

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A61L 15/26 (2006.01)

A61L 15/42 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780012697.2

[43] 公开日 2009年4月29日

[11] 公开号 CN 101420987A

[22] 申请日 2007.3.29

[21] 申请号 200780012697.2

[30] 优先权

[32] 2006.4.8 [33] DE [31] 102006016636.1

[86] 国际申请 PCT/EP2007/002800 2007.3.29

[87] 国际公布 WO2007/115696 德 2007.10.18

[85] 进入国家阶段日期 2008.10.8

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

共同申请人 拜尔创新有限责任公司

[72] 发明人 T·里谢 M·马格 M·赫克斯

D·鲁德哈特 R·格茨曼

M·迪茨 B·富格曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 温宏艳 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

用于处理创伤的聚氨酯泡沫

[57] 摘要

本发明涉及生产用于创伤处理的聚氨酯泡沫的方法，其中使含有聚氨酯分散体和特定促凝剂的混合物发泡并干燥。

1、一种生产由聚氨酯泡沫制成的创伤敷料的方法，其中使含有阴离子亲水化的聚氨酯水分散体(I)和阳离子促凝剂(II)的组合物发泡并干燥。

2、权利要求1的方法，其特征在于，所述阴离子亲水化的聚氨酯水分散体(I)可如下获得，其中：

A)由如下制得异氰酸酯官能预聚物：

A1)有机多异氰酸酯

A2)聚合多元醇，数均分子量为400~8000g/mol且OH官能度为1.5~6，

和

A3)任选地，羟基官能化合物，分子量为62~399g/mol，和

A4)任选地，异氰酸酯反应性、阴离子或潜在的阴离子和任选地非离子的亲水化试剂；

和

B)随后使其游离NCO基团全部或者部分地

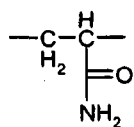
B1)任选地，与分子量为32~400g/mol的氨基官能化合物，和

B2)与氨基官能、阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂

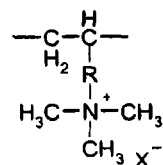
通过扩链进行反应，且在步骤B)之前、之中或之后使该预聚物分散于水中，通过与中和试剂的部分或彻底反应使任选存在的潜在的离子基团转化为离子形式。

3、权利要求2的方法，其特征在于，在A1)中使用1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、异构体双-(4,4'-异氰酸根合环己基)-甲烷以及其混合物，和在A2)中使用聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇多元醇的混合物，其中聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇聚醚多元醇的总和占组分A2)的比例为至少70重量%，制得该阴离子亲水化的聚氨酯水分散体(I)。

4、权利要求1~3中任一项的方法，其特征在于，所述阳离子促凝剂(II)为包含通式(1)和(2)的结构单元的丙烯酰胺共聚物：



式(1)



式(2)

其中，

R为C=O、-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-或-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-，和

X为卤化物离子。

5、权利要求1~4中任一项的方法，其特征在于，除聚氨酯分散体(I)和阳离子促凝剂(II)之外，还包括助剂和添加剂材料(III)。

6、权利要求5的方法，其特征在于，作为助剂和添加剂材料(III)，包括脂肪酸酰胺、磺基琥珀酰胺、烃基磺酸盐、烃基硫酸盐、脂肪酸盐和/或烷基聚糖苷作为泡沫形成剂和泡沫稳定剂。

7、权利要求6的方法，其特征在于，使用磺基琥珀酰胺和硬脂酸铵的混合物作为泡沫形成剂和泡沫稳定剂，这些混合物含有70重量%~50重量%的磺基琥珀酰胺。

8、可通过权利要求1~7中任一项的方法获得的创伤敷料。

9、权利要求8的创伤敷料，其特征在于，它们具有微孔、开孔结构且在干燥状态下密度低于 $0.4\text{g/cm}^3$ 。

10、权利要求8或9的创伤敷料，其特征在于，它们的生理盐水吸收率为100~1500%(吸收的液体的质量，基于干燥泡沫的质量，按照DIN EN 13726-1，第3.2部分测定)，和水蒸汽透过性为 $2000\sim 8000\text{g}/24\text{h}\cdot\text{m}^2$ (按照DIN EN 13726-2，第3.2部分测定)。

11、含有阴离子亲水化的聚氨酯水分散体(I)和阳离子促凝剂(II)的组合物。

## 用于处理创伤的聚氨酯泡沫

本发明涉及生产用于创伤处理的聚氨酯泡沫的方法，其中使含有聚氨酯分散体和特定促凝剂的组合物发泡并干燥。

使用由泡沫制成的创伤敷料 (Wundauflage) 来处理湿创伤属现有技术。由于它们的高吸收率和它们的良好机械性能，通常使用在一些催化剂以及(泡沫)添加剂的存在下二异氰酸酯和多元醇的混合物或 NCO-官能聚氨酯预聚物与水的反应制得的聚氨酯泡沫。通常采用芳族二异氰酸酯，因为它们是最容易发泡的。这些方法的多种实施方式是已知的，例如描述于 US 3,978,266、US 3,975,567 和 EP 0 059 048。但是，前述方法存在缺点，它们必须使用含有二异氰酸酯或相应 NCO-官能预聚物的反应性混合物，其处理在技术上复杂，因为例如必须采用适当的保护措施。

上述方法的一种替换方案，其中利用二异氰酸酯或 NCO-官能聚氨酯预聚物，是基于通过在适当(泡沫)添加剂的存在下强烈搅拌使空气结合到其中的聚氨酯分散体(其基本上无异氰酸酯基团)的方法。在干燥和固化之后获得所谓的机械聚氨酯泡沫。与创伤敷料相关，该泡沫描述于 EP 0 235 949 和 EP 0 246 723，向该泡沫添加自粘聚合物，或者将该泡沫施用于自粘聚合物的膜上。另外，EP 0 235 949 和 EP 0 246 723 中叙述的实施例必须使用作为交联剂的聚氮丙啶，但是根据现今的知识状态由于它们的毒性其不再可接受。另外，交联必须采用高的烘焙温度，报道的范围为 100°C ~ 170°C。US 4,655,210 描述了前述机械泡沫用于具有由垫片、泡沫和皮肤接触层组成的特定结构的创伤敷料。另外，依据 EP 0 235 949 和 EP 0 246 723 中所述的方法制得的泡沫存在大的缺陷，获得的泡沫仅以低限度地开孔，降低了生理盐水的吸收以及水蒸汽透过性。

采用现成可用 (gebrauchsfertig) 的、工业制造的平面创伤敷料处理具有复杂拓扑学的创伤或者覆盖特别深的创伤是非常困难的，因为通常不能实现创伤表面的最佳覆盖，因而抑制了治愈过程。为了实现深度创伤的更佳覆盖，提出了使用微孔聚氨酯的颗粒代替致密创伤敷料(EP-A-0 171 268)。但是，这样也未实现创伤的最佳覆盖。

