



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201026762 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：098128601

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08J9/38 (2006.01)

C08G18/10 (2006.01)

A61L15/26 (2006.01)

A61L15/42 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/27 歐洲專利局 08163112.9

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

(72)發明人：史伯格 詹恩 SCHOENBERGER, JAN (DE)；喬登 曼佛德 JORDAN, MANFRED (DE)；薩波 密歇爾 SABO, MICHAL (SK)；梅爾 伯得 MAYER, BERND (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

製造成型的聚胺基甲酸酯發泡傷口敷料之方法

PROCESS FOR PRODUCING SHAPED POLYURETHANE FOAM WOUND DRESSINGS

(57)摘要

本發明有關一種製造成型物件之方法，其中使發泡層熱成型，該發泡層包含藉由使包含水性陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液(I)之組成物發泡與乾燥而獲得之聚胺基甲酸酯發泡體，其中熱成型在溫度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 及壓力 ≥ 50 巴至 ≤ 150 巴下發生，且其中此外於熱成型期間發泡體被壓縮為其原始體積的 $\geq 25\%$ 至 $\leq 100\%$ 。發泡體可使用環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物穩定化。本發明進一步有關以此方式獲得之成型物件，及有關其用途，較好作為傷口敷料。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201026762 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：098128601

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08J9/38 (2006.01)

C08G18/10 (2006.01)

A61L15/26 (2006.01)

A61L15/42 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/27 歐洲專利局 08163112.9

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

(72)發明人：史伯格 詹恩 SCHOENBERGER, JAN (DE)；喬登 曼佛德 JORDAN, MANFRED (DE)；薩波 密歇爾 SABO, MICHAL (SK)；梅爾 伯得 MAYER, BERND (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

製造成型的聚胺基甲酸酯發泡傷口敷料之方法

PROCESS FOR PRODUCING SHAPED POLYURETHANE FOAM WOUND DRESSINGS

(57)摘要

本發明有關一種製造成型物件之方法，其中使發泡層熱成型，該發泡層包含藉由使包含水性陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液(I)之組成物發泡與乾燥而獲得之聚胺基甲酸酯發泡體，其中熱成型在溫度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 及壓力 ≥ 50 巴至 ≤ 150 巴下發生，且其中此外於熱成型期間發泡體被壓縮為其原始體積的 $\geq 25\%$ 至 $\leq 100\%$ 。發泡體可使用環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物穩定化。本發明進一步有關以此方式獲得之成型物件，及有關其用途，較好作為傷口敷料。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種製造成型物件之方法，其中使發泡層熱成型，該發泡層包含聚胺基甲酸酯發泡體，其係使包含水性陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液之組成物發泡與乾燥而獲得。其進一步有關由此方法製造之成型物件，及有關其較好作為傷口敷料之用途。

【先前技術】

在管理傷口中有可能使用具發泡層之傷口敷料平放於傷口上。此已證明為有利者，因為透過發泡體對於吸收從傷口出現之濕氣的能力可於傷口中達到促進癒合之趨勢。傷口敷料通常呈平面形式。從而有可能覆蓋身體上多數傷口。然而，對位於關節之傷口而言，此不再容易。若例如意欲使以上臂為基礎之前臂不動且然後將傷口覆蓋過肘關節，此需要具有大約半球狀外形之敷料。該三維外形之傷口敷料可藉由將液體發泡體傾倒入鑄模且然後乾燥或固化而製造。然而，此技術上不適宜，因為其難以達到高週期時間及如此低成本。在發泡體之熱成型中，有可能依靠適宜輥材料作為起始材料且然後在擠壓工具中從那製造想要外形。然而，在發泡體情況下，必須記住發泡體可於熱成型條件下改變其決定適合作為傷口敷料之性質。例如，可破壞發泡體之格結構（cell structure），可損失覆蓋關節之必要彈性，可密封發泡體之表面，或可於發泡體中形成多餘的熱分解產物。

