



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200936625

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 9 月 1 日

(21)申請案號：097138013

(22)申請日： 中華民國97(2008)年10月3日

(51)Int. Cl.：

C08G18/08 (2006.01)

C08G18/12 (2006.01)

C08G18/28 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

C08G18/40 (2006.01)

C08G18/44 (2006.01)

C08G18/48 (2006.01)

C08G18/72 (2006.01)

C08J9/30 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

A61L15/16 (2006.01)

(30)優先權主張： 2007/10/05

歐洲專利局

07019563.1

(71)申請人： 拜耳材料科學股份有限公司 BAYER MATERIALSCIENCE AG

德國

拜耳創新有限公司 BAYER INNOVATION GMBH

德國

(72)發明人： 施露 SCHOENBERGER, JAN；馬麥克 MAGER, MICHAEL；杜沙汀 DOERR, SEBASTIAN；

雷松坦 RISCHE, THORSTEN；賀麥克 HECKES, MICHAEL；魯丹尼 RUDHARDT,

DANIEL；詹洛夫 GERTZMANN, ROLF；梅莉塔 DIETZE, MELITA；馮布函 FUGMANN,

BURKHARD

(72)代理人： 林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數： 19 項 圖式數： 0 共 47 頁

(54)名稱

用於傷口處理之聚胺酯發泡體

POLYURETHANE FOAMS FOR WOUND MANAGEMENT

(57)摘要

本發明係有關於一種製造用於傷口處理之聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其中將包含一種聚胺基甲酸酯分散液及無機的陽離子性凝集劑之組成物發泡及乾燥。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200936625

(43)公開日：中華民國98(2009)年9月1日

(21)申請案號：097138013

(22)申請日：中華民國97(2008)年10月3日

(51)Int. Cl.：

C08G18/08 (2006.01)

C08G18/12 (2006.01)

C08G18/28 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

C08G18/40 (2006.01)

C08G18/44 (2006.01)

C08G18/48 (2006.01)

C08G18/72 (2006.01)

C08J9/30 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

A61L15/16 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/10/05

歐洲專利局

07019563.1

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 BAYER MATERIALSCIENCE AG

德國

拜耳創新有限公司 BAYER INNOVATION GMBH

德國

(72)發明人：施露 SCHOENBERGER, JAN；馬麥克 MAGER, MICHAEL；杜沙汀 DOERR, SEBASTIAN；

雷松坦 RISCHE, THORSTEN；賀麥克 HECKES, MICHAEL；魯丹尼 RUDHARDT,

DANIEL；詹洛夫 GERTZMANN, ROLF；梅莉塔 DIETZE, MELITA；馮布函 FUGMANN,

BURKHARD

(72)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

用於傷口處理之聚胺酯發泡體

POLYURETHANE FOAMS FOR WOUND MANAGEMENT

(57)摘要

本發明係有關於一種製造用於傷口處理之聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其中將包含一種聚胺基甲酸酯分散液及無機的陽離子性凝集劑之組成物發泡及乾燥。

六、發明說明：

相關專利申請案之交互參考

本專利申請案係聲稱下者之得益：2007 年 10 月 5 日提出申請之歐洲專利申請案案號 07019563.1，將其整體併入本文供參考，以用於所有的有用目的。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種製造用於傷口處理之聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其中將包含一種聚胺基甲酸酯分散液及無機的陽離子性凝集劑之組成物發泡及乾燥。

【先前技術】

使用製自發泡體之傷口敷料於處理滴流傷口為先前的技藝，由於其高吸收及其良好的機械性能，一般使用依下法製得之聚胺基甲酸酯發泡體：於某些催化劑及(發泡)添加劑之存在下，將二異氰酸酯與多元醇之混合物或 NCO-官能的聚胺基甲酸酯預聚物與水反應，通常使用芳族二異氰酸酯，因為其最易發泡。這些方法已知有許多形態，例如：被敘述於 US 3,978,266，US 3,975,567，及 EP-A 0059048 中，然而前述的方法具有缺點：其需使用包含二異氰酸酯或對應的 NCO-官能預聚物之反應性混合物，其操作於技術上不方便而且昂貴，因為例如：必須具有適當的保護方法。

前述方法之一替代法，其中使用二異氰酸酯或 NCO-

官能的聚胺基甲酸酯預聚物，為一種基於聚胺基甲酸酯分散液(其實質上不含異氰酸酯基團)之方法，於適合的(發泡)添加劑之存在下，藉強烈的攪拌將空氣加入其中，經乾燥及固化後得到所謂的機械性聚胺基甲酸酯發泡體。有關傷口敷料，此類發泡體被敘述於 EP-A 0235949 及 EP-A 0246723 中，發泡體具有一種自黏性聚合物加於其上，或者被施加至一種自黏聚合物之膜上。此外，敘述於 EP-A 0235949 及 EP-A 0246723 中之實例必須使用聚氮丙啶作為交聯劑，由於其毒性，已不再能被接受，而且交聯需要使用高烘烤溫度，據報導為於 100°C 至 170°C 之範圍。US 4,655,210 敘述使用前述的機械性發泡體於傷口敷料，其具有一包括襯裡、發泡體、及皮膚接觸層之特定殊結構，發泡體係依照 EP-A 0235949 及 EP-A 0246723 所述方法製得，此外其具有甚大的缺點：獲得之發泡體僅具有極少的開孔，故會減少生理鹽水之吸收及水或溼氣的傳輸速度。

傷口處理具有一種複雜的佈局，或者對於特別深的傷口十分不易使用立即可用之工業製造的片狀傷口敷料予以覆蓋，因為無法對傷口表面達成最理想的覆蓋，以致延緩癒合程序，為對深的傷口達成較佳覆蓋，曾建議使用微孔聚胺基甲酸酯之細粒以替代固實的傷口敷料(EP-A-0171268)，然而甚至如此亦無法達成傷口之理想覆蓋。

施加一種(可流動的)組成物，其理想地符合傷口形

狀，可排除片狀傷口敷料之缺點，然而前述的二種方法，其使用二異氰酸酯/NCO-官能的聚胺基甲酸酯預聚物或聚胺基甲酸酯分散液，併同聚氮丙啶藉以製造聚胺基甲酸酯發泡體，無法被用於此，因為包含游離異氰酸酯基團之反應性組成物不能被直接地施加至皮膚，雖然此曾被多方地建議(例如：參見 WO 02/26848)。但是甚至使用聚胺基甲酸酯分散液及以聚氮丙啶作為交聯劑於今亦不可行，因為此交聯劑具有通常不被毒物專家認為安全之性能。

一種將機械地發泡之聚胺基甲酸酯分散液快速固結的方法至今仍缺，雖然例如使用無機鹽類凝集藉以製造聚胺基甲酸酯薄膜，亦即：非-多孔性材料，為一種技術上常用的方法。

【發明內容】

因此本發明具有下列目的：藉使用一種不含異氰酸酯基團的組成物，提供用於傷口處理之聚胺基甲酸酯。聚胺基甲酸酯發泡體之製造原則上亦應能夠於大氣環境下進行，於此案例中，所生成之聚胺基甲酸酯發泡體，除了良好的機械性能外，應具有高的生理鹽水之吸收及高的水及溼氣傳輸速度，此需要聚胺基甲酸酯發泡體具有某種程度的開孔含量。此外，組成物應適合直接施加至皮膚，例如：藉噴灑或倒灌，以使傷口可被聚胺基甲酸酯發泡體理想地覆蓋，迅速地乾燥對此十分重要。

本發明之一實例為一種以聚胺基甲酸酯發泡體製造發泡物件之方法，其包括發泡及乾燥一種組成物，其包含一種水性、陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)及一種無機的陽離子性凝集劑(II)。