应用最佳地符合创伤形状的(可流动)组合物将消除平面创伤敷料的缺陷。上述两种方法，利用了二异氰酸酯或 NCO-官能聚氨酯预聚物或是聚氨酯分散体与聚氮

丙啶组合来制得聚氨酯泡沫，不能够用于该目的，但是：含有游离异氰酸酯基团的反应性组合物不可以直接施用于皮肤上，虽然已间或提出了这一点(例如参见 WO 02/26848)。但是甚至聚氨酯分散体与作为交联剂的聚氮丙啶的使用也根据现今的毒物学上有顾虑的交联剂性质的知识状态而被排除在外。

由此，本发明的目的是提供用于创伤处理的聚氨酯泡沫，通过采用无异氰酸酯基团的组合物。该聚氨酯泡沫的生产原则上也能够对环境条件下进行，此时形成的聚氨酯泡沫将具有高生理盐水吸收性和高水蒸汽透过性，以及良好机械性能。这点要求该聚氨酯泡沫具有一定的开孔含量。另外，该组合物应适合直接施用于皮肤，例如通过喷雾或倾倒，使得创伤可以被该聚氨酯泡沫最佳地覆盖；对此快速干燥是必要的。

现已发现，含有聚氨酯分散体和特定阳离子促凝剂的组合物，二者均无异氰酸酯基团，已经可以用于对环境条件下制得具有良好机械性能、高生理盐水吸收性和高水蒸汽透过性的聚氨酯泡沫。该聚氨酯泡沫，至少在一定程度上，显示开孔结构。另外，该可流动的组合物可以通过喷雾或倾倒直接施用到皮肤上。

由此，本发明提供了生产由聚氨酯泡沫制成的创伤敷料的方法，其中使含有阴离子亲水化的聚氨酯水分散体(I)和阳离子促凝剂(II)的组合物发泡并干燥。

出于本发明目的的聚氨酯泡沫创伤敷料为多孔材料，优选地具有至少一些开孔含量，其基本上由聚氨酯组成且在消毒覆盖意义上保护创伤免受病菌和环境影响，具有快且高的生理盐水或伤口液体吸收性，通过适宜的水汽渗透性以确保适当的创伤环境，且具有足够的机械强度。

对于本发明来说必要的组合物中所包含的阴离子亲水化的聚氨酯水分散体(I)可如下获得，其中：

A)由如下制得异氰酸酯官能预聚物：

A1)有机多异氰酸酯

A2)聚合多元醇，数均分子量为400~8000g/mol、优选地为400~6000g/mol和更优选地为600~3000g/mol，且OH官能度为1.5~6、优选地为1.8~3、更优选地为1.9~2.1，和

A3)任选地，羟基官能化合物，分子量为62~399g/mol，和

A4)任选地，异氰酸酯反应性、阴离子或潜在地阴离子和/或任选地非离子的亲水化试剂；

和

B)随后使其游离NCO基团全部或者部分地

B1)任选地,与氨基官能化合物,分子量为32~400g/mol,和

B2)与异氰酸酯反应性的,优选氨基官能的、阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂

通过扩链进行反应,且在步骤B)之前、之中或之后使该预聚物分散于水中,通过与中和试剂的部分或彻底反应使任选存在的潜在的离子基团转化为离子形式。

为了实现阴离子亲水化,A4)和/或B2)中利用具有至少一个对NCO基团呈反应性的基团如氨基、羟基或硫醇基团和另外具有 $-\text{COO}^-$ 或 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{PO}_3^{2-}$ 作为阴离子基团或者它们的全部或部分质子化酸形式作为潜在的阴离子基团的亲水化试剂。

优选的阴离子聚氨酯水分散体(I)具有低度的亲水阴离子基团,优选为0.1~15毫当量/每100g固体树脂。

为了获得良好沉降稳定性,该特定聚氨酯分散体的数均颗粒尺寸优选地小于750nm且更优选地小于500nm,通过激光关联能谱法测量。

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-反应性基团如氨基、羟基或硫醇基团的比例为1.05~3.5,优选地为1.2~3.0,且更优选地为1.3~2.5。

步骤B)中氨基官能化合物的用量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40~150%,优选地在50~125%之间且更优选地在60~120%之间。

适用于组分A1)的多异氰酸酯包括本领域技术人员已知的芳族、芳脂肪族、脂肪族或环脂肪族多异氰酸酯,NCO官能度 $\geq 2$ 。

该适宜多异氰酸酯的实例为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、异构体双(4,4'-异氰酸根合环己基)-甲烷或它们的任意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、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、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 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基的2,6-二异氰酸根合己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯)。

除了前述多异氰酸酯之外,也能够按比例使用含异氰酸酯二聚体(Uretdion)、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基氧杂二嗪二酮和/或氧杂二嗪三酮结构的改性二异氰酸酯,以及每分子具有2个以上NCO基团的非改性多异氰酸酯,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。

优选地, 前述类型的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物仅具有脂肪族和/或环脂肪族连接的异氰酸酯基团且混合物平均NCO官能度为2~4、优选地为2~2.6且更优选地为2~2.4。

对于A1)特别优选地使用1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、异构体双(4,4'-异氰酸根合环己基)-甲烷以及其混合物。

A2)中使用聚合多元醇, 其数均分子量 $M_n$ 为400~8000g/mol、优选地为400~6000g/mol和更优选地为600~3000g/mol。这些优选地OH官能度为1.5~6、更优选地为1.8~3且最优选地为1.9~2.1。

该聚合多元醇为在聚氨酯漆料技术中众所周知的聚酯多元醇、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。这些可以单独地或者以彼此任意混合物形式用于A2)中。

该聚酯多元醇是由二以及任选地三-和四醇与二以及任选地三-和四-羧酸或羟基羧酸或内酯形成的众所周知的缩聚物。也能够使用用于制备聚酯的相应多羧酸酐或相应低级醇的多羧酸酯代替游离多羧酸。

适宜二醇的实例为乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚亚烷基二醇如聚乙二醇, 以及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, 新戊二醇或新戊二醇羟基新戊酸酯, 其中优选己二醇(1,6)和异构体、新戊二醇和新戊二醇羟基新戊酸酯。除了这些之外, 也能够使用多元醇如三羟甲基丙烷、甘油、赤藓糖醇、季戊四醇、三羟甲基苯或三羟基乙基异氰脲酸酯。

适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、环己烷二甲酸、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。也可以使用相应酸酐作为酸源。

当待酯化的多元醇的平均官能度大于2时, 另外也可以一并使用单羧酸, 如苯甲酸和己烷羧酸。

优选的酸为前述类型的脂肪族或芳族酸。特别优选己二酸、间苯二甲酸和任选的苯偏三酸。

可以一并使用而作为具有末端羟基的聚酯多元醇的制备中反应参与物的羟基羧酸是例如羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等。适宜内酯包括己内酯、丁内酯和同系物。优选己内酯。