WO 2007/115696 A1（其整體作成參考）揭示傷口處理

用的聚胺基甲酸酯發泡體之製造方法，其中將包括聚胺基甲酸酯分散液及特定凝聚劑之組成物發泡及乾燥。聚胺基甲酸酯分散液可例如藉由從下列製備異氰酸酯官能的預聚物而獲得：有機聚異氰酸酯及具有數量平均分子量 400g/mol 至 8000g/mol 及 OH 官能度 1.5 至 6 之聚合多元醇，與若適當具有分子量 62g/mol 至 399g/mol 之羥基官能的化合物，及若適當異氰酸酯反應性陰離子或潛在陰離子，及若適當非離子親水化劑。然後使預聚物之游離 NCO 基與若適當具有分子量 32g/mol 至 400g/mol 之胺基官能的化合物及與胺基官能的陰離子或潛在陰離子親水化劑以鏈伸長全部地或部分地反應。預聚物係於鏈伸長步驟之前、期間或之後分散於水中。若適當存在之潛在離子基係藉由與中和劑之部分或完全反應而轉換成離子形式。

GB 2 357 286 A 揭示用作或用於傷口敷料的成型聚胺基甲酸酯發泡體物件之製造方法。方法包含步驟：對鞋楦 (last) 提供想要的三維外形；於鞋楦上塗敷水性層；於鞋楦上塗敷一層異氰酸酯終端的預聚物，於鞋楦上使預聚物與水性層反應以於鞋楦上形成聚胺基甲酸酯發泡層；以及自鞋楦剝除聚胺基甲酸酯發泡層。鞋楦較好為手工成型，物件為燒傷手套 (burn glove)。同樣地提供根據發明方法可獲得之成型聚胺基甲酸酯發泡物件。聚胺基甲酸酯層典型地為 0.5 至 10mm 厚且具有密度 0.28g/cm^3 及於斷裂伸長至少 150%。因此，此方法中，聚胺基甲酸酯預聚物之發泡及設定係於適合成型鞋楦上原位進行。從製造觀點而言，然而，缺點

為化學反應亦發生於製造物件之最後步驟中，花費時間，需要適合器械，及需要對於化學反應必要之安全措施。

WO 2001/00115 A2 揭示在升溫下於預先設置時間壓碎聚胺基甲酸酯發泡體所製造之成型聚胺基甲酸酯物件。發現藉由使聚胺基甲酸酯發泡體壓碎成想要的外形（例如用於鼻子手術期間導入傷口管道），繼之以加熱聚胺基甲酸酯發泡體至升溫達相對短時間。胺基甲酸酯發泡體於冷卻時實質上保留其壓碎的外形但仍保留實質上柔軟及可彎。發泡體較好為親水性及可撓性。針對方法揭示聚酯-及/或聚醚-聚胺基甲酸酯。揭示於其中之發泡體係圓筒壓縮。不知道發泡體於壓縮時如何表現成其他外形，換言之，小半徑曲率是否正確地重現例如於複雜形態。進一步未知僅一般敘述的發泡體類型之性質如何由熱壓縮改變。

因此持續需要一種替換三維成型傷口敷料，其具與傷口接觸的發泡層。再者，有需要一種該傷口敷料之製造方法，其中至少部分地保留發泡體結構。

【發明內容】

本發明因此提出一種製造成型物件之方法，其中使發泡層熱成型，該發泡層包含藉由使包含水性陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液（I）之組成物發泡與乾燥而獲得之聚胺基甲酸酯發泡體，其中熱成型在溫度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 及壓力 ≥ 50 巴至 ≤ 150 巴下發生，且其中此外於熱成型期間發泡體被壓縮為其原始體積的 $\geq 25\%$ 至 $\leq 100\%$ 。

欲瞭解成型物件關於本發明方面為非完全平面之物

件。因此，除了若適當仍存在之平坦區域以外，成型物件亦可具有凸面或凹面區域。其實例為半球狀壓痕於不同樣的平面物件中。該成型物件亦可具有另外曲線區域，亦即例如具有 U 形曲線。具凸面、凹面、曲線、扭轉及/或省略區域的組合之複合形式亦同樣地可推知。