5 本發明之另一實例為前述方法，其中該發泡物件為一種傷口敷料。

10 本發明之另一實例為前述方法，其中該水性、陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)之製備係藉：A)由下者製造異氰酸酯-官能的預聚物：A1)有機的聚異氰酸酯；A2)聚合的多元醇，其具有數目-平均分子量於範圍自 400 至 8000 公克/莫耳，及 OH 官能性於範圍自 1.5 至 6；及 A3)選擇地羥基-官能的化合物，其具有分子量於範圍自 62 至 399 公克/莫耳；及 A4)選擇地具異氰酸酯-反應性、陰離子性或潛在地陰離子性及選擇地非離子性之親水劑，及 B)藉鏈增長將該異氰酸酯-官能的預聚物之游離 NCO 基團全部地或部份地與下者反應：B1)選擇地與胺基-官能的化合物，其具有分子量於範圍自 32 至 400 公克/莫耳；及 B2)與胺基-官能的陰離子性或潛在地陰離子性親水劑，其中該異氰酸酯-官能的預聚物可於步驟 B)之前、期間、或之後被分散於水中，而且其中任何存在的潛在離子性基團皆被轉變成離子形態，藉部份地或完全地與一種中和劑反應。

15

20

本發明之另一實例為前述方法，其中 A1)為：1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、異構的二

-(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷、或其混合物；及 A2)為一種聚碳酸酯多元醇與聚四亞甲基二醇多元醇之混合物，其中 A2)之比率，其係由聚碳酸酯與聚四亞甲基乙二醇聚醚多元醇之加總所提供，為至少 70 重量%。

5 本發明之另一實例為前述方法，其中該無機的陽離子性凝集劑(II)為一種水溶性無機鹽。

本發明之另一實例為前述方法，其中該水溶性無機鹽為一種鹼土金屬鹽。

10 本發明之另一實例為前述方法，其中該水溶性無機鹽為氯化鎂、氯化鈣、或其混合物。

本發明之另一實例為前述方法，其另外包括助劑及添加物料(III)。

15 本發明之另一實例為前述方法，其中該助劑及添加物料(III)泡沫生成劑與穩定劑為選自包括脂肪酸鹽、磺基琥珀鹽、碳氫基磺酸鹽、碳氫基硫酸鹽、脂肪酸鹽、環氧乙烷(EO)-環氧丙烷(PO)嵌段共聚物、及/或烷基聚糖苷之群組。

本發明之另一實例為前述方法，其中該泡沫生成劑與穩定劑為環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物。

20 本發明之另一實例為前述方法，其中該另外包括之活性組份為選自包括防腐劑、生長因子、蛋白酶抑制劑、及非類固醇抗發炎劑/鴉片劑之群組。

本發明之另一實例為前述方法，其中該活性組份為一種防腐的雙胍及/或其鹽。

本發明之另一實例為一種根據申請專利範圍第 1 項之方法製得之發泡物件。

5 本發明之另一實例為前述之發泡物件，其中該發泡物件具有微孔、開室的結構及於乾燥狀態之密度為低於 0.4 公克/立方公分。

10 本發明之另一實例為前述之發泡物件，其中該發泡物件具有 DIN EN 13726-1 Part 3.2 生理鹽水之吸收為 100 至 1500%(液體吸收的質量，以乾發泡體之質量為基準)及 DIN EN 13726-2 Part 3.2 之水汽傳輸速度於範圍自 500 至 800 g/24 h×m²。

本發明之另一實例為前述之發泡物件，其中該發泡物件為一種傷口敷料。

15 本發明之另一實例為一種組成物，其包括一種水性、陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)及一種無機的陽離子性凝集劑(II)。

本發明之另一實例為前述組成物，其另外包括一種活性組份，選自包括防腐劑、生長因子、蛋白酶抑制劑、及非類固醇抗發炎劑/鴉片劑之群組。

20 本發明之另一實例為前述組成物，其中該活性組份為一種防腐的雙胍及/或其鹽。

發明詳述

業已發現包含聚胺基甲酸酯分散液之組成物，其不含異氰酸酯基團及無機的陽離子性凝集劑者，可在大氣環境下用於製造聚胺基甲酸酯發泡體，其具有良好的機

械性能、高生理鹽水之吸收、及高的水與溼氣傳輸速度。聚胺基甲酸酯發泡體具有，至少於某些程度，開室的孔洞結構，此外，可流動的組成物藉噴灑或倒灌可被直接施加至皮膚上。

5 本發明因此提供一種用於製造發泡物件之方法，傷口敷料較佳地製自聚胺基甲酸酯發泡體，其包括將一種包含水性、陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)及陰離子性陽離子性凝集劑(II)之組成物發泡及乾燥。

10 用於本發明目的之聚胺基甲酸酯發泡體傷口敷料為多孔材料，較佳地至少具有某些開孔含量，其主要由聚胺基甲酸酯所組成，並如同一層經消毒的覆蓋物，可保護傷口以防細菌與環境的影響，對生理鹽水，或者更明確地傷口流體，具有快速及高的吸收，對於溼氣具有適度的滲透性，藉以確保適合的傷口環境，及具有足夠的機械強度。

15 包括於組成物中之水性、陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)，其對本發明為十分重要，可藉下者獲得：
A) 異氰酸酯-官能的預聚物為製自：

A1)有機的聚異氰酸酯

20 A2)聚合的多元醇，其具有數目平均分子量於範圍自400至8000公克/莫耳，以於範圍自400至6000公克/莫耳為較佳，並以於範圍自600至3000公克/莫耳為更佳，及OH官能性於範圍自1.5至6，以於範圍自1.8至3為較佳，以於範圍自1.9至

2.1 為更佳，及

A3)選擇地羥基-官能的化合物，其具有分子量於範圍
自 62 至 399 公克/莫耳，及

A4)選擇地具異氰酸酯-反應性、陰離子性或潛在地陰
離子性及/或選擇地非離子性之親水劑，

及

B) 其游離的 NCO 基團隨後全部地或部份地藉鏈增長與
下者反應：

B1)選擇地與胺基-官能的化合物，其具有分子量於範
圍自 32 至 400 公克/莫耳，及

B2)與具異氰酸酯-反應性，較佳者為胺基-官能的陰離
子性或潛在地陰離子性親水劑，

及預聚物於步驟 B)之前、期間、或之後被分散於水中，
任何存在的潛在離子性基團藉部份地或完全地與一種中
和劑反應皆被轉變成離子形態。

為達成陰離子性親水化反應，A4)及/或 B2)應使用親
水劑，其至少具有一個 NCO-反應性基團者，如：胺基、
羥基、或硫醇基團，及另外具有 -COO^- 或 -SO_3^- 或 -PO_3^{2-}
作為陰離子性基團，或其經全部或部份地質子化之酸的
形態作為潛在地陰離子性基團。

較佳的水性、陰離子性的聚胺基甲酸酯分散液(I)具
有低程度的親水性陰離子性基團，較佳者為每 100 公克
之固體樹脂具有 0.1 至 15 毫當量。

為達成良好的沉澱穩定性，此特殊聚胺基甲酸酯分

散液之數目平均顆粒尺寸以少於 750 奈米為較佳，並以少於 500 奈米為更佳，其係以雷射對應光譜法測定。

5 製備 NCO-官能的預聚物時，組份 A1)化合物之 NCO 基團對於組份 A2)至 A4)化合物之 NCO-反應性基團，如：胺基、羥基、或硫醇基團，之比率為於範圍自 1.05 至 3.5，以於範圍自 1.2 至 3.0 為較佳，並以範圍 1.3 至 2.5 為更佳。

10 於步驟 B)中之胺基-官能的化合物被使用於一數量，致使這些化合物的異氰酸酯-反應性胺基基團對於預聚物的游離異氰酸酯基團之當量比率為於範圍自 40 至 150%，以介於 50 與 120%之間為較佳，並以介於 60 與 120%之間為更佳。

15 用於組份 A1)之適合聚異氰酸酯包括習知的芳族、芳脂族、脂肪族、或環脂族的聚異氰酸酯，其具有 NCO 官能性為 ≥ 2 者。

20 此類適合聚異氰酸酯之實例為：1,4-二異氰酸丁酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構的二(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷或其任意所欲異構物含量之混合物、1,4-伸環己基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或 2,6-伸甲苯基二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,2'-及/或 2,4'-及/或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-及/或 1,4-二-(2-異氰酸基丙-2-基)苯(TMXDI)、1,3-二-(異氰酸基甲基)苯(XDI)、及烷基 2,6-

二異氰酸基己酸酯(離胺酸二異氰酸酯)，其具有 C_1-C_8 -烷基基團者。

連同前述的聚異氰酸酯，亦可比率地使用經改質的下列二異氰酸酯：脲二酮、異氰脲酸酯、胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、亞胺噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構、及未經改質的聚異氰酸酯，其每分子具有多於二個 NCO 基團者，例如：4-異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯(壬烷三異氰酸酯)、或三苯基甲烷 4,4',4''-三異氰酸酯。