A2)中同样可以使用含羟基的聚碳酸酯, 优选聚碳酸酯二醇, 数均分子量  $M_n$  为 400 ~ 8000g/mol 且优选地为 600 ~ 3000g/mol。这些可以通过碳酸衍生物如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气与多元醇、优选二醇的反应获得。

该二醇的实例为乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇和 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,3-双羟基-甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚 A 和前述类型的内酯-改性二醇。

聚碳酸酯二醇优选地含有 40% ~ 100%重量的己二醇, 优选 1,6-己二醇和/或己二醇衍生物。该己二醇衍生物是基于己二醇且除了末端 OH 基团之外还具有酯或醚基团。该衍生物可通过己二醇与过量己内酯的反应或者通过己二醇与其自身的醚化获得, 以形成二或三己二醇。

代替或者除了纯聚碳酸酯二醇之外, 也可以在 A2)中使用聚醚-聚碳酸酯二醇。含羟基的聚碳酸酯优选地具有线型结构。

A2)中同样可以使用聚醚多元醇。

适用的聚醚多元醇包括例如在聚氨酯化学中众所周知的聚丁二醇聚醚, 其可通过四氢呋喃通过阳离子开环的方式聚合获得。

适用的聚醚多元醇同样包括众所周知的氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或表氯醇在二或多官能初始分子上的加成产物。基于环氧乙烷在二或多官能初始分子上的至少一定比例加成的聚醚多元醇, 也可以用作组分 A4)(非离子亲水化试剂)。

适用的初始分子包括所有现有技术已知的化合物, 例如水、丁基二甘醇、甘油、二乙二醇、三羟甲基丙烷、丙二醇、山梨糖醇、乙二胺、三乙醇胺、1,4-丁二醇。优选的初始分子为水、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇和丁基二甘醇。

特别优选的聚氨酯分散体(I)实施方式含有作为组分 A2)的聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇多元醇的混合物, 该混合物中聚碳酸酯二醇占混合物的比例为 20% ~ 80%重量且该混合物中聚丁二醇多元醇的比例为 80% ~ 20%重量。优选地, 聚丁二醇多元醇的比例为 30% ~ 75%重量且聚碳酸酯多元醇的比例为 25% ~ 70%重量。特别优选地, 聚丁二醇多元醇的比例为 35% ~ 70%重量且聚碳酸酯多元醇的比例为 30% ~ 65%重量, 对于每种情况, 前提是聚碳酸酯和聚丁二醇多元醇的重量百分比总和为 100%, 且聚碳酸酯和聚丁二醇聚醚多元醇总和所占组分 A2)的比例为至少 50%重量、优选 60%重量且更优选至少 70%重量。

组分 A3)的化合物具有 62 ~ 400g/mol 的分子量。



A3)可以使用具有高达20个碳原子的上述分子量的多元醇,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、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氢醌二羟基乙基醚、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任意的混合物。

也适用的为上述分子量范围的酯二醇,如 $\alpha$ -羟基丁基- $\epsilon$ -羟基己酸酯、 $\omega$ -羟基己基- $\gamma$ -羟基丁酸酯、 $\beta$ -羟基乙基己二酸酯或双( $\beta$ -羟基乙基)对苯二甲酸酯。

A3)还可以使用单官能异氰酸酯反应性的含羟基化合物。该单官能化合物的实例为乙醇、正丁醇、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、三丙二醇单甲基醚、二丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单丁基醚、2-乙基乙醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇。

对于组分A3)优选的化合物为1,6-己二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和三羟甲基丙烷。

对于组分A4),阴离子或潜在的阴离子亲水化合物为具有至少一个异氰酸酯反应性基团如羟基以及至少一个官能度例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ 的所有化合物,其中 $\text{M}^+$ 例如为金属阳离子、 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NHR}_3^+$ ,其中R每次出现可以为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ 环烷基和/或 $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ 羟基烷基,该官能度在与水性介质相互作用时达到pH-值依赖性的离解平衡,且由此可以具有负性或中性电荷。适用的阴离子或潜在的阴离子亲水化合物包括单-和二羟基羧酸、单-和二羟基磺酸以及单-和二羟基磷酸和它们的盐。该阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂的实例为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基特戊酸、苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸和由2-丁烯二醇与 $\text{NaHSO}_3$ 形成的丙基化加合物,且描述于DE-A 2 446 440第5~9页式I~III。对于组分A4)优选的阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂为具有羧酸盐或羧基基团和/或磺酸盐基团的前述类型的那些。

特别优选的阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂为含有羧酸盐或羧基基团作为离子或潜在的离子基团的那些,如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸和羟基特戊酸及其盐。

对于组分A4)适用的非离子亲水化试剂包括例如聚氧亚烷基醚,其含有至少一个羟基或氨基、优选至少一个羟基。

实例为单羟基官能聚环氧烷烃聚醚醇,每分子平均含有5~70且优选7~55个环氧乙烷单元,且可以已知方式通过适宜初始分子的烷氧基化获得(例如在

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,第4版第19卷、Verlag Chemie、Weinheim 第31-38页)。

其为纯聚环氧乙烷醚或是混合聚环氧烷烃醚,含有至少30mol%且优选地至少40mol%的环氧乙烷单元,基于全部存在的环氧烷烃单体。

优选的前述类型的聚环氧乙烷醚为单官能混合聚环氧烷烃聚醚,具有40~100mol%的环氧乙烷单元和0~60mol%的环氧丙烷单元。

对于组分A4)特别优选的非离子亲水化合物包括是由环氧烷烃嵌段式加成到适宜初始物上制得的嵌段(共)聚合物的前述类型的那些。

适用于非离子亲水化试剂的初始物分子是饱和单醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、异构体戊醇、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、异构体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(oxetan)或四氢糠基醇,乙二醇单烷基醚,例如乙二醇单丁基醚,不饱和醇如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油烯醇,芳族醇如苯酚,异构体甲酚或甲氧基苯酚,芳脂肪族醇如苄醇、茴香醇或苯丙烯醇,仲单胺如二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二异丙基胺、二丁基胺、双(2-乙基己基)胺、N-甲基环己基胺和N-乙基环己基胺或二环己基胺,以及杂环仲胺如吗啉、吡咯烷、哌啶或1H-吡唑。优选的初始分子为前述类型的饱和单醇。特别优选地使用乙二醇单丁基醚或正丁醇作为初始分子。

适用于烷基化反应的环氧烷烃特别地为环氧乙烷和环氧丙烷,其可以以任意的顺序或是以混合物形式用于烷氧基化反应。

组分B1)可以使用二或多胺,如1,2-乙二胺、1,2-二氨基丙烷和1,3-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-和1,4-亚甲基二胺、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-和-1,4-亚甲基二胺、和4,4'-二氨基二环己基甲烷和/或二甲基乙二胺。也能够但是不那么优选地使用胍以及酰胍如己二酰胍。