針對發泡層意欲包含可從經發泡的聚胺基甲酸酯分散液獲得之發泡體。此發泡層被置放於欲覆蓋之傷口上。此發泡體有利地具有微孔性至少部分地開放格(open-cell)結構，其具相通的格。

聚胺基甲酸酯分散液(I)包含具游離異氰酸酯基之聚胺基甲酸酯，該游離異氰酸酯基至少部分已與陰離子或潛在陰離子親水化劑反應。該親水化劑為化合物具有與異氰酸酯基反應的官能基(例如胺基、羥基或硫醇基)，及另外酸性基或酸陰離子基(例如羧酸鹽、磺酸鹽或膦酸鹽基)。

發泡層已乾燥後，其可有利地被提供作為平滾貨物。根據本發明，經乾燥的發泡層係在溫度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 及壓力 ≥ 50 巴至 ≤ 150 巴下熱成型。溫度亦可呈範圍 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 190^{\circ}\text{C}$ 或 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 170^{\circ}\text{C}$ 。壓力亦可呈範圍 ≥ 70 巴至 ≤ 120 巴或 ≥ 90 巴至 ≤ 110 巴。

進一步提供發泡體於熱成型期間被壓縮為其原始體積的 $\geq 25\%$ 至 $\leq 100\%$ 。儘管有更大壓縮，亦即小於原始體積的 25%，發泡體之格開始封閉且緊密膜可形成於表面上。然而，此非所欲者。壓縮水平亦可呈範圍為原始體積的 $\geq 30\%$ 至 $\leq 90\%$ 或 $\geq 35\%$ 至 $\leq 85\%$ 。發泡體可於熱成型後保持其壓

縮體積，否則再次些微擴張。

熱成型可於適合工具中進行，例如以壓模(dies)及衝孔(punches)壓縮。然而，於簡單情況中，發泡層亦可於研光(calender)工具中提供曲率。較好使用不沾黏塗布的工具，有可能使用例如藉由噴灑於聚矽氧油上之暫時不沾黏塗料，及對應的永久塗料（例如特夫綸（Teflon）或二氧化矽塗料）兩者，在特夫綸塗料情況下較好為抗靜電特夫綸塗料。

壓縮程度可藉由例如於壓模與衝孔間或於研光輥間提供適當距離而在熱成型工具中容易地調整。

已發現以根據本發明使用之聚胺基甲酸酯發泡體，熱成型可能保留或至少部分保留此等發泡體可用性之性質特徵，例如格結構（cell structure）、發泡體密度、水攝入能力及彈性。因此，有可能獲得三維成型醫療物件，其可更好適合於欲被覆蓋之身體上傷口部位。

在本發明方法之具體實例中，發泡層之熱成型係進行達週期 ≥ 45 秒至 ≤ 90 秒。熱成型週期亦可呈範圍 ≥ 50 秒至 ≤ 85 秒或 ≥ 60 秒至 ≤ 80 秒。此通常意指發泡層藉由壓力及熱作用而熱成型之時間。經熱成型的發泡物件可用根據本發明製造循環時間根據本發明亦呈更大規模製造。

在本發明方法之進一步具體實例中，獲得發泡層的聚胺基甲酸酯發泡體之組成物進一步包含選自包含下列組群之添加劑：脂肪酸醯胺、磺基琥珀醯胺(sulphosuccinamides)、烴磺酸酯、烴硫酸酯、脂肪酸鹽、烷基聚糖苷及/或環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物。

此類型之添加劑可作為發泡成型劑及/或發泡穩定劑。脂肪酸鹽胺、磺基琥珀鹽胺、煙磺酸酯、煙硫酸酯或脂肪酸鹽中之親脂性基較好包括 ≥ 12 至 ≤ 24 個碳原子。適合烷基聚糖苷係例如藉由將長鏈單醇(≥ 4 至 ≤ 22 個碳原子於烷基)與單-、二-或多糖反應可獲得。亦適合者為具有 ≥ 14 至 ≤ 24 個碳原子於煙基之烷基苯磺酸酯或烷基苯硫酸酯。