較佳地，前述種類之聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物具有獨特脂肪族地及/或環脂肪族地依附之異氰酸酯基團，及混合物具有平均 NCO 官能性於範圍自 2 至 4，以於範圍自 2 至 2.6 為較佳，並以於範圍自 2 至 2.4 為特佳。

A1)特佳地使用：1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、異構的二(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷、及其混合物。

A2)使用聚合的多元醇，其具有數目平均分子量 M_n 於範圍自 400 至 8000 公克/莫耳，以自 400 至 6000 公克/莫耳為較佳，並以自 600 至 3000 公克/莫耳為更佳。這些較佳地具有一 OH 官能性於範圍自 1.5 至 6，以於範圍自 1.8 至 3 為更佳，並以於範圍自 1.9 至 2.1 為最佳。

此類聚合的多元醇為聚胺基甲酸酯塗覆技術所習知者：聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多

元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯聚丙烯酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯聚酯多元醇、聚胺基甲酸酯聚醚多元醇、聚胺基甲酸酯聚碳酸酯多元醇、及聚酯聚碳酸酯多元醇，這些可被
5 個別地或彼此於任何所欲的混合物用於 A2)。

此類聚酯多元醇為習知的聚縮物，生成自二-與選擇地三-與四醇，及二-與選擇地三-與四羧酸或羥基羧酸或內酯。替代游離的聚羧酸，亦可使用對應的聚羧酸酐或對應的聚羧酸酯，其使用較低醇類製備聚酯者。

適合的二醇實例為：乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚伸烷基二醇，如：聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇及異構物、新戊二醇或新戊二醇羥基特戊 entyl 二醇酯，其中
10 1,6-己二醇及異構物、新戊二醇與 entyl 二醇酯，其中 1,6-
15 己二醇及異構物、新戊二醇與新戊二醇羥基特戊酸酯為較佳。此外，亦可使用多元醇，如：三甲基醇丙烷、丙三醇、赤蘚醇、季戊四醇、三甲基醇苯、或三羥基乙基異氰脲酸酯。

可使用之二羧酸包括：酞酸、異酞酸、對酞酸、四
20 氫酞酸、六氫酞酸、環己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯酞酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基丁二酸、3,3-二乙基戊二酸、及/或 2,2-二甲基丁二酸，對應的酐類亦可被用作一種酸的來源。

當待被酯化多元醇之平均官能性為大於 2 時，單羧酸，如：苯甲酸及己烷羧酸亦可額外地被使用。

較佳的酸為前述種類之脂肪族或芳族酸，特佳者為：己二酸、異酞酸、及選擇地苯偏三酸。

5 於製備具有終端羥基基團之聚酯多元醇時，可用作反應參與者之羥基羧酸包括例如：羥基己酸、羥基丁酸、羥基癸酸、羥基硬脂酸、及類同物。適合的內酯包括：己內酯、丁內酯、及類同物，以己內酯為較佳。

10 A2)可同樣地使用包含羥基之聚碳酸酯，以聚碳酸酯二醇為較佳，具有數目-平均分子量 M_n 於範圍自 400 至 8000 公克/莫耳，以於範圍自 600 至 3000 公克/莫耳為較佳，這些可藉將碳酸衍生物，如：碳酸二苯酯、碳酸二甲酯、或光氣，與多元醇，以二醇為較佳，反應獲得。

15 此類二醇之實例為：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、1,4-二羥基甲基環己烷、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、雙酚 A、及前述種類之經內酯修飾之二醇。

20 聚碳酸酯二醇較佳地包含 40 重量%至 100 重量%之己二醇，以 1,6-己二醇及/或己二醇衍生物為較佳。此類己二醇衍生物係以己二醇為基質，並具有酯或醚基團以及終端的 OH 基團，此類衍生物之獲得藉將己二醇與過量的己內酯反應，或藉己二醇與其本身經醚化反應生成

二-或三己二醇。

替代或除純聚碳酸酯二醇外，於 A2) 中亦可使用聚醚-聚碳酸酯二醇。

包含羥基之聚碳酸酯較佳地具有一線性結構。

5 A2) 亦同樣地可使用聚醚多元醇。

可使用之聚醚多元醇包括例如：聚胺基甲酸酯化學所習知的聚四亞甲基二醇聚醚，其可藉經由陽離子開環之四氫呋喃聚合反應獲得。

10 可使用之聚醚多元醇同樣地包括將下者加至二-或多官能的起始分子上之習知加成反應產物：苯乙烯氧化物、環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、及/或環氧氯丙烷。聚醚多元醇，其係基於至少比率地添加環氧乙烷於二-或多官能的起始分子上者，亦可被用作組份 A4)(非離子性親水劑)。

15 可使用之起始分子包括所有先前技藝之化合物，例如：水、丁基二甘醇、丙三醇、二乙二醇、三甲基醇丙烷、丙二醇、山梨糖醇、乙二胺、三乙醇胺、1,4-丁二醇。較佳的起始分子為：水、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、及丁基二甘醇。

20 特佳的聚胺基甲酸酯分散液(I)實例包含一種聚碳酸酯多元醇與聚四亞甲基二醇多元醇之混合物作為組份 A2)，聚碳酸酯多元醇於此混合物中之比率為於範圍自 20 重量%至 80 重量%，及聚四亞甲基二醇多元醇於此混合物中之比率為於範圍自 80 重量%至 20 重量%。較佳者

為：聚四亞甲基二醇多元醇之比率為 30 重量%至 75 重量%，及聚碳酸酯多元醇之比率為 25 重量%至 70 重量%，特佳者為：聚四亞甲基二醇多元醇之比率為 35 重量%至 70 重量%，及聚碳酸酯多元醇之比率為 30 重量%至 65 重量%，各符合下列條件：聚碳酸酯多元醇與聚四亞甲基二醇多元醇重量百分率之加總為 100%，及組份 A2) 之比率，其係得自聚碳酸酯與聚四亞甲基二醇聚醚多元醇之加總，為至少 50 重量%，以 60 重量%為較佳，及以至少 70 重量%為更佳。

組份 A3)之化合物具有分子量自 62 至 400 公克/莫耳。

A3)可使用具有特定分子量範圍之多元醇，其包含至多 20 個碳原子者，例如：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氫醌二羥基乙基醚、雙酚 A(2,2-二(4-羥基苯基)丙烷)、氫化的雙酚 A、(2,2-二(4-羥基環己基)丙烷)、三甲基醇丙烷、丙三醇、季戊四醇、及其彼此於任何所欲的混合物。

亦適合者為具特定分子量範圍之酯二醇，如： α -羥基-丁基- ε -羥基己酸酯、 ω -羥基己基- γ -羥基丁酸酯、 β -羥基乙基己二酸酯、或二(β -羥基乙基)對酞酸酯。

A3)可另外使用單官能的、具異氰酸酯反應性、包含羥基之化合物，此類單官能化合物之實例為：乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、乙二醇單

丁基醚、二乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇單甲基醚、二丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單丁基醚、三丙二醇單丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇。

5 用於組份 A3)之較佳化合物為：1,6-己二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、及三甲基醇丙烷。

10 用於組份 A4)之一種陰離子或潛在陰離子親水性化合物為任何化合物，其具有至少一個異氰酸酯-反應性基團，如：羥基基團，及至少一個官能基，例如： $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ ，其中 M^+ 為例如：一種金屬陽離子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中於每個案例中，R 可為 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_6 -環烷基、及/或 C_2 - C_4 -羥基烷基，其官能基與水性介質相互作用進行依 pH 而定之解離平衡，因此可具有一負的或中性的電荷。可使用的陰離子或潛在陰離子親水性化合物包括：單-與二羥基羧酸、單-與二羥基磺酸、及單-與二羥基膦酸、及其鹽類。此類陰離子或潛在陰離子性親水劑之實例為：二甲基醇丙酸、二甲基醇丁酸、羥基特戊酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸、及生成自 2-丁二醇與亞硫酸氫鈉之丙氧化加合物，被敘述於 DE-A 2446440，第 5 至 9 頁，式 I-III。可用於組份 A4)之較佳陰離子或潛在陰離子性親水劑為那些前述的種類，其具有羧酸酯或羧基基團及/或磺酸酯基團者。

