本发明的多层复合体作为伤口敷料、失禁产品和/或化妆品的用途。失禁产品可以是例如婴儿、儿童和成人用的尿布。化妆品可以是例如清洁制品。优选作为伤口敷料的用途。

[0157] 进一步参考以下附图阐述本发明。其中

图1表示本发明的多层复合体的横截面视图。

[0158] 图1表示本发明的多层复合体的横截面视图。底层10设计为聚氨酯泡沫层，其中聚氨酯泡沫可如所述那样获得。在底层10上施加吸收剂层20。在本发明的工作实施例中，吸收剂层20由例如非织造物形式的织物超吸收剂构成。在本情形中，覆盖层30同样设计为聚氨酯泡沫层，其中聚氨酯泡沫可如所述那样获得。覆盖层30不仅覆盖吸收剂层20，而且覆盖底层10，使得获得岛状绷带(Inselverband)。

[0159] 进一步参考以下实施例阐述本发明。

[0160] 除非另外说明，所有百分比数据以重量计。

[0161] 固含量根据DIN-EN ISO 3251测量。除非另外明确地提及，NCO含量根据DIN-EN ISO 11909用体积法测量。“自由吸收率(freien Saugleistung)”根据DIN EN 13726-1第3.2部分通过吸收生理盐水测量。

[0162] 使用的物质和缩写：

二氨基磺酸盐：$NH_2-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-SO_3Na$（于水中45%)

Desmophen® C2200：聚碳酸酯多元醇，OH值56 mg KOH/g，数均分子量2000 g/mol(Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国)

PolyTHF® 2000：聚四亚甲基二醇多元醇，OH值56 mg KOH/g，数均分子量2000 g/

mol(BASF AG, Ludwigshafen, 德国)

PolyTHF® 1000: 聚四亚甲基二醇多元醇,OH 值 112 mg KOH/g,数均分子量 1000 g/mol(BASF AG, Ludwigshafen, 德国)

LB 25 聚醚: 基于环氧乙烷/环氧丙烷的单官能聚醚,数均分子量 2250 g/mol,OH 值 25 mg KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国)

Plantacare® 1200 UP: C_{12}-C_{16} 脂肪醇-聚糖苷,于水中约 51% 的溶液 (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf, 德国)

Stokal® STA: 硬脂酸铵,于水中约 30% 的溶液 (Bozzetto GmbH, Krefeld, 德国)

Pluronic® PE 6800: EO/PO 嵌段共聚物,重均分子量 8000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, 德国)

OASIS SAF® 2342: 基于丙烯酸、甲基丙烯酸和其中丙烯酸被部分中和成丙烯酸钠的丙烯酸/甲基丙烯酸单体的非织造物形式的超吸收剂。聚合物链之间的交联借助于得自丙烯酸的酸基与丙烯酸/甲基丙烯酸单体中的羟基反应的酯基获得 (Technical Absorbents Ltd., UK)

OASIS SAF® 2317: 基于丙烯酸、甲基丙烯酸和其中丙烯酸被部分中和成丙烯酸钠的丙烯酸/甲基丙烯酸单体的非织造物形式的超吸收剂。聚合物链之间的交联借助于得自丙烯酸的酸基与丙烯酸/甲基丙烯酸单体中的羟基反应的酯基获得 (Technical Absorbents Ltd., UK)

OASIS SAF® 2354: 基于丙烯酸、甲基丙烯酸和其中丙烯酸被部分中和成丙烯酸钠的丙烯酸/甲基丙烯酸单体的非织造物形式的超吸收剂。聚合物链之间的交联借助于得自丙烯酸的酸基与丙烯酸/甲基丙烯酸单体中的羟基反应的酯基获得 (Technical Absorbents Ltd., UK)

Favor® PAC 230: 基于交联聚丙烯酸酯的粉状超吸收剂 (Evonik Stockhausen GmbH, Krefeld, 德国)

Luquafleece® 200: 基于交联聚丙烯酸酯的非织造物形式的超吸收剂 (BASF AG, Ludwigshafen, 德国)

Luquafleece® 400: 基于交联聚丙烯酸酯的非织造物形式的超吸收剂 (BASF AG, Ludwigshafen, 德国)

聚氨酯分散体 1 的平均粒度(报导的为数均值)的测量使用激光相关光谱 (LKS; 仪器: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited) 进行。

[0163] 报导的泡沫添加剂的含量基于水溶液。

[0164] 实施例 1: 聚氨酯分散体 1 的制备

在标准搅拌装置中将 1077.2 g PolyTHF® 2000、409.7 g PolyTHF® 1000、830.9 g Desmophen® C2200 和 48.3 g LB 25 聚醚加热至 70℃。然后在 70℃在 5 min 内加入 258.7 g 六亚甲基二异氰酸酯和 341.9 g 异佛尔酮二异氰酸酯的混合物,并且将混合物在 120℃下搅拌直到达到或者略微低于理论的 NCO 值。将制得的预聚物用 4840 g 丙酮溶解,并且在该过程中冷却至 50℃并且随后在 10 min 内计量加入 27.4 g 乙二胺、127.1 g 异佛尔酮二胺、67.3 g 二氨基磺酸盐和 1200 g 水的溶液。将混合物后续搅拌 10 min。然后通过加入 654 g 水进行分散。随后通过在减压下蒸馏除去溶剂。