此外,组分B1)还可以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基团的化合物。其实例为伯/仲胺,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,链烷醇胺如N-氨基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-氨基丙醇、新戊醇胺。

此外,组分B1)还可以使用单官能异氰酸酯反应性胺化合物,例如甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、辛基胺、月桂基胺、硬脂基胺、异壬基氧基丙基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、N-甲基氨基丙基胺、二乙基(甲基)氨基

丙基胺、吗啉、哌啶、或其适宜的取代衍生物，由二伯胺和单羧酸形成的酰胺-胺，二伯胺、伯/叔胺的单酮亚胺 (Monoketime)，如 N,N-二甲基氨基丙基胺。

对于组分 B1) 优选的化合物为 1,2-乙二胺、1,4-二氨基丁烷和异佛尔酮二胺。

对于组分 B2)，阴离子或潜在的阴离子亲水化合物为具有至少一个异氰酸酯反应性基团、优选氨基以及至少一个官能度如例如  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$  的所有化合物，其中  $\text{M}^+$  例如为金属阳离子、 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NHR}_3^+$ ，其中 R 每次出现可以为  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_6$  环烷基和/或  $\text{C}_2\text{-C}_4$  羟基烷基，该官能度在与含水介质相互作用时达到 pH 值依赖性的离解平衡，且由此可以具有负性或中性电荷。

适用的阴离子或潜在的阴离子亲水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磷酸和它们的盐。该阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂的实例为 N-(2-氨基乙基)- $\beta$ -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-丙二胺- $\beta$ -乙基磺酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸和 IPDA 与丙烯酸的加成产物(EP-A 0 916 647、实施例 1)。此外能够使用 WO-A 01/88006 中的环己基氨基丙烷磺酸(CAPS)作为阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂。

对于组分 B2) 优选的阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂为具有羧酸盐或羧酸基团和/或磺酸盐基团的前述类型的那些，如 N-(2-氨基乙基)- $\beta$ -丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸或 IPDA 与丙烯酸的加成产物(EP-A 0 916 647、实施例 1)的盐。

为了亲水化，也可以使用阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂和非离子亲水化试剂的混合物。

生产该特定聚氨酯分散体的优选实施方式采用下列用量的组分 A1)~A4)和 B1)~B2)，各个用量总是加起来为 100%重量：

5%~40%重量的组分 A1)，

55%~90%重量的 A2)，

0.5%~20%重量的组分 A3) 与 B1) 的总和，

0.1%~25%重量的组分 A4) 与 B2) 的总和，其中使用 0.1%~5%重量的阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂组分 A4) 和/或 B2)，基于组分 A1)~A4) 和 B1)~B2) 的总量。

生产该特定聚氨酯分散体的特别优选实施方式采用下列用量的组分 A1)~A4) 和 B1)~B2)，各个含量总是加起来为 100%重量：

5%~35%重量的组分 A1)，

60%~90%重量的 A2)，

0.5%~15%重量的组分 A3) 与 B1) 的总和,

0.1%~15%重量的组分 A4) 与 B2) 的总和, 其中使用 0.2%~4%重量的阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂组分 A4) 和/或 B2), 基于组分 A1)~A4) 和 B1)~B2) 的总量。

生产该特定聚氨酯分散体的非常特别优选实施方式采用下列用量的组分 A1)~A4) 和 B1)~B2), 各个用量总是加起来为 100%重量:

10%~30%重量的组分 A1),

65%~85%重量的 A2),

0.5%~14%重量的组分 A3) 与 B1) 的总和,

0.1%~13.5%重量的组分 A4) 与 B2) 的总和, 其中使用 0.5%~3.0%重量的阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂组分 A4) 和/或 B2), 基于组分 A1)~A4) 和 B1)~B2) 的总量。

阴离子亲水化聚氨酯分散体(I)的生产可以在均相中在一个或多个阶段中或是, 在多级反应的情形下, 部分地在分散相中进行。在由 A1)~A4) 完全或部分进行加成聚合之后, 进行分散、乳化或溶解步骤。任选地, 随后在分散相中进一步加成聚合或改性。

可以采用所有现有技术已知的方法, 实例为预聚物混合方法、丙酮方法或熔体分散方法。优选丙酮方法。

通过丙酮方法生产典型地包括: 将组分 A2)~A4) 和多异氰酸酯组分 A1) 全部或部分地预先置入以制得异氰酸酯官能聚氨酯预聚物, 且任选地用水可混溶的但异氰酸酯惰性的溶剂稀释并加热到温度范围 50~120°C。可以采用聚氨酯化学中已知的催化剂加速该异氰酸酯加成反应。

适用的溶剂包括常规脂肪族、酮-官能溶剂如丙酮、2-丁酮, 其不仅可以在生产过程的开始而且可以在随后加入, 任选地分批地。优选丙酮和 2-丁酮。

可以另外使用其它溶剂如二甲苯、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, 并全部或部分蒸馏出来, 或者在 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮的情形下全部保留在分散体中。但是优选不使用除常规脂肪族、酮-官能溶剂之外的其它溶剂。

随后, 加入任选地在反应开始时未加入的组分 A1)~A4)。

在由 A1)~A4) 生产聚氨酯预聚物时, 异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的物质的量比为 1.05~3.5, 优选地为 1.2~3.0 且更优选地为 1.3~2.5。

使组分 A1)~A4) 的反应部分或全部地, 但是优选全部地进行以形成预聚物。

这样获得含有游离异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物，本体或者在溶液中。

使潜在的阴离子基团部分或全部转化为阴离子基团的中和步骤使用碱如叔胺，例如每个烷基中具有1~12且优选1~6个碳原子且更优选2~3个碳原子的三烷基胺，或者碱金属碱如相应氢氧化物。

其实例为三甲基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、三丙基胺、N-甲基吗啉、甲基二异丙基胺、乙基二异丙基胺和二异丙基乙基胺。该烷基也可以带有例如羟基基团，例如在二烷基单链烷醇、烷基二链烷醇和三链烷醇胺的情形中。任选地，适用的中和试剂还可以使用无机碱，如氨水溶液或者氢氧化钠或氢氧化钾。

优选氨、三乙基胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二异丙基乙基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。