特佳的陰離子或潛在陰離子性親水劑為那些包含羧酸酯或羧基基團作為離子性或潛在離子性基團者，如：

二甲基醇丙酸、二甲基醇丁酸、及羥基特戊酸、及其鹽類。

可用於組份 A4)之非離子性親水化合物包括例如聚氧基伸烷基醚，其包含至少一個羥基或胺基基團，以至少一個羥基基團為較佳。

其實例為單羥基-官能的聚伸烷基氧化物聚醚醇類，其每個分子平均包含 5 至 70 個環氧乙烷單元，以 7 至 55 個為較佳，可使用習知方法獲得，藉將適合的起始分子進行烷氧化反應(例如於：Ullmanns 工業化學百科全書，第 4 版，第 19 冊，化學出版社，Weinheim，第 31 至 38 頁)。

這些可為純的聚環氧乙烷醚類或混合的聚伸烷基氧化物醚類，其包含至少 30 莫耳%，較佳地至少 40 莫耳%，之環氧乙烷單元，其係以所有存在的伸烷基氧化物單元為基準。

較佳的前述種類聚環氧乙烷醚類為單官能混合的聚伸烷基氧化物聚醚，其包含 40 至 100 莫耳%環氧乙烷單元及 0 至 60 莫耳%環氧丙烷單元。

可用於組份 A4)之較佳非離子性親水化合物包括那些前述的種類，其為嵌段(共)聚合物，係將伸烷基氧化物似嵌段般添加至適合的起始物上製得。

可用於此類非離子性親水劑之起始分子包括飽和的一元醇類，如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、二級丁醇、異構的戊醇、己醇、辛醇、與壬醇、

正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、環己醇、異構的甲基環己醇、或羥基甲基環己烷、3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷、或四氫糠醇；二乙二醇單烷基醚類，如：二乙二醇單丁基醚；不飽和醇類，如：烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇；芳族醇類，如：苯酚、異構的甲酚或甲氧基苯酚；芳脂族醇類，如：苜醇、茴香醇、或肉桂醇，二級的單胺類，如：二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基-環己胺、N-乙基環己胺或二環己胺、及雜環二級胺，如：嗎啉、吡咯烷、哌啶、或 1H-吡唑。較佳的起始分子為前述種類之飽和一元醇類，特佳者為使用二乙二醇單丁基醚或正丁醇作為起始分子。

可用於烷氧化反應之伸烷基氧化物特別是環氧乙烷及環氧丙烷，其可在烷氧化反應中以任何意欲之順序或以摻混物使用。

組份 B1) 可使用二-或聚胺，如：1,2-乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛爾酮二胺、2,2,4-與 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺之異構的混合物、2-甲基五亞甲基二胺、二伸乙基三胺、三胺基壬烷、1,3-伸二甲苯二胺、1,4-伸二甲苯二胺、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-與-1,4-伸二甲苯二胺、及 4,4-二胺基二環己基甲烷、及/或二甲基伸乙基二胺。亦可但較不合意者為使用聯胺及醯肼，如：己二醯肼。

組份 B1) 可另外使用化合物，其除一級胺基基團外亦

具有二級胺基基團，或者其除胺基基團(一級或二級)外亦具有 OH 基團，其實例為一級/二級胺類，如：二乙醇胺、3-胺基-1-甲基胺基丙烷、3-胺基-1-乙基胺基丙烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、3-胺基-1-甲基胺基丁烷、烷醇胺類，如：N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇、新戊醇胺。

組份 B1)可另外使用單官能的異氰酸酯-反應性胺化合物，例如：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、十二烷胺、十八烷胺、異壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺基丙胺、二乙基(甲基)胺基丙胺、嗎啉、哌啶、或其適合的經取代衍生物、生成自二-一級胺及單羧酸之鹽胺-胺類、二-一級胺之 monoketones、一級/三級胺類，如：N,N-二甲基胺基丙胺。

用於組份 B1)之較佳化合物為：1,2-乙二胺、1,4,-二胺基丁烷、及異佛爾酮二胺。使用前述組份 B1)之二胺之混合物為更佳，特別是 1,2-乙二胺與異佛爾酮二胺之混合物及 1,4,-二胺基丁烷與異佛爾酮二胺之混合物。

用於組份 B2)之一種陰離子或潛在陰離子親水性化合物為任何化合物，其具有至少一個異氰酸酯-反應性基團，以胺基基團為較佳，及至少一個官能基，例如： $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ ，其中 M^+ 為例如：一種金屬陽離子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中於每個案例中，R 可為 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_6 -環烷基、及/或 C_2 - C_4 -羥基烷基，其官能基與水性介質相互作用進行依 pH 而定之解離平

衡，因此可具有一負的或中性的電荷。

可使用的陰離子或潛在陰離子親水性化合物為：單-與二胺基羧酸、單-與二胺基磺酸、及單-與二胺基膦酸、與其鹽類。此類陰離子或潛在陰離子性親水劑之實例為：N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸、乙二胺丙基磺酸、乙二胺丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、胺基乙酸、丙胺酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苯甲酸、及 IPDA 與丙烯酸之加成產物 (EP-A 0916647，實例 1)。另外亦可使用 WO-A 01/88006 所示之環己基胺基丙烷磺酸(CAPS)作為陰離子或潛在陰離子性親水劑。

用於組份 B2)之較佳陰離子或潛在陰離子性親水劑為那些前述的種類，其具有羧酸酯或羧基基團及/或磺酸酯基團者，例如下者之鹽類：N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸、或 IPDA 與丙烯酸之加成產物 (EP-A 0916647，實例 1)。

亦可使用陰離子或潛在陰離子性親水劑與非離子性親水劑之混合物。

製造特殊聚胺基甲酸酯分散液之一較佳實例為使用下示數量之組份 A1)至 A4)及 B1)至 B2)，個別的數量皆加總至 100 重量%：

5 至 40 重量%之組份 A1)，

55 至 90 重量%之 A2)，

0.5 至 20 重量%之組份 A3)與 B1)的加總，

0.1 至 25 重量%之組份 A4)與 B2)的加總，而且使用 0.1 至 5 重量%得自 A4)及/或 B2)之陰離子或潛在陰離子性親水劑，其係以組份 A1)至 A4)及 B1)至 B2)之總量為基準。

製造特殊聚胺基甲酸酯分散液之一特佳實例為使用
5 下示數量之組份 A1)至 A4)及 B1)至 B2)，個別數量皆加總至 100 重量%：

5 至 35 重量%之組份 A1)，

60 至 90 重量%之 A2)，

0.5 至 15 重量%之組份 A3)與 B1)的加總，

10 0.1 至 15 重量%之組份 A4)與 B2)的加總，而且使用 0.2 至 4 重量%得自 A4)及/或 B2)之陰離子或潛在陰離子性親水劑，其係以組份 A1)至 A4)及 B1)至 B2)之總量為基準。

製造特殊聚胺基甲酸酯分散液之一非常特佳實例為
15 使用下示數量之組份 A1)至 A4)及 B1)至 B2)，個別數量皆加總至 100 重量%：

10 至 30 重量%之組份 A1)，

65 至 85 重量%之 A2)，

0.5 至 14 重量%之組份 A3)與 B1)的加總，

20 0.1 至 13.5 重量%之組份 A4)與 B2)的加總，而且使用 0.5 至 3.0 重量%得自 A4)及/或 B2)之陰離子或潛在陰離子性親水劑，其係以組份 A1)至 A4)及 B1)至 B2)之總量為基準。

陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)，其製造可以單一或多階段於均相中進行，或者於多階段反應之案

例中，可部份地於分散相。經完全地或部份地執行自 A1) 至 A4) 之加成聚合反應後，進行一分散，乳化，或溶解步驟，若是適當，隨後可於分散相中進行另一加成聚合反應或改質。

- 5 可使用任何先前技藝之方法，其實例為：預聚物混合法、丙酮法、或熔融分散法，以丙酮法為較佳。

10 使用丙酮法製造時典型地涉及成份 A2) 至 A4)，聚異氰酸酯組份 A1) 被全部或部份地引入作為起始加料，以製得一種異氰酸酯-官能的聚胺基甲酸酯預聚物，及選擇地使用一種水-可溶混但是異氰酸酯-惰性的溶劑加以稀釋，並且加熱至 50 至 120°C 範圍之溫度，異氰酸酯加成反應可使用於聚胺基甲酸酯化學中所習知的催化劑予以加速。