脂肪酸鹽胺較好為以單-或二- $(C_2/C_3\text{-烷基醇})$ 胺為主者。脂肪酸鹽可為例如鹼金屬鹽、胺鹽或未經取代的銨鹽。

該脂肪酸衍生物係典型地以例如月桂酸、肉豆蔻酸、軟脂酸、油酸、硬脂酸、蓖麻油酸、蘿酸或花生酸之脂肪酸，椰子脂肪酸，獸脂肪酸，大豆脂肪酸及其氫化產物為主。

可舉例說明使用之發泡穩定劑為磺基琥珀鹽胺與硬脂酸銨之混合物，此等包括較好為 ≥ 20 重量%至 ≤ 60 重量%（特別好為 ≥ 30 重量%至 ≤ 50 重量%）硬脂酸銨與較好為 ≥ 40 重量%至 ≤ 80 重量%（特別好為 ≥ 50 重量%至 ≤ 70 重量%）磺基琥珀鹽胺。

可舉例說明使用之進一步發泡穩定劑為脂肪醇聚糖苷與硬脂酸銨之混合物，此等包括較好為 ≥ 20 重量%至 ≤ 60 重量%（特別好為 ≥ 30 重量%至 ≤ 50 重量%）硬脂酸銨與較好為 ≥ 40 重量%至 ≤ 80 重量%（特別好為 ≥ 50 重量%至 ≤ 70 重量%）脂肪醇聚糖苷。

環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物為環氧乙烷與環氧丙烷於 OH-或 NH-官能的起始物分子上之加成物。

適合起始物分子原則上尤其為水、聚乙二醇、聚丙二

醇、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇、伸乙二胺、甲苯二胺、山梨醇、蔗糖及其混合物。

較好使用之起始物為前述類型之二-或三官能的化合物。聚乙二醇或聚丙二醇為特別佳。

不同類型之嵌段共聚物可透過環氧烷之各自用量及環氧乙烷（EO）與環氧丙烷（PO）嵌塊之數目獲得。

原則上對於本身由環氧乙烷或環氧丙烷模塊化（blockwise）嚴密組成之共聚物亦有可能亦具有 EO 與 PO 之混合嵌塊。

若使用 EO 與 PO 之混合物於聚加成反應，則獲得該混合嵌塊，以致以此嵌塊為主，造成 EO 與 PO 之隨機分布於此嵌塊。

根據本發明使用之 EO/PO 嵌段共聚物較好具有環氧乙烷單元含量 ≥ 5 重量%，特別好 ≥ 20 重量%及非常特別好 ≥ 40 重量%，以共聚物中存在之環氧乙烷與環氧丙烷單元總和為基礎。

根據本發明使用之 EO/PO 嵌段共聚物較好具有環氧乙烷單元含量 ≤ 95 重量%，特別好 ≤ 90 重量%及非常特別好 ≤ 85 重量%，以共聚物中存在之環氧乙烷與環氧丙烷單元總和為基礎。

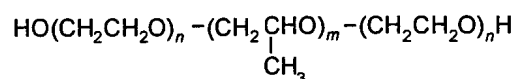
根據本發明使用之 EO/PO 嵌段共聚物較好具有數量平均分子量 $\geq 1000\text{g/mol}$ ，特別好 $\geq 2000\text{g/mol}$ ，非常特別好 $\geq 5000\text{g/mol}$ 。

根據本發明使用之 EO/PO 嵌段共聚物較好具有數量平

均分子量 $\leq 10,000\text{g/mol}$ ，特別好 $\leq 9500\text{g/mol}$ ，非常特別好 $\leq 9000\text{g/mol}$ 。

使用 EO/PO 嵌段共聚物之優勢為所得發泡體較使用其他穩定劑具有更低疏水性。從而有可能對液體之吸收性能具有適宜影響。此外，非細胞毒性發泡體係使用與其他穩定劑相反之 EO/PO 嵌段共聚物獲得。

對於環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物有可能具有根據通式 (1) 之結構：



(1)