碱的物质用量为待中和的酸基团的物质质量的50~125mol%且优选地70~100mol%。也可以在分散步骤的同时进行中和，其中在分散用水中已经包含中和试剂。

随后，在进一步工艺步骤中，如果其不必立即使用或者仅是在某种程度上，借助于脂肪族酮如丙酮或2-丁酮使获得的预聚物溶解。

在步骤B)的扩链中，使NH<sub>2</sub>-和/或NH-官能组部分或者全部地与预聚物的仍剩余的异氰酸酯基团反应。优选地，在水中分散之前进行扩链/链终止。

扩链典型地采用具有对异氰酸酯呈反应性的基团的胺B1)进行，如甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、辛基胺、月桂基胺、硬脂基胺、异壬基氧基丙基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、N-甲基氨基丙基胺、二乙基(甲基)氨基丙基胺、吗啉、哌啶或其适宜的取代衍生物，由二伯胺和单羧酸形成的酰胺-胺(Amidamine)，二伯胺、伯/叔胺的单酮亚胺(Ketime)，如N,N-二甲基氨基丙基胺。

当使用符合定义B2)具有NH<sub>2</sub>或NH基团的阴离子或潜在的阴离子亲水化试剂进行部分或全部扩链时，优选地在分散之前进行预聚物的扩链。

胺组分B1)和B2)可以任选地在本发明的方法中以水-或溶剂-稀释的形式来使用，单独地或者以混合物，原则上能够是任意添加次序。

当水或有机溶剂用作稀释剂时，B)中使用的扩链组分的稀释剂含量优选地为70%~95%重量。

优选地在扩链之后进行分散。为此，将溶解的和扩链的聚氨酯聚合物引入分散用水中，视需要，通过充分剪切，例如强烈搅拌，或是反之将分散用水搅拌到扩链的聚氨酯聚合物溶液中。优选地将水加到溶解的扩链的聚氨酯聚合物中。

随后典型地通过蒸馏除去分散步骤之后仍存在于分散体中的溶剂。分散步骤期间已经去除也是可能的。

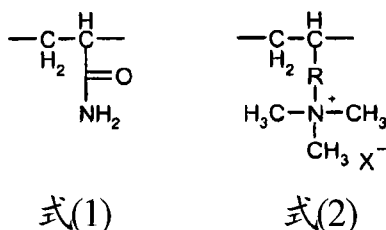
聚氨酯分散体(I)中有机溶剂的残余含量典型地小于1.0%重量且优选地小于0.5%重量, 基于全部分散体。

对于本发明必要的聚氨酯分散体(I)的pH值典型地小于9.0, 优选小于8.5, 更优选小于8.0且最优选为6.0~7.5。

聚氨酯分散体(I)的固含量优选地为40%~70%, 更优选地为50%~65%且最特别优选地为55%~65%, 且特别地为60%~65%重量。

该组合物中促凝剂(II)可以是含有至少2个阳离子基团的所有有机化合物, 优选现有技术中所有已知的阳离子絮凝-和沉淀试剂, 如聚[丙烯酸2-(N,N,N-三甲基氨基)乙酯]、聚乙撑亚胺、聚[N-(二甲基氨基甲基)丙烯酰胺]、取代的丙烯酰胺、取代的甲基丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶或4-乙烯基吡啶的盐的阳离子均聚物或共聚物。

优选的阳离子促凝剂(II)为包含通式(2)的且更优选通式(1)和(2)的结构单元的丙烯酰胺共聚物



其中,

R为C=O、-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-或-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, 和

X为卤化物离子, 优选氯化物。

该促凝剂(II)优选地数均分子量为500 000~50 000 000g/mol。

该促凝剂(II), 基于丙烯酰胺(Acrylonid)共聚物, 例如以商品名 Praestol<sup>®</sup>(Degussa Stockhausen、Krefeld、德国)购得作为絮凝剂用于活性污泥。优选的Praestol<sup>®</sup>型促凝剂为Praestol<sup>®</sup> K111L、K122L、K133L、BC 270L、K 144L、K 166L、BC 55L、185K、187K、190K、K222L、K232L、K233L、K234L、K255L、K332L、K 333L、K 334L、E 125、E 150 及其混合物。Praestol<sup>®</sup> 185K、187K 和 190K 及其混合物是非常特别优选的促凝剂。

该促凝剂中单体、特别是丙烯酸酯和丙烯酰胺单体的残余含量, 优选地小于

1%重量，更优选小于0.5%重量且最优选小于0.025%重量。

该促凝剂可以以固体形式或者作为水溶液或分散体来使用。优选使用水分散体或溶液。

除了聚氨酯分散体(I)和促凝剂(II)之外，也可以一起使用助剂和添加剂材料(III)。

该助剂和添加剂材料(III)的实例为泡沫助剂如泡沫形成剂和泡沫稳定剂，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/或流动控制剂。

优选地，包括泡沫助剂如泡沫形成剂和泡沫稳定剂作为助剂和添加剂材料(III)。适用的泡沫助剂包括可商购获得的化合物如脂肪酸酰胺、磺基琥珀酰胺、烃基磺酸盐或烃基硫酸盐或脂肪酸盐，此时亲脂性基团优选含有12~24个碳原子，以及通过较长链单醇(烷基中4~22个碳原子)与单、二或多糖的反应以本领域技术人员已知方法获得的烷基聚糖苷(例如，参见Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 第24卷, 第29页)。

优选的泡沫助剂为磺基琥珀酰胺，烃基中具有12~22个碳原子的烷基磺酸盐或烷基硫酸盐，烃基中具有14~24个碳原子的烷基苯磺酸盐或烷基苯硫酸盐，或者烃基中具有12~24个碳原子的脂肪酸酰胺和/或脂肪酸盐。

该脂肪酸酰胺优选地基于单-或二-(C<sub>2,3</sub>-链烷醇)胺。该脂肪酸盐可以为例如碱金属盐、胺盐或未取代的铵盐。

该脂肪酸衍生物典型地基于脂肪酸如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、蓖麻油酸、山萮酸或花生酸，可可脂肪酸，牛油酸，大豆脂肪酸和它们的氢化产物。

特别优选的泡沫助剂为磺基琥珀酰胺和硬脂酸铵的混合物，这些优选地含有20%~60%重量且更优选30%~50%重量的硬脂酸铵和优选地80%~40%重量且更优选地70%~50%重量的磺基琥珀酰胺。

可以使用可商购获得的增稠剂，如糊精、淀粉或纤维素的衍生物，例如纤维素醚或羟乙基纤维素，基于聚丙烯酸、聚乙烯基吡咯烷酮、聚(甲基)丙烯酰化合物或聚氨酯的完全有机合成增稠剂(联合增稠剂)，以及无机增稠剂，如膨润土或硅石。

原则上，但是并非优选地，本发明必要的组合物也可以含有交联剂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，实例为酚-甲醛树脂，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，氨基树脂或苯胺树脂。

本发明必要的组合物典型地含有，基于干燥物质，80~99.5重量份的分散体

(I)、0.5~5重量份的阳离子促凝剂(II)、0~10重量份的泡沫助剂、0~10重量份的交联剂和0~10重量份的增稠剂。

优选地,本发明必要的组合物含有,基于干燥物质,85~97重量份的分散体(I)、0.75~4重量份的阳离子促凝剂(II)、0.5~6重量份的泡沫助剂、0~5重量份的交联剂和0~5重量份的增稠剂。