[0165] 得到的聚氨酯分散体具有以下性能：

固含量： 61.6%

粒度 (LKS)： 528 nm

pH (23℃)： 7.5。

[0166] 实施例 2：由聚氨酯分散体 1 制造泡沫 - 超吸收复合材料

将 120 g 根据实施例 1 制备的聚氨酯分散体 1 与 1.47 g Plantacare® 1200 UP 和 0.24 g Stokal® STA 混合，并且借助于商购获得的手动搅拌机（由弯曲的金属丝制成的搅拌机搅打至 0.4 升泡沫体积。此后，借助于设置为 2 mm 间隙高度的拉膜机 (Filmziehgerät)（刀涂）将泡沫引到不粘纸上，随后在无压力的情况下将约 5*5 cm^2 超吸收剂非织造物（参见表 1）铺设在仍然湿的泡沫上，并且在循环空气干燥箱中在 120℃干燥 15 分钟。然后借助于设置为 6 mm 间隙高度的拉膜机将另外的泡沫层引到之前干燥的泡沫 - 超吸收剂复合材料上，使得超吸收剂非织造物完全被两个泡沫层包封：在底面被已经干燥的泡沫层，在顶面上并且沿着侧面被仍然湿的泡沫层包封。再次将复合材料在循环空气干燥箱中在 120℃干燥 20 分钟。

[0167] 获得具有好的机械性能和细孔结构的纯白色泡沫 - 超吸收剂复合材料。

[0168] 表 1：

超吸收剂	复合材料的吸收率
OASIS 型号 2342	未测量
OASIS 型号 2317	95 g/100 cm^2
OASIS 型号 2354	63 g/100 cm^2

为了根据 DIN EN 13726-1 第 3.2 部分测量吸收率，由每一复合材料切出 5 cm × 5 cm 边长的试验样品。这些试验样品包含 5 cm × 5 cm 的吸收剂层。

[0169] 实施例 3：由聚氨酯分散体 1 制造泡沫 - 超吸收剂复合材料

以与实施例 2 类似的方式，由 120 g 聚氨酯分散体 1、1.47 g Plantacare® 1200 UP 和 0.24 g Stokal® STA 制备搅打泡沫 (Schlagschaum)，并且借助于设置为 2 mm 间隙高度的拉膜机（刮刀）引到不粘纸上。将 Favor® PAC 230 粉状超吸收剂喷洒在 5 cm x 5 cm 尺寸正方形的仍然湿的泡沫上。随后在循环空气干燥箱中在 120℃干燥 15 分钟。然后借助于设置为 4 mm 间隙高度的拉膜机将另外的聚氨酯泡沫层引到之前干燥的泡沫 - 超吸收剂复合材料上，使得超吸收剂被完全包封。再次将复合材料在循环空气干燥箱中在 120℃干燥 20 分钟。

[0170] 获得具有好的机械性能、高吸收率和细孔结构的纯白色泡沫 - 超吸收剂复合材料。

[0171] 实施例 4：由聚氨酯分散体 1 和环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物制造泡沫 - 超吸收剂复合材料

将 120 g 根据实施例 1 制备的聚氨酯分散体 1 与 12.6 g 于水中的 30% Pluronic® PE 6800 溶液混合，并且借助于商购获得的手动搅拌机（由弯曲的金属丝制成的搅拌机）搅打至 0.4 升泡沫体积。此后，借助于设置为 2 mm 间隙高度的拉膜机（刮刀）将泡沫引到不粘纸上，随后在无压力的情况下将约 5 cm x 5 cm 大小超吸收剂非织造物（参见表 2）铺设在仍然湿的泡沫上，并且在循环空气干燥箱中在 120℃干燥 10 分钟。然后再次借助于设置为 2 mm 间隙高度的拉膜机将另外的泡沫层引到不粘纸上，并且将之前干燥的泡沫 - 超吸收剂

非织造物以如下方式设置在仍然湿的泡沫上：使得超吸收剂非织造物的两侧被聚氨酯泡沫包封。再次将复合材料在循环空气干燥箱中在 120℃干燥 10 分钟。

[0172] 获得具有好的机械性能（剥离强度≥ 0.8 N/mm）和细孔结构的纯白色泡沫-超吸收剂复合材料。

[0173] 表 2：

超吸收剂	复合材料的吸收率
Luquafleece 200	103 g/100 cm^2
Luquafleece 400	146 g/100 cm^2

与 DIN EN 13726-1 第 3.2 部分不同，在每一情形中使用具有 8.5 cm × 8.5 cm 边长的多层复合体测量吸收率，该复合材料包含 5 cm × 5 cm 的吸收剂层。

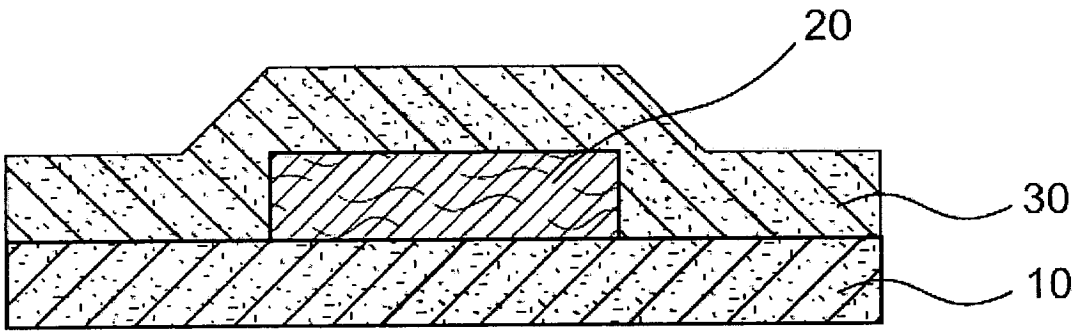


图 1