- 15 可使用的溶劑包括常用的脂肪族、酮-官能的溶劑，如：丙酮、2-丁酮，其並非僅可於製造程序起始時加入，亦可於較晚時添加，選擇地分成多份加入，以丙酮及 2-丁酮為較佳。

20 其他的溶劑如：二甲苯、甲苯、環己烷、乙酸丁酯、甲氧基丙基乙酸酯、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、具有醚或酯單元之溶劑，可另外使用，或者予以全部或部份地蒸除，或者於 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮之案例中完全餘留於分散液中，但是較佳者為：除了常用的脂肪族、酮-官能的溶劑外，不使用任何其他的溶劑，隨後添加任何未於反應起始時加入之 A1) 至 A4) 成

份。

由 A1)至 A4)製造聚胺基甲酸酯預聚物時，異氰酸酯基團對於具有異氰酸酯-反應性基團之物質用量比率為於範圍自 1.05 至 3.5，以於範圍自 1.2 至 3.0 為較佳，並
5 以於範圍自 1.3 至 2.5 為更佳。

將組份 A1)至 A4)反應生成預聚物為部份地或完全地達成，但以完全地達成為較佳，包含游離的異氰酸酯基團之聚胺基甲酸酯預聚物係以此法獲得，而未使用溶劑或於溶液中。

使潛在陰離子性基團部份地或完全地轉化成陰離子性基團之中和化步驟係使用下者予以達成：鹼類如：三級胺，例如：三烷基胺，其於每個烷基基團具有 1 至 12 個碳原子者，以 1 至 6 個碳原子為較佳，及以 2 至 3 個碳原子為更佳，或者鹼金屬鹼類，例如：對應的氫氧化物。
10 15

其實例為：三甲胺、三乙胺、甲基二乙胺、三丙胺、N-甲基嗎啉、甲基二異丙胺、乙基二異丙胺、及二異丙基乙胺。烷基基團亦可具有例如：羥基基團，如於二烷基單烷醇-、烷基二烷醇-、及三烷醇胺之案例中。可使用之中和劑若是適當，可另外包括無機鹼類，如：氨水溶液、氫氧化鈉、或氫氧化鉀。
20

較佳者為：氨、三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、或二異丙基乙胺、及氫氧化鈉與氫氧化鉀，以氫氧化鈉與氫氧化鉀為特佳。

鹼類物質之用量為：待被中和之含酸基物質數量之 50 與 125 莫耳%之間，較佳者為介於 70 與 100 莫耳%之間。中和反應亦可於分散步驟的同時予以達成，藉將中和劑包括於分散液之水中。

5 若此尚未被完成或僅完成某種程度時，隨後可於另一操作步驟中借助脂肪族酮類，如：丙酮或 2-丁酮，將獲得之預聚物溶解。

10 於步驟 B)之鏈增長中， NH_2 -及/或 NH -官能的組份部份地或全部地與預聚物之仍然餘留的異氰酸酯基團反應，較佳地，鏈增長/終止係在分散於水中之前進行。

15 鏈終止之進行，典型地使用具有異氰酸酯-反應性基團之胺類 B1)，例如：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、十二烷胺、十八烷胺、異壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺基丙胺、二乙基(甲基)胺基丙胺、嗎啉、哌啶、或其適合的經取代衍生物、生成自二-一級胺及單羧酸之醯胺-胺類、二-一級胺之 monoketones、一級/三級胺類，如：N,N-二甲基胺基丙胺。

20 當進行部份或完全的鏈增長使用陰離子或潛在陰離子親水劑，其符合定義 B2)具有 NH_2 或 NH 基團時，預聚物之鏈增長較佳地於分散之前進行。

於本發明方法中，胺類組份 B1)及 B2)可選擇地於水-或溶劑-稀釋之形態使用，個別地或於混合物，原則上可使用任何的添加順序。

當使用水或有機溶劑作為稀釋劑時，用於 B)之鏈增

長組份的稀釋劑含量以於範圍自 70 重量%至 95 重量%為較佳。

較佳者為於鏈增長後進行分散，對於分散，係將已溶解及鏈增長的聚胺基甲酸酯聚合物加入分散水中，若是適當可使用重度的剪切，例如：強烈的攪拌，或者相反地將分散水攪拌加入鏈增長之聚胺基甲酸酯聚合物溶液中，以將水加至已溶解的鏈增長聚胺基甲酸酯聚合物中為較佳。

分散步驟後仍然存在於分散液中的溶劑隨後典型地藉蒸餾予以移除，同樣地亦可於分散步驟期間移除。

於聚胺基甲酸酯分散液(I)中之有機溶劑殘留量典型地少於 1.0 重量%，以少於 0.5 重量%為較佳，其係以整體分散液為基準。

聚胺基甲酸酯分散液(I)之 pH 值，其對本發明十分重要，典型地為少於 9.0，以少於 8.5 為較佳，以少於 8.0 為更佳，並在於範圍自 6.0 至 7.5 為較佳。

聚胺基甲酸酯分散液(I)之固體含量較佳地於範圍自 40%至 70%，以於範圍自 50%至 65%為更佳，以於範圍自 55%至 65%為最佳，及特別是於範圍自 60%至 65%，其係以重量計。

任何精於此方面技藝者所習知之水-可溶的無機鹽類皆可於組成物中被用作無機、陽離子性凝集劑(II)。較佳的無機、陽離子性凝集劑(II)為鹼金屬與鹼土金屬鹽類，及週期表中第 13 族之鹽類，以鹼土金屬之鹽類為特

佳，及以鎂與鈣之鹽類為非常特佳。較佳者為使用前述金屬離子之氯化物、硫化物、及磷化物，可明確地提示為：氯化鎂、氯化鈣、及氯化鈉。

5 無機、陽離子性凝集劑可於固體形態或以水溶液使用，以使用水溶液為較佳。

連同聚胺基甲酸酯分散液(I)及無機凝集劑(II)，亦可使用助劑與添加物料(III)。

10 此類助劑與添加物料(III)之實例為：發泡助劑，如：泡沫生成劑及穩定劑、增稠劑或觸變劑、抗氧化劑、光穩定劑、乳化劑、塑化劑、顏料、填料、及/或流動控制劑。

15 較佳地，發泡助劑，如：泡沫生成劑及穩定劑，被包括作為助劑及添加物料(III)。可使用的發泡助劑包括已有商品之化合物，如：脂肪酸醯胺、硫琥珀醯胺、碳氫基硫酸鹽或磺硫酸鹽或脂肪酸鹽，於此案例中親脂性基團較佳地包含 12 至 24 個碳原子，及烷基聚配糖可使用習知方法獲得，藉將相對較長鏈的單醇類(於烷基基團中有 4 至 22 個碳原子)與單-、二-、或聚糖類(參見如：Kirk-Othmer，化學技術百科全書，John Wiley & Sons，
20 第 24 冊，第 29 頁)。特別適合的發泡助劑為環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物，可以習知方法獲得，藉將環氧乙烷與環氧丙烷加至 OH-或 NH-官能的起始分子上(參見如：Kirk-Othmer，化學技術百科全書，John Wiley & Sons，第 24 冊，第 28 頁)。為改善泡沫之生成、泡沫的

穩定性、或所獲得聚胺基甲酸酯發泡體之性能，其他的添加劑可連同環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物存在於組份(III)中，此類其他的添加劑原則上可為任何陰離子性、非離子性、或陽離子性界面活性劑，然而較佳者為：僅有環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物用作組份(III)。

可使用市售的增稠劑，例如：下者之衍生物：糊精、澱粉、聚糖類，如：阿拉伯樹膠、或者纖維素衍生物，其實例為：纖維素醚、或羥基乙基纖維素、以下者為基質之有機全合成增稠劑：聚丙烯酸、聚乙基吡咯啉酮、聚甲基丙烯酸化合物、或聚胺基甲酸酯(締合的增稠劑)、及無機增稠劑，如：膨潤土或矽土。