更优选地,本发明必要的组合物典型地含有,基于干燥物质,89~97重量份的分散体(I)、0.75~3重量份的阳离子促凝剂(II)、0.5~5重量份的泡沫助剂、0~4重量份的交联剂和0~4重量份的增稠剂。

除了组分(I)、(II)和任选的(III)之外,本发明必要的组合物中也可以使用其它含水粘合剂。该含水粘合剂可以是例如由聚酯、聚丙烯酸酯、聚环氧烷烃或其它聚氨酯聚合物构成的。类似地,与辐射可固化粘合剂例如如EP-A-0 753 531中所述的组合也是可能的。另外能够采用其它阴离子或非离子分散体,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分散体。

本发明方法中的发泡可以通过在高转速下振摇机械搅拌该组合物或者通过使推进气体(Treibgas)减压来实现。

可以使用任意的机械搅拌、混合和分散技术来进行机械发泡。通常引入空气,但是氮气和它的气体也可以用于该目的。

由此获得的泡沫,在发泡的时候或者其之后立即,施用到衬底上或者成型并干燥。

例如,可以通过倾倒或刮涂施用,但是其它本身已知的技术也是可能的。原则上也能够采用具有中间插入干燥步骤的多层施用。

在20°C已经观察对于该泡沫来说令人满意的干燥速率,使得在受伤的人或动物组织上的干燥不存在问题。但是,高于30°C的温度优选用于泡沫的更快速干燥和固定。但是,干燥温度不应超过200°C、优选不应超过150°C且更优选不应超过130°C,因为否则尤其可能发生不期望的泡沫发黄。以两个或多个步骤干燥也是可能的。

通常采用常规加热和干燥设备来进行干燥,如(循环空气)干燥箱、热气或IR辐射器。通过将经涂覆的衬底经过经加热的表面例如辊进行干燥也是可能的。

施用和干燥均可以不连续地或者连续地进行,但是优选完全连续的工艺。

适用的衬底特别地包括在用于覆盖受伤位置之前有利于简单地剥离创伤敷料的纸或膜。人或动物组织如皮肤同样可以作为衬底,使得能够通过原位制得的创伤敷料直接包裹受伤位置。



本发明进一步提供了可通过本发明的方法获得的创伤敷料。

干燥之前,该聚氨酯泡沫的泡沫密度典型地为 50~800g/L,优选地为 100~500 g/L 且更优选地为 100~250 g/L(基于 1L 泡沫体积的全部使用材料的质量[g])。

干燥之后,该聚氨酯泡沫具有微孔,至少部分开孔结构,包含互联的单元格(Zell)。干燥泡沫的密度典型地低于 0.4g/cm<sup>3</sup>,优选地低于 0.35g/cm<sup>3</sup>,更优选地为 0.01~0.3g/cm<sup>3</sup> 且最特别优选地为 0.1~0.3g/cm<sup>3</sup>。

该聚氨酯泡沫的生理盐水吸收率典型地为 100~1500%,优选地为 300~1500%,且更优选地为 300~800%(吸收的液体的质量,基于干燥泡沫的质量,根据 DIN EN 13726-1,第 3.2 部分测定)。水蒸汽透过性典型地为 2000~8000 g/24 h\*m<sup>2</sup>,且优选地为 3000~8000 g/24 h\*m<sup>2</sup>,更优选地为 3000~5000 g/24 h\*m<sup>2</sup>(根据 DIN EN 13726-2,第 3.2 部分测定)。

该聚氨酯泡沫显示良好机械强度和高弹性。典型地,最大应力大于 0.2N/mm<sup>2</sup> 且最大伸长率大于 250%。优选地,最大应力大于 0.4N/mm<sup>2</sup> 且伸长率大于 350%(依据 DIN 53504 测量)。

干燥之后,该聚氨酯泡沫的厚度典型地为 0.1mm~50mm,优选地为 0.5mm~20mm,更优选地为 1~10mm 且最特别优选地为 1~5mm。

此外,该聚氨酯泡沫可以粘结、层压或者涂覆其它材料,例如基于水凝胶、(半-)可渗透膜、涂层、水胶体或其它泡沫的材料。

如果合适,本发明的方法中可以包括消毒步骤。原则上可通过本发明的方法获得的创伤敷料同样能够在它们生产之后消毒。采用本领域技术人员已知的消毒工艺,其中通过热处理适宜的化学品如环氧乙烷或者采用例如  $\gamma$  射线的辐射进行消毒。

同样能够添加、结合或涂覆抗微生物或抗生物活性组分,例如其具有对创伤愈合的积极作用和避免病菌负荷。

由于本发明方法和可由此获得的创伤敷料的宽广实用性,原则上能够在创伤敷料的工业生产中使用所述方法。但是同样也能够使用其生产例如喷涂的膏剂,此时通过将该组合物直接施用到伤口上并同时发泡和随后干燥来形成该创伤敷料。

对于创伤敷料的工业生产,将聚氨酯分散体(I)与前述类型的泡沫助剂混合并随后通过引入气体如空气机械发泡和最后通过加入促凝剂(II)使其凝结,由此获得可进一步加工的、凝结的泡沫。将该泡沫施用到衬底上并使其干燥。由于更高产率,典型地在范围为 30~200°C、优选地为 50~150°C 且更优选地为 60~130°C 的

提高温度下进行干燥。优选在 40 ~ 80°C 的温度下开始并在 80 ~ 140°C 的提高温度下随后进一步干燥的至少两级干燥。通常采用本身已知的加热和干燥设备进行干燥, 例如(循环空气)干燥箱。施用和干燥均可以不连续地或者连续地进行, 但是优选完全连续的工艺。

本发明必要的组合物用于生产喷涂的膏剂时, 彼此分开提供聚氨酯分散体(I)和促凝剂(II)(其各自可以任选地含有泡沫助剂), 并在施用到待覆盖的组织之前或之中立即彼此混合。此时通过存在于至少一种组分(I)和(II)中的推进气体的同时减压实现发泡。为了使形成的泡沫固化, 随后使其干燥, 对此 20 ~ 40°C 温度足矣。然而, 使用额外的热源如吹风机或 IR 红光灯时, 强制热干燥到高达最高 80°C 也是可能的。