其中 n 值範圍為 ≥ 2 至 ≤ 200 ，以及 m 值範圍為 ≥ 10 至 ≤ 60 。

前述類型之 EO/PO 嵌段共聚物當其等具有親水性—親脂性平衡 (HLB) ≥ 4 時 (特別好 ≥ 8 及非常特別好 ≥ 14) 為特別佳。HLB 係藉由公式 $\text{HLB} = 20 \cdot \text{Mh}/\text{M}$ 計算，其中 Mh 為由環氧乙烷所形成分子的親水性部分之數量平均分子質量，以及 M 為全部分子之數量平均分子質量 (Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949)。然而，HLB 為 ≤ 19 ，較好 ≤ 18 。

在本發明方法之具體實例中，水性陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液 (I) 可藉由下述獲得

A) 提供異氰酸酯官能的預聚物，其可由包含下列的反應混合物獲得

A1) 有機聚異氰酸酯與

A2) 具有數量平均分子量 $\geq 400\text{g/mol}$ 至 $\leq 8000\text{g/mol}$
及 OH 官能度 ≥ 1.5 至 ≤ 6 之聚合多元醇

且隨後

B) 使預聚物之游離 NCO 基與

B1) 胺基官能的陰離子或潛在陰離子親水化劑

以鏈伸長全部地或部分地反應，以及預聚物係於步驟 B) 之前、期間或之後分散於水中，以及其中反應混合物中存在之潛在離子基係藉由與中和劑之部分或完全反應而轉換成離子形式。

較好水性陰離子聚胺基甲酸酯分散液 (I) 具有低程度之親水性陰離子基，較好每 100g 固體樹脂為 ≥ 0.1 至 ≤ 15 毫當量。

為了達到良好沉降穩定性，特定聚胺基甲酸酯分散液之數量平均粒徑由雷射相關光譜學決定較好 $\leq 750\text{nm}$ ，特別好 $\leq 500\text{nm}$ 。

在製造 NCO 官能的預聚物中，成分 A1) 的化合物中 NCO 基與成分 A2) 至 A4) 的化合物中 NCO 反應性基（例如胺基、羥基或巰基）之比率為 ≥ 1.05 至 ≤ 3.5 ，較好為 ≥ 1.2 至 ≤ 3.0 ，特別好為 ≥ 1.3 至 ≤ 2.5 。

階段 B) 中胺基官能的化合物使用量係以致此等化合物中異氰酸酯反應性胺基與預聚物中游離異氰酸酯基之當量比率為 $\geq 40\%$ 至 $\leq 150\%$ ，較好介於 $\geq 50\%$ 至 $\leq 125\%$ ，特別好介於 $\geq 60\%$ 至 $\leq 120\%$ 。

成分 A1) 的適合聚異氰酸酯為具有 NCO 官能度 ≥ 2 之

芳香族、芳脂族、脂族或環脂族聚異氰酸酯。

該適合聚異氰酸酯實例為 1,4-伸丁基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷或其任何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(TDI)、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(MDI)、1,3-及/或 1,4-雙(2-異氰酸基丙-2-基)苯(TMXDI)、1,3-雙(異氰酸基甲基)苯(XDI)、及具有 C₁-至 C₈-烷基之 2,6-二異氰酸基己酸烷酯(離胺酸二異氰酸酯)。

除前述聚異氰酸酯以外，亦有可能使用部分具有脲二酮(uretdione)、三聚異氰酸酯、胺基甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基嘮二吡二酮及/或嘮二吡三酮結構之經改質二異氰酸酯，及每分子具有大於 2 個 NCO 基之未經改質聚異氰酸酯，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。

前述類型之較好聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物較好具有獨佔地脂族及/或環脂族鍵結之異氰酸酯基及混合物之平均 NCO 官能度為 ≥ 2 至 ≤ 4 ，較好為 ≥ 2 至 ≤ 2.6 及特別好為 ≥ 2 至 ≤ 2.4 。

特別好於 A1) 使用 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、異構雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷、及其混合物。