原則上，雖非較佳，對本發明非常重要的組成物亦可包含交聯劑，如：未嵌段之聚異氰酸酯、醯胺-與胺-甲醛樹脂、苯酚類樹脂、醛類及酮類樹脂、其實例為：苯酚-甲醛樹脂、甲階酚醛樹脂、呋喃樹脂、脲樹脂、胺基甲酯樹脂、三嗪樹脂、蜜胺樹脂、苯並三氮二胺樹脂、氰胺樹脂、或苯胺樹脂。

對本發明非常重要的組成物典型地包含，其係以乾的物質為基準：85至99.5重量份分散液(I)、0.5至15重量份無機陽離子性凝集劑(II)、0至10重量份發泡助劑、0至10重量份交聯劑、及0至15重量份增稠劑。

較佳地，對本發明非常重要的組成物包含，其係以乾的物質為基準：85至99.5重量份分散液(I)、0.5至15重量份無機陽離子性凝集劑(II)、1至7.5重量份發泡助

劑、0 至 5 重量份交聯劑、及 1 至 15 重量份增稠劑。更佳地，70 至 99.5 重量份分散液(I)、0.5 至 15 重量份無機陽離子性凝集劑(II)、2.5 至 7.5 重量份發泡助劑、及 1 至 15 重量份增稠劑(其係以乾的物質為基準)。

5 連同組份(I)，(II)，及若是適當時(III)，其他的水性黏結劑亦可被用於對本發明非常重要的組成物中，此類水性黏結劑可建構自例如下者：聚酯、聚丙烯酸酯、聚環氧化物、或其他的聚胺基甲酸酯聚合物。類似地亦可使如 EP-A-0753531 中所述，與輻射-可固化之黏結劑併用。亦可另外使用其他的陰離子性或非離子性分散液，
10 如：聚乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯及共聚物分散液。

於本發明方法中發泡之達成係將組成物於高轉速下機械攪拌，藉搖動或藉減壓一種發泡氣體。

15 機械發泡之達成係使用任何意欲的機械攪拌、混合、及分散技術，通常引入空氣，但是氮氣及其他氣體亦可用於此目的。

將由此獲得之發泡體，於發泡過程中或緊接於其後，施加至基質或引入塑模中，並予乾燥。

20 施加至基質可藉例如：倒灌或刀塗，但是亦可使用其他習知的技術，原則上其間具有諸乾燥步驟之多層施加亦為可行。

令人滿意的發泡體乾燥速率被觀察到於一低如 20°C 之溫度，故於受傷的人類或動物組織上之乾燥不會有困

難，但溫度高於 30°C 被較佳地使用，以使發泡體更迅速地乾燥及固定。然而乾燥溫度不應超過 200°C，以 150°C 為較佳，及以 130°C 為更佳，因為否則發泡體不欲之變黃會發生，乾燥亦可於二個或更多階段進行。

5 乾燥之達成通常使用習知的加熱與乾燥設備，如：(循環空氣)乾燥箱、熱空氣、或紅外線散熱器，藉引領已塗覆的基質於加熱表面，例如：輥，之上方亦為可行。

施加及乾燥可各採批次或連續地進行，但以全部連續的程序為較佳。

10 可使用之基質包括特別是紙或薄膜，在被用於覆蓋受傷部位前，其可促使簡便地分離傷口敷料材料。人類或動物組織，如：皮膚，類似地可用作基質，致使能藉於原處產生的傷口敷料將受傷部位直接閉合。

15 本發明另外提供使用依本發明方法獲得之傷口敷料。

於乾燥前，聚胺基甲酸酯發泡體之泡沫密度典型地於範圍自 50 至 800 公克/公升，較佳地於範圍自 100 至 500 公克/公升。

20 經乾燥後，聚胺基甲酸酯發泡體具有一微孔、至少部份開-室之結構，其包括互通之小室。乾發泡體之密度典型地低於 0.4 公克/立方公分，以低於 0.35 公克/立方公分為較佳，及以於範圍自 0.01 至 0.3 公克/立方公分為更佳。

對於聚胺基甲酸酯發泡體，DIN EN 13726-1 部 3.2

之生理鹽水吸收度典型地於範圍自 100 至 1500%，較佳地於範圍自 300 至 1500%(吸收液體之質量，其係以乾發泡體之質量為基準)。DIN EN 13726-2 部 3.2 之水蒸汽傳輸速率典型地於範圍自 500 至 8000 g/24 h×m²，以於範圍自 500 至 5000 g/24 h×m² 為較佳。

此聚胺基甲酸酯發泡體具有良好的機械強度及高彈性，典型地，最大的應力為大於 0.2 N/mm²，及斷裂伸長率為大於 200%，較佳地，斷裂伸長率為大於 250%(依照 DIN 53504 測定)。

經乾燥後，聚胺基甲酸酯發泡體之厚度典型地於範圍自 0.1 毫米至 50 毫米，以於範圍自 0.5 毫米至 20 毫米為較佳。

此聚胺基甲酸酯發泡體並可被黏附、層壓、或塗覆至或與其他材料，例如：以水凝膠、(半-)滲透膜、塗層、水膠體、或其他發泡體為基底之材料。

若是適當，滅菌步驟可被包括於本發明方法中，原則上同樣地可將藉本發明方法獲得之傷口敷料於其製得後進行滅菌。使用習知的滅菌方法，其中滅菌之達成例如：藉使用適合的化學品，如：環氧乙烷，予以熱處理，或使用 γ 射線予以照射。

同樣地可添加、併入、或塗覆能抗菌或具生物活性的組份，例如：對於傷口癒合及防止細菌增長具有正面影響者。

前述種類之較佳活性組份為那些得自群組包括：防

腐劑、生長因子、蛋白酶抑制劑，及非類固醇抗發炎劑/鴉片劑。

於依本發明之一較佳實例中，活性組份包括一種防腐的雙胍及/或其鹽，以氫氯化物為較佳。

5 雙胍類為衍生自雙胍($C_2H_7N_5$)之化合物，特別是其聚合物，防腐的雙胍為雙胍類，其具有抗菌效果者，亦即：可充當抑菌劑或較佳地充當殺菌劑。於此之化合物較佳地對許多細菌具有廣泛的影響，並具有下列特徵：針對大腸桿菌，具有一最低的殺菌濃度(MMC，於懸浮試驗測量)為至少 0.5 微克/毫升，以至少 12 或至少 25 微克/毫升為較佳。

依本發明之一較佳的防腐雙胍為聚(亞胺基[亞胺基羰基]亞胺基聚亞甲基)，特佳者為使用聚(六亞甲基)二胍(PHMB)，亦習知為聚己烷化物，作為防腐的雙胍。

15 依本發明之“防腐的雙胍”一詞亦包括防腐雙胍之代謝物及/或前驅物，防腐的雙胍可以外消旋酸鹽或純的異構形態存在。

20 聚胺基甲酸酯發泡體之發泡物件或依本發明之組成物較佳地包含防腐的雙胍及/或其鹽類，較佳地為氫氯化物，於濃度為 0.01 重量%至 20 重量%，以濃度於 0.1 重量%至 5 重量%為特別有利，雙胍可具有任意所欲之分子量分佈。

由於本發明方法及由其獲得之發泡體及傷口敷料具有廣泛的用途，原則上可使用該方法於發泡體及傷口敷

料之工業製造，但其同樣地亦可被用於例如製造噴灑膏藥，例如：於此案例中，傷口敷料之生成可藉直接施加組成物至傷口，及同時進行發泡，隨後予以乾燥。

對於發泡體及傷口敷料之工業製造，係將聚胺基甲酸酯分散液(I)與前述種類之發泡助劑混合，而後藉引入一種氣體，如：空氣，進行機械發泡，最後藉添加無機的陽離子性凝集劑(II)予以凝結，以獲得一種更易加工之凝結發泡體，將此發泡體施加至一基質，並予乾燥。由於較高的生產率，乾燥典型地於較高溫度下進行，於範圍自 30 至 200°C，以於範圍自 50 至 150°C 為較佳，並以於範圍自 60 至 130°C 為更佳。乾燥之進行通常使用習知的加熱與乾燥設備，例如：(循環空氣)乾燥箱，施加及乾燥可個別以批次或連續地進行，但以全連續法為較佳。