使用的推进剂 (Treibmittel) 是聚氨酯化学中众所周知的。例如, 正丁烷、异丁烷和丙烷以及这些烃的混合物是适用的, 例如二甲基醚同样适用。优选使用正丁烷、异丁烷和丙烷的混合物, 由此形成期望的、细孔泡沫。推进剂或推进剂混合物的典型用量为 1% ~ 50% 重量、优选地 5% ~ 40% 重量和更优选地 5% ~ 20% 重量, 所用聚氨酯分散体(I)、促凝剂(II)、推进剂(混合物)以及任选使用的助剂和添加剂材料(III)的总和为 100% 重量。喷涂膏剂优选地提供在喷涂罐中, 使聚氨酯分散体(I)和阳离子促凝剂(II)彼此分开地存在并且直到施用之前才彼此立即混合。任一或二种组分中可以包含推进剂。如果合适, 任一或二者组分可以额外地含有助剂和添加剂材料(III), 优选泡沫助剂。除喷涂之外, 该组合物的倾倒也是可能的。

## 实施例

除非相反地指出, 所有百分比均以重量计。

依据 DIN-EN ISO 3251 测量固含量。

除非相反地清楚提到, NCO 含量均是依据 DIN-EN ISO 11909 以体积计测量的。

所用物质和缩写:

二氨基磺酸盐	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45%, 在水中)
Desmophen <sup>®</sup> C2200:	聚碳酸酯多元醇, OH 值 56mg KOH/g, 数均分子量 2000g/mol(Bayer Material Science AG, Leverkusen, 德国)
PolyTHF <sup>®</sup> 2000:	聚丁二醇多元醇, OH 值 56mg KOH/g, 数均分子量

	2000g/mol(BASF AG, Ludwigshafen, 德国)
PolyTHF <sup>®</sup> 1000:	聚丁二醇多元醇, OH 值 112mg KOH/g, 数均分子量 1000g/mol(BASF AG, Ludwigshafen, 德国)
聚醚 LB 25:	基于环氧乙烷/环氧丙烷的单官能聚醚, 数均分子量 2250g/mol, OH 值 25mg KOH/g(Bayer Material Science AG, Leverkusen, 德国)
Stokal <sup>®</sup> STA:	基于硬脂酸铵的泡沫助剂, 活性物质含量: 30%(Bozzetto GmbH, Krefeld, 德国)
Stokal <sup>®</sup> SR:	基于琥珀酰胺酸盐的泡沫助剂, 活性物质含量: 34%(Bozzetto GmbH, Krefeld, 德国)
Simulsol <sup>®</sup> SL 26:	基于十二烷醇的烷基聚糖苷, 在水中约 52%浓度, Seppic GmbH, Köln, 德国
Praestol <sup>®</sup> 185 K:	含有式(1)和(2)结构的阳离子絮凝助剂, 固含量 25%(Degussa AG, 德国)

采用激光关联能谱法(设备: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited)进行聚氨酯分散体(I)的平均颗粒尺寸(给出数均值)的测量。

#### 实施例 1: 聚氨酯分散体 1

将 987.0g PolyTHF<sup>®</sup> 2000、375.4 g PolyTHF<sup>®</sup> 1000、761.3 g Desmophen<sup>®</sup> C2200 和 44.3 g 聚醚 LB 25 在标准搅拌设备中加热到 70°C。随后, 将 237.0g 六亚甲基二异氰酸酯和 313.2g 异佛尔酮二异氰酸酯的混合物在 70°C 下在 5 分钟内加入并使该混合物在 120°C 下搅拌直到达到理论 NCO 值或者稍微低于理论 NCO 值。将制得的预聚物用 4830g 丙酮溶解并且, 在该过程中, 冷却到 50°C 且随后将由 25.1g 乙二胺、116.5g 异佛尔酮二胺、61.7g 二氨基磺酸盐和 1030g 水组成的溶液在 10 分钟计量加入。随后继续搅拌该混合物 10 分钟。随后, 通过加入 1250g 水进行分散。随后通过减压下蒸馏除去溶剂。

获得的白色分散体具有如下性能:

固含量:	61%
颗粒尺寸(LKS):	312nm
粘度(粘度计, 23°C):	241mPas
pH(23°C):	6.02

### 实施例 2: 聚氨酯分散体 2

将 223.7g PolyTHF<sup>®</sup> 2000、85.1g PolyTHF<sup>®</sup> 1000、172.6g Desmophen<sup>®</sup> C2200 和 10.0g 聚醚 LB 25 在标准搅拌设备中加热到 70°C。随后, 将 53.7g 六亚甲基二异氰酸酯和 71.0g 异佛尔酮二异氰酸酯的混合物在 70°C 下在 5 分钟内加入并使该混合物在 120°C 下搅拌直到达到理论 NCO 值或者稍微低于理论 NCO 值。将制得的预聚物用 1005g 丙酮溶解并且, 在该过程中, 冷却到 50°C 且随后将由 5.70g 乙二胺、26.4g 异佛尔酮二胺、9.18g 二氨基磺酸盐和 249.2g 水组成的溶液在 10 分钟内计量加入。随后继续搅拌该混合物 10 分钟。随后, 通过加入 216g 水进行分散。随后通过减压下蒸馏除去溶剂。

获得的白色分散体具有如下性能:

固含量:	63%
颗粒尺寸(LKS):	495nm
粘度(粘度计, 23°C):	133mPas
pH(23°C):	6.92

### 实施例 3: 聚氨酯分散体 3

将 987.0g PolyTHF<sup>®</sup> 2000、375.4 g PolyTHF<sup>®</sup> 1000、761.3 g Desmophen<sup>®</sup> C2200 和 44.3 g 聚醚 LB 25 在标准搅拌设备中加热到 70°C。随后, 将 237.0g 六亚甲基二异氰酸酯和 313.2g 异佛尔酮二异氰酸酯的混合物在 70°C 下在 5 分钟内加入并使该混合物在 120°C 下搅拌直到达到理论 NCO 值或者稍微低于理论 NCO 值。将制得的预聚物用 4830g 丙酮溶解并且, 在该过程中, 冷却到 50°C 且随后将由 36.9g 1,4-二氨基丁烷、116.5g 异佛尔酮二胺、61.7g 二氨基磺酸盐和 1076g 水的溶液在 10 分钟内计量加入。随后继续搅拌该混合物 10 分钟。随后, 通过加入 1210g 水进行分散。随后通过减压下蒸馏除去溶剂。

获得的白色分散体具有如下性能:

固含量:	59%
颗粒尺寸(LKS):	350nm
粘度(粘度计, 23°C):	126mPas
pH(23°C):	7.07

### 实施例 4: 聚氨酯分散体 4

将 201.3g PolyTHF<sup>®</sup> 2000、76.6g PolyTHF<sup>®</sup> 1000、155.3 g Desmophen<sup>®</sup> C2200、