A2) 中使用之聚合多元醇具有數量平均分子量 M_n 為 $\geq 400\text{g/mol}$ 至 $\leq 8000\text{g/mol}$ ，較好為 $\geq 400\text{g/mol}$ 至 $\leq 6000\text{g/mol}$ 及更好為 $\geq 600\text{g/mol}$ 至 $\leq 3000\text{g/mol}$ 。其較好具有 OH 官能度為 ≥ 1.5 至 ≤ 6 ，更好為 ≥ 1.8 至 ≤ 3 ，非常特別好為 ≥ 1.9 至 ≤ 2.1 。

該聚合多元醇實例為聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、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。此等可單獨或以任何相互混合物用於 A2)。

該聚酯多元醇為二醇及若適當三醇和四醇與二羧酸及若適當三羧酸和四羧酸或羧羧酸或內酯之聚縮物。代替游離聚羧酸，亦有可能使用低級醇之對應聚羧酸酐或對應聚羧酸酯以製備聚酯。

適合二醇實例為乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚烷二醇如聚乙二醇、亦 1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、丁烷二醇(1,3)、丁烷二醇(1,4)、己烷二醇(1,6)及異構物、新戊二醇或羧三甲基乙酸新戊二醇酯，較好為己烷二醇(1,6)及異構物、新戊二醇及羧三甲基乙酸新戊二醇酯。除此等以外，亦有可能使用多元醇如三羧甲基丙烷、甘油、丁四醇、新戊四醇、三羧甲基苯或叁羧乙基三聚異氰酸酯。

可使用之二羧酸為酞酸、異酞酸、對酞酸、四氫酞酸、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、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸及/或 2,2-二甲基琥珀酸。亦可使用對應酐作為酸源。

若欲被酯化之多元醇的平均官能度 ≥ 2 ，亦有可能另外使用單羧酸，如苯酸及己烷羧酸。

較好的酸為上述類型之脂族或芳香族酸。己二酸、異酞酸、及若適當苯偏三酸為特別佳。

在製備具終端羥基的聚酯多元醇之反應中，可使用作為參與者之羥羧酸為例如羥己酸、羥丁酸、羥癸酸、羥硬脂酸等。適合內酯為己內酯、丁內酯及同系物。己內酯為較佳。

同樣地有可能於 A2) 中使用具有羥基之聚碳酸酯，較好為聚碳酸酯二醇，其具有數量平均分子量 $M_n \geq 400\text{g/mol}$ 至 $\leq 8000\text{g/mol}$ ，較好 $\geq 600\text{g/mol}$ 至 $\leq 3000\text{g/mol}$ 。此等係藉由將碳酸衍生物(如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光氣)與多元醇(較好為二醇)反應可獲得。

該二醇實例為乙二醇、1,2-與 1,3-丙烷二醇、1,3-與 1,4-丁烷二醇、1,6-己烷二醇、1,8-辛烷二醇、新戊二醇、1,4-雙羥甲基環己烷、2-甲基-1,3-丙烷二醇、2,2,4-三甲基戊烷二醇-1,3、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙酚 A 及前述類型經內酯改質之二醇。

聚碳酸二醇較好包括 ≥ 40 重量% 至 ≤ 100 重量% 己烷二醇，較好為 1,6-己烷二醇及/或己烷二醇衍生物。該己烷二醇衍生物係以己烷二醇為主，且除終端 OH 基以外亦具有酯或醚基。該衍生物係藉由己烷二醇與過量己內酯反應或藉

由己烷二醇之自醚化(self-etherification)以產生二己二醇或三己二醇可獲得。

代替或除了純聚碳酸酯二醇以外，A2) 中亦有可能使用聚醚—聚碳酸酯二醇。

具有羥基之聚碳酸酯較好具有線形結構。

同樣地有可能使用聚醚多元醇於 A2) 中。

適合實例為聚伸丁二醇聚醚，其係借助於陽離子開環經四氫呋喃聚合可獲得相似者。

同樣適合的聚醚多元醇為氧化苯乙烯、環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及/或表氯醇與二-或多官能的起始物分子之加成物。以環氧乙烷至少部分加成於二-或多官能的起始物分子上為主之聚醚多元醇亦可被使用作為成分 A4) (非離子親水化劑)。