當使用對本發明非常重要的組成物製造一種噴灑膏藥時，分別地提供聚胺基甲酸酯分散液(I)及無機的陽離子性凝集劑(II)，若是適當其可各自包含發泡助劑，隨後緊接於施加至待被覆蓋的組織之前或期間，予以相互混合，藉同時將存在於組份(I)與(II)中至少其一之發泡氣體減壓，以達成發泡。為使所生成的發泡體堅固，隨後予以乾燥，其溫度於 20 至 40°C 即已足夠。當使用其他的加熱來源，如：吹風機或紅外線紅光燈時，亦可使用最高溫度為 80°C 之強制的熱乾燥。

所使用之發泡劑於聚胺基甲酸酯化學為習知，適合者如：正丁烷、異丁烷、及丙烷、及其混合物，例如二

甲基醚亦為適合。較佳者為使用一種包括正丁烷、異丁烷、及丙烷之混合物，藉此可獲得意欲之微孔發泡體。發泡劑或發泡劑混合物之用量典型地為 1 重量%至 50 重量%，以 5 重量%至 40 重量%為較佳，及以 5 重量%至 20 重量%為更佳，所使用之聚胺基甲酸酯分散液(I)、無機

5 機的陽離子性凝集劑(II)、發泡劑(混合物)、及選擇地助劑與添加物料(III)之加總為 100 重量%。噴灑膏藥較佳地於噴灑罐中供應，聚胺基甲酸酯分散液(I)與無機的陽離子性凝集劑(II)被彼此分開地包括，而且直至緊接於施加

10 前才被相互混合，發泡劑可被包括於任一或二組份中。若是適當，組份(I)及(II)中之任一或二者亦可另外包含助劑與添加物料(III)，以發泡助劑為較佳，將組成物倒灌以及噴灑皆為可行。

所有前述之參考文獻皆將其整體併入本文供參考，以供所有的有用目的。

15

雖然顯示及敘述某些特殊結構藉以體現本發明，但對那些精於此方面技藝者應為顯見：在不偏離基本新穎概念之精義與範疇下，可作各種修飾及諸部份之重新編排，同樣的亦不受限於本說明書中所顯示及敘述之特殊形態。

20

【實施方式】

實例

除非另外陳述，所有的百分率皆以重量計。

固體含量係依照 DIN-EN ISO 3251 測定。

除非另外明白地陳述，NCO 含量係依照 DIN-EN ISO 11909 予以容積地測定。

5 使用之物質及簡稱：

二胺基磺酸鹽： $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45%
於水中)

10 Desmophen[®] C2200：聚碳酸酯多元醇，OH 數 56 毫克氫
氧化鉀/公克，數目平均分子量 2000 公
克/莫耳(拜耳材料科學公司，
Leverkusen，德國)

15 PolyTHF[®] 2000：聚四亞甲基二醇多元醇，OH 數 56 毫克
氫氧化鉀/公克，數目平均分子量 2000
公克/莫耳(BASF 公司，Ludwigshafen，
德國)

20 PolyTHF[®] 1000：聚四亞甲基二醇多元醇，OH 數 112 毫
克氫氧化鉀/公克，數目平均分子量
1000 公克/莫耳(BASF 公司，
Ludwigshafen，德國)

LB25 聚醚：以環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能
的聚醚，數目平均分子量 2250 公克/莫
耳，OH 數 25 毫克氫氧化鉀/公克(拜耳
材料科學公司，Leverkusen，德國)

Impranil[®] DLN：脂肪族聚酯聚胺基甲酸酯分散液，固體

含量 40%，pH 6.6(拜耳材料科學公司，
Leverkusen，德國)

測定聚胺基甲酸酯分散液(I)之平均顆粒尺寸(以數
目平均報導)係使用雷射對應光譜法進行(儀器：Malvern
Zetasizer 1000，Malver 儀器公司)。

實例 1：聚胺基甲酸酯分散液 1

將 987.0 公克 PolyTHF[®] 2000、375.4 公克 PolyTHF[®]
1000、761.3 公克 Desmophen[®] C2200、及 44.3 公克 LB 25
聚醚於一標準的攪拌設備中加熱至 70°C。隨後在 70°C
下，以 5 分鐘的期間加入一種包括 237.0 公克六亞甲基
二異氰酸酯與 313.2 公克異佛爾酮二異氰酸酯之混合
物，於 120°C 下攪拌此混合物，直至達到理論的 NCO 值，
或者實際的 NCO 值些微地低於理論的 NCO 值。使用 4830
公克丙酮溶解此已製得之預聚物，並於過程中冷卻至
50°C，隨後與一種包括下者之溶液溶混：25.1 公克乙二
胺、116.5 公克異佛爾酮二胺、61.7 公克二胺基磺酸鹽、
及 1030 公克歷時 10 分鐘計量加入之水。而後將此混合
物攪拌 10 分鐘，隨後藉添加 1250 公克之水生成一種分
散液，接著於減壓下經由蒸餾移除溶劑。

獲得之白色分散液具有下列性能：

固體含量：	61%
顆粒尺寸(LKS)：	312 奈米
黏度(黏度計，23°C)：	241 mPas

pH(23°C) : 6.02

實例 2：聚胺基甲酸酯分散液 2

將 1077.2 公克 PolyTHF[®] 2000、409.7 公克 PolyTHF[®] 1000、830.9 公克 Desmophen[®] C2200、及 48.3 公克 LB 25 聚醚於一標準的攪拌設備中加熱至 70°C。隨後在 70°C 下，以 5 分鐘的期間加入一種包括 258.7 公克六亞甲基二異氰酸酯與 341.9 公克異佛爾酮二異氰酸酯之混合物，於 120°C 下攪拌此混合物，直至達到理論的 NCO 值，或者實際的 NCO 值些微地低於理論的 NCO 值。使用 4840 公克丙酮溶解此已製得之預聚物，並於過程中冷卻至 50°C，隨後與一種包括下者之溶液溶混：27.4 公克乙二胺、127.1 公克異佛爾酮二胺、67.3 公克二胺基磺酸鹽、及 1200 公克歷時 10 分鐘計量加入之水。而後將此混合物攪拌 10 分鐘，隨後藉添加 654 公克之水生成一種分散液，接著於減壓下經由蒸餾移除溶劑。

獲得之聚胺基甲酸酯分散液具有下列性能：

固體含量：	61.6%
顆粒尺寸(LKS)：	528 奈米
黏度(黏度計，23°C)：	166 mPas
pH(23°C)：	7.5

實例 3-12：由得自實例 1-2 之聚胺基甲酸酯分散液與 Impranil[®] DLN 製造發泡體

5

將表 1 所示數量之市售的聚胺基甲酸酯分散液 Impranil® DLN 或依實例 1 及 2 所述製得之聚胺基甲酸酯分散液與表 1 所示之發泡助劑及增稠劑混合，並使用一市售的手動攪拌器(由折彎鐵絲製成的攪拌器)予以發泡 4 分鐘。於持續攪拌中，獲得的泡沫最終藉添加表 1 所示之鹽溶液予以凝集，凝集後泡沫容積實質上未改變，於數秒鐘內，得到具有良好機械性能之固體發泡體，已固化發泡體之後續乾燥係於室溫下徹夜進行。無例外地獲得具有微細多孔結構之潔淨的白色親水性發泡體。

10

表 1

發 泡 編號	數量[公克]				
	聚胺基甲酸酯分散液 (實例)	發泡 添加劑 1	發泡 添加劑 2	凝集劑(於水 中之濃度)	阿 拉 伯 樹 膠
1	40.0 (1)	0.5 ¹⁾	---	1.1 (70%) ⁴⁾	0.8
2	40.0 (2)	0.6 ¹⁾	---	1.2 (70%) ⁴⁾	0.8
3	40.0 (1)	1.0 ¹⁾	0.1 ³⁾	1.2 (70%) ⁴⁾	0.9
4	40.0 (2)	1.1 ²⁾	0.1 ³⁾	1.3 (70%) ⁵⁾	0.9
5	40.0 (1)	0.5 ¹⁾	---	1.2 (70%) ⁶⁾	0.8
6	40.0 (1)	0.5 ¹⁾	---	1.2 (70%) ⁶⁾	0.4
7	40.0 (Impranil® DLN)	0.5 ¹⁾	---	2.3 (33%) ⁵⁾	0.8
8	40.0 (Impranil® DLN)	0.5 ¹⁾	---	2.9 (26%) ⁷⁾	0.8
9	40.0 (Impranil® DLN)	0.5 ¹⁾	---	2.6 (29%) ⁸⁾	0.7
10	40.0 (Impranil® DLN)	0.5 ¹⁾	---	2.3 (33%) ⁵⁾	---