2.50g 1,4-丁二醇和 10.0g 聚醚 LB 25 在标准搅拌设备中加热到 70°C。随后,将 53.7g 六亚甲基二异氰酸酯和 71.0g 异佛尔酮二异氰酸酯的混合物在 70°C 下在 5 分钟内加入并使该混合物在 120°C 下搅拌直到达到理论 NCO 值或者稍微低于理论 NCO 值。将制得的预聚物用 1010g 丙酮溶解并且,在该过程中,冷却到 50°C 且随后将由 5.70g 乙二胺、26.4g 异佛尔酮二胺、14.0g 二氨基磺酸盐和 250g 水组成的溶液在 10 分钟内计量加入。随后继续搅拌该混合物 10 分钟。随后,通过加入 243g 水进行分散。随后通过减压下蒸馏除去溶剂。

获得的白色分散体具有如下性能:

固含量:	62%
颗粒尺寸(LKS):	566nm
粘度(粘度计, 23°C):	57mPas
pH(23°C):	6.64

#### 实施例 5: 聚氨酯分散体 5

将 201.3g PolyTHF<sup>®</sup> 2000、76.6g PolyTHF<sup>®</sup> 1000、155.3 g Desmophen<sup>®</sup> C2200、2.50g 三羟甲基丙烷和 10.0g 聚醚 LB 25 在标准搅拌设备中加热到 70°C。随后,将 53.7g 六亚甲基二异氰酸酯和 71.0g 异佛尔酮二异氰酸酯的混合物在 70°C 下在 5 分钟内加入并使该混合物在 120°C 下搅拌直到达到理论 NCO 值或者稍微低于理论 NCO 值。将制得的预聚物用 1010g 丙酮溶解并且,在该过程中,冷却到 50°C 且随后将由 5.70g 乙二胺、26.4g 异佛尔酮二胺、14.0g 二氨基磺酸盐和 250g 水组成的溶液在 10 分钟内计量加入。随后继续搅拌该混合物 10 分钟。随后,通过加入 293g 水进行分散。随后通过减压下蒸馏除去溶剂。

获得的白色分散体具有如下性能:

固含量:	56%
颗粒尺寸(LKS):	440nm
粘度(粘度计, 23°C):	84mPas
pH(23°C):	6.91

#### 实施例 6: 聚氨酯分散体 6

将 1072g PolyTHF<sup>®</sup> 2000、407.6 g PolyTHF<sup>®</sup> 1000、827 g Desmophen<sup>®</sup> C2200 和 48.1 g 聚醚 LB 25 在标准搅拌设备中加热到 70°C。随后,将 257.4g 六亚甲基二异氰酸酯和 340g 异佛尔酮二异氰酸酯的混合物在 70°C 下在 5 分钟内加入并使该混

合物在 120°C 下搅拌直到达到理论 NCO 值或者稍微低于理论 NCO 值。将制得的预聚物用 4820g 丙酮溶解并且, 在该过程中, 冷却到 50°C 且随后将由 27.3g 乙二胺、126.5g 异佛尔酮二胺、67.0g 二氨基磺酸盐和 1090g 水组成的溶液在 10 分钟内计量加入。随后继续搅拌该混合物 10 分钟。随后, 通过加入 1180g 水进行分散。随后通过减压下蒸馏除去溶剂。

获得的白色分散体具有如下性能:

固含量:	60%
颗粒尺寸(LKS):	312nm
粘度(粘度计, 23°C):	286mPas
pH(23°C):	7.15

实施例 7~12: 由实施例 1~6 的聚氨酯分散体制得的泡沫

将表 1 数量的如实施例 1~6 中所述制得的聚氨酯分散体与表 1 中所示的泡沫助剂混合并通过可商购获得的手工搅拌器(弯曲金属丝制成的搅拌器)的方式发泡为 1L 泡沫体积。继续搅拌的同时, 最后通过加入 Praestol® 185 K 使获得的泡沫凝结, 凝结留下的泡沫体积不变化(粘度稍微增加)。随后, 通过设定到表 1 中所示间隙高度的拉膜机(刮刀)的方式将该泡沫下拉到涂覆硅酮的纸上。表 1 类似地描述了所示制得的泡沫的干燥条件。毫无例外地获得了具有良好机械性能和细孔结构的纯白色泡沫。

表 1

泡沫 序号	用量 [g]				SH <sup>1)</sup> [mm]	固化
	聚氨酯分 散体(实施 例)	Stokal <sup>®</sup> STA	Stokal <sup>®</sup> SR	Praestol <sup>®</sup> 185 k		
1a	235.0 (1)	4.2	5.6	5.0	2	2 h / 37°C
1b	235.0 (1)	4.2	5.6	5.0	4	18 h / 37°C
1c	235.0 (2)	4.2	5.6	5.0	6	18 h / 37°C
1d	235.0 (2)	4.2	5.6	5.0	4	18 h / 37°C, 30 min / 120°C
1e	235.0 (2)	4.2	5.6	5.0	6	18 h / 37°C, 30 min / 120°C
2	235.0 (2)	4.2	5.6	5.0	4	2 h / 37°C, 30 min / 120°C

3	235.0 (3)	4.2	5.6	5.0	4	18 h / 37°C
4	235.0 (4)	4.2	5.6	5.0	4	2 h / 37°C, 30 min / 120°C
5	235.0 (5)	4.2	5.6	5.0	4	2 h / 37°C, 30 min / 120°C
6	235.0 (6)	4.2	5.6	5.0	4	2 h / 37°C, 30 min / 120°C

## 1)刮刀间隙高度

如表2中可以看到的那样,所有泡沫显示出极快的水吸收、生理盐水的高吸收率(“自由膨胀吸收率”)、极高的水蒸汽透过性(MVTR)以及良好机械强度,特别是在潮湿保存之后。

表2

泡沫序号	吸收速率 <sup>1)</sup> [s]	自由吸收率 <sup>2)</sup> [g/100 cm <sup>2</sup> ]	MVTR <sup>3)</sup> [g/m <sup>2</sup> *24 h]
1a	未测量	13.4	6500
1b	未测量	23.6	6300
1c	未测量	33.0	5100
1d	9	20.1	4400
1e	9	29.6	4200
2	7	21.4	4100
3	7	23.4	3700
4	18	20.2	4100
5	11	25.8	4300
6	17	22.1	4400

<sup>1)</sup>一滴蒸馏水完全渗入到泡沫中的时间(在面向纸的那侧上测试); <sup>2)</sup>依据 DIN EN 13726-1 第 3.2 部分 (9 试样替换为 5 个)测量生理盐水吸收率; <sup>3)</sup>依据 DIN EN 13726-2, 第 3.2 部分测量水蒸汽透过性。

## 实施例 13

将 54g 依据实施例 2 制得的聚氨酯分散体与 1.37g Simulsol<sup>®</sup> SL 26 混合。将该混合物引入到适宜的 2-组分气溶胶罐的一个室中; 另一室填充 1.69g Praestol<sup>®</sup> 185 K。最后将该组分与 6g 异丁烷/丙烷/正丁烷的推进剂混合物混合。喷射(约 1cm 湿膜厚度)并在环境条件下干燥获得纯白色的、细孔泡沫。