可使用的適合起始物分子實例為水、丁基二甘醇、甘油、二乙二醇、三羥甲基丙烷、丙二醇、山梨醇、伸乙二胺、三乙醇胺或 1,4-丁烷二醇。較好起始物分子為水、乙二醇、丙二醇、1,4-丁烷二醇、二乙二醇及丁基二甘醇。

聚胺基甲酸酯分散液 (I) 之特別好具體實例包括聚碳酸酯多元醇及聚伸丁二醇多元醇之混合物作為成分 A2)，個案中此混合物中聚碳酸酯多元醇之比例為 ≥ 20 重量% 至 ≤ 80 重量%，且混合物中聚伸丁二醇多元醇之比例為 ≥ 20 重量% 至 ≤ 80 重量%。聚伸丁二醇多元醇之比例 ≥ 30 重量% 至 ≤ 75 重量% 及聚碳酸酯多元醇之比例 ≥ 25 重量% 至 ≤ 70 重量% 為較佳。聚伸丁二醇多元醇之比例 ≥ 35 重量%

至 ≤ 70 重量%及聚碳酸酯多元醇之比例 ≥ 30 重量%至 ≤ 65 重量%為特別佳，各個案但書為聚碳酸酯多元醇及聚伸丁二醇多元醇之總和重量百分比為 ≤ 100 重量%，以及成分 A2) 中聚碳酸酯多元醇及聚伸丁二醇聚醚多元醇總和之比例 ≥ 50 重量%，較好 ≥ 60 重量%及特別好 ≥ 70 重量%。

成分 B1) 之異氰酸酯反應性陰離子或潛在陰離子親水化劑意指所有化合物具有至少一個異氰酸酯反應性基(如胺基、羥基或巰基)及至少一個官能度例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ (M^+ 例如等於金屬陽離子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中 R 於各個案中可為 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_6 -環烷基及/或 C_2 - C_4 -羥烷基)，與水性介質交互作用時其涉及 pH 相依解離平衡且以此方式可具有負或中性電荷。

異氰酸酯反應性陰離子或潛在陰離子親水化劑較好為異氰酸酯反應性胺基官能的陰離子或潛在陰離子親水化劑。

適合陰離子或潛在陰離子親水化化合物為單胺基與二胺基羧酸、單胺基與二胺基磺酸、及單胺基及二胺基膦酸及其鹽。該陰離子或潛在陰離子親水化劑實例為 N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸、伸乙二胺丙基-或-丁基磺酸、1,2-或 1,3-伸丙二胺- β -乙基磺酸、甘胺酸、丙胺酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苳酸及 IPDA 與丙烯酸之加成物 (EP-A 0 916 647，實施例 1)。進一步可能性為使用來自 WO-A 01/88006 之環己基胺基丙烷磺酸 (CAPS) 作為陰離子或潛在陰離子親水化劑。

成分 B1) 之較好陰離子或潛在陰離子親水化劑為前述

類型具有羧酸鹽或羧酸基及/或磺酸鹽基者，例如 N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸之鹽、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸之鹽或 IPDA 與丙烯酸之加成物之鹽 (EP-A 0 916 647，實施例 1)。

亦有可能使用陰離子或潛在陰離子親水化劑與非離子親水化劑之混合物以於親水化。

在本發明方法之進一步具體實例中，步驟 A) 中反應混合物進一步包含：

A3) 具有分子量 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 399\text{g/mol}$ 之羥基官能的化合物。

成分 A3) 之化合物具有分子量 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 399\text{g/mol}$ 。

有可能於 A3) 中使用該分子量範圍具有高至 20 個碳原子之多元醇，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,3-丁二醇、環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己烷二醇、新戊二醇、氫醌二羥基乙醚、雙酚 A(2,2-雙(4-羥苯基)丙烷)、氫化的雙酚 A(2,2-雙(4-羥環己基)丙烷)、三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇及其相互任何混合物。