1)EO-PO 嵌段共聚物(Pluronic® PE 6800，BASF 公司，Ludwigshafen, 德國); 2)烷基聚糖苷(Plantacare® 1200 UP, Cognis

Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf, 德國); 3) 硬脂酸鉍(約 30%, Stokal[®] STA, Bozzetto GmbH, Krefeld, 德國); 4) 氯化鎂(MgCl₂); 5) 硫酸鎂(MgSO₄); 6) 氯化鈣(CaCl₂); 7) 氯化鈉(NaCl); 8) 硫酸鋁(Al₂SO₄)

5

比較例 1： 未經凝集之發泡體製造試驗

將 40.0 公克 Impranil[®] DLN 與 0.5 公克 Pluronic[®] PE 6800 及 0.8 公克阿拉伯樹膠混合，並使用一市售的手動攪拌裝置(由折彎鐵絲製成的攪拌器)攪打 4 分鐘，隨後將發泡體展敷於經矽酮塗覆的紙上。於後續之室溫下乾燥發泡體時，泡沫崩塌，獲得一粗糙地多孔的發泡體板片。

10

比較例 2： 未經凝集之發泡體製造試驗

將 40.0 公克 Impranil[®] DLN 與 0.5 公克 Pluronic[®] PE 6800 混合，並使用一市售的手動攪拌裝置(由折彎鐵絲製成的攪拌器)攪打 4 分鐘，隨後將發泡體展敷於經矽酮塗覆的紙上。於後續之室溫下乾燥發泡體時，泡沫崩塌，獲得一粗糙地多孔的發泡體板片。

15

【圖式簡單說明】

無

20

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97139013

C08G 18/08 (2006.01)

※ 申請日：97.10.3

※IPC 分類：

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G 18/32 (2006.01)

用於傷口處理之聚胺基甲酸酯發泡體

C08G 18/40 (2006.01)

POLYURETHANE FOAMS FOR WOUND MANAGEMENT

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

二、中文發明摘要：

C08G 18/42 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

本發明係有關於一種製造用於傷口處理之聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其中將包含一種聚胺基甲酸酯分散液及無機的陽離子性凝集劑之組成物發泡及乾燥。

C08K 3/00 (2006.01)

A61L 15/16 (2006.01)

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for producing polyurethane foams for wound management wherein a composition containing a polyurethane dispersion and inorganic, cationic coagulants is frothed and dried.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造製自聚胺基甲酸酯發泡體之發泡物件之方法，其包括將一種包含水性、陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)及無機的陽離子性凝集劑(II)之組成物發泡及乾燥。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該發泡物件為一種傷口接觸的材料。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水性、陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)之製備係藉：

A)自下列製造異氰酸酯-官能的預聚物：

A1)有機的聚異氰酸酯；

A2)聚合的多元醇，其具有數目平均分子量於範圍自 400 至 8000 公克/莫耳，及 OH 官能性於範圍自 1.5 至 6；及

A3)選擇地羥基-官能的化合物，其具有分子量於範圍自 62 至 399 公克/莫耳；及

A4)選擇地具異氰酸酯-反應性、陰離子性或潛在地陰離子性、及選擇地非離子性之親水劑，

及

B) 將該異氰酸酯-官能的預聚物之游離 NCO 基團全部地或部份地藉鏈增長與下者反應：

B1)選擇地與胺基-官能的化合物，其具有分子量於範圍自 32 至 400 公克/莫耳；及

B2)與胺基-官能的陰離子性或潛在地陰離子性親水

劑；

其中該氰酸酯-官能的預聚物於步驟 B)之前、期間、或之後被分散於水中，及

其中任何存在的潛在離子性基團藉部份地或完全地與一種中和劑反應被轉變成離子形態。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中 A1)為：1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、異構的二-(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷、或其混合物；及 A2)為一種聚碳酸酯多元醇與聚四亞甲基二醇多元醇之混合物，其中 A2)之比率，其係由聚碳酸酯與聚四亞甲基二醇聚醚多元醇之加總所提供為至少 70 重量%。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該無機的陽離子性凝集劑(II)為一種水溶性無機鹽。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該水溶性無機鹽為一種鹼土金屬鹽。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該水溶性無機鹽為氯化鎂、氯化鈣、或其混合物。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包括助劑及添加物料(III)。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該助劑及添加物料(III)泡沫生成劑及穩定劑係選自包括脂肪酸鹽胺、琥珀鹽胺、碳氫基磺酸鹽、碳氫基硫酸鹽、脂肪酸鹽，環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物及/或烷基聚糖苷之群組。

10. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該泡沫生成劑及穩定劑為環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中另外包括活性組份，其選自包括防腐劑、生長因子、蛋白酶抑制劑，及非類固醇抗發炎劑/鴉片劑之群組。
12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該活性組份為一種防腐的雙胍及/或其鹽。
13. 一種以根據申請專利範圍第 1 項之方法製得之發泡物件。
14. 根據申請專利範圍第 13 項之發泡物件，其中該發泡物件具有一微孔、開-室的結構，及於乾燥狀態之密度為低於 0.4 公克/立方公分。
15. 根據申請專利範圍第 13 項之發泡物件，其中該發泡物件具有一 DIN EN 13726-1 部 3.2 之生理鹽水吸收度為 100 至 1500%(吸收液體之質量，其係以乾發泡體之質量為基準)，及一 DIN EN 13726-2 部 3.2 之水汽傳輸速率於範圍自 500 至 8000 g/24 h×m²。
16. 根據申請專利範圍第 13 項之發泡物件，其中該發泡物件為一種傷口接觸的材料。
17. 一種組成物，其包括一種水性、陰離子親水性的聚胺基甲酸酯分散液(I)及一種無機的陽離子性凝集劑(II)。
18. 根據申請專利範圍第 17 項之組成物，其另外包括一種活性組份，選自包括防腐劑、生長因子、蛋白酶抑制劑及非類固醇抗發炎劑/鴉片劑之群組。

19. 根據申請專利範圍第 18 項之組成物，其中該活性組份為一種防腐的雙胍及/或其鹽。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

18427

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

C08K 18/08 (2006.01)

※ 申請日：

※IPC 分類：

C08K 18/12 (2006.01)

C08K 18/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 18/32 (2006.01)

用於傷口處理之聚胺酯發泡體

C08K 18/40 (2006.01)

POLYURETHANE FOAMS FOR WOUND MANAGEMENT

C08K 18/44 (2006.01)

C08K 18/48 (2006.01)

二、中文發明摘要：

C08K 18/12 (2006.01)

C08J 9/10 (2006.01)

本發明係有關於一種製造用於傷口處理之聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其中將包含一種聚胺基甲酸酯分散液及無機的陽離子性凝集劑之組成物發泡及乾燥。

C08K 3/0 (2006.01)

A61L 18/16 (2006.01)

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for producing polyurethane foams for wound management wherein a composition containing a polyurethane dispersion and inorganic, cationic coagulants is frothed and dried.

發明專利說明書

18427

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

C08K 18/08 (2006.01)

※ 申請日：

※IPC 分類：

C08K 18/12 (2006.01)

C08K 18/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 18/32 (2006.01)

用於傷口處理之聚胺酯發泡體

C08K 18/40 (2006.01)

POLYURETHANE FOAMS FOR WOUND MANAGEMENT

C08K 18/44 (2006.01)

C08K 18/48 (2006.01)

二、中文發明摘要：

C08K 18/12 (2006.01)

C08J 9/10 (2006.01)

本發明係有關於一種製造用於傷口處理之聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其中將包含一種聚胺基甲酸酯分散液及無機的陽離子性凝集劑之組成物發泡及乾燥。

C08K 3/0 (2006.01)

A61L 18/16 (2006.01)

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for producing polyurethane foams for wound management wherein a composition containing a polyurethane dispersion and inorganic, cationic coagulants is frothed and dried.