亦適合者為該分子量範圍之酯二醇，例如 α -羥丁基- ε -羥己酸酯、 ω -羥己基- γ -羥丁酸酯、己二酸(β -羥乙基)酯或對酞酸雙(β -羥乙基)酯。

亦有可能另外於 A3) 中使用單官能的異氰酸酯反應性含羥基的化合物。該單官能的化合物實例為乙醇、正丁醇、乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇

單丁醚、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、二丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單丁醚、三丙二醇單丁醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇、1-十六醇。

成分 A3) 之較好化合物為 1,6-己烷二醇、1,4-丁烷二醇、新戊二醇及三羥甲基丙烷。

在本發明方法之進一步具體實例中，步驟 A) 中反應混合物進一步包含：

A4) 異氰酸酯反應性陰離子或潛在陰離子及若適當非離子親水化劑。

成分 A4) 之陰離子或潛在陰離子親水化化合物意指所有化合物具有至少一個異氰酸酯反應性基（如胺基、羥基或巯基）及至少一個官能度例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ （ M^+ 例如等於金屬陽離子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中 R 於各個案中可為 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_6 -環烷基及/或 C_2 - C_4 -羥烷基），與水性介質交互作用時其涉及 pH 相依解離平衡且以此方式可具有負或中性電荷。適合陰離子或潛在陰離子親水化化合物為例如單羥基與二羥基羧酸、單羥基與二羥基磺酸、及單羥基及二羥基膦酸及其鹽。該陰離子或潛在陰離子親水化劑實例為二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基三甲基乙酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸及敘述於 DE-A 2 446 440、第 5 至 9 頁、式 I 至 III 之 2-丁烯二醇與 NaHSO_3 的丙氧基化加成物。成分 A4) 之較好陰離子或潛在陰離子親水化劑為前述類型具有羧酸鹽或羧酸基及/或磺酸鹽基者。

特別好陰離子或潛在陰離子親水化劑為包括羧酸鹽或羧酸基者作為離子或潛在離子基，例如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸及羥基三甲基乙酸及/或其鹽。

成分 A4) 之適合非離子親水化化合物為例如包括至少一個羥基或胺基（較好至少一個羥基）之聚氧伸烷基醚。其實例為單羥基官能的聚環氧烷聚醚醇，其每分子具有統計平均 ≥ 5 至 ≤ 70 個（較好 ≥ 7 至 ≤ 55 個）環氧乙烷單元，且藉由適合起始物分子之烷氧基化可獲得。此等為純聚環氧乙烷醚或混合聚環氧烷醚，個案中其等包括 ≥ 30 莫耳%（較好 ≥ 40 莫耳%）環氧乙烷單元，以存在之所有環氧烷單元為基礎。

前述類型之較好聚環氧乙烷醚為具有 ≥ 40 莫耳%至 ≤ 100 莫耳%環氧乙烷單元及 ≥ 0 莫耳%至 ≤ 60 莫耳%環氧丙烷單元之單官能的混合聚環氧烷聚醚。

成分 A4) 之較好非離子親水化化合物為前述類型藉由將環氧烷模塊化加成於適合起始物上所製備之嵌段（共）聚合物者。

該非離子親水化劑用之適合起始物分子為飽和單醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構戊醇、己醇、辛醇與壬醇、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、異構甲基環己醇或羥甲基環己烷、3-乙基-3-羥甲基氧代環丁烷 (3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane) 或四氫糠醇；二乙二醇單烷醚，例如二乙二醇單丁醚；不飽和醇，例如烯丙醇、1,1-二

甲基烯丙醇或油醇；芳香族醇，例如酚、異構甲酚或甲氧基酚；芳脂族醇，例如苜醇、茴香醇或桂皮醇；二級單胺，例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙(2-乙基己基)胺、N-甲基-與 N-乙基環己基胺或二環己基胺；及雜環二級胺，例如嗎啉、吡咯啉、哌啉或 1H-吡唑。較好起始物分子為前述類型之飽和單醇。二乙二醇單丁醚或正丁醇為特別佳使用作為起始物分子。

適合於烷氧基化反應之環氧烷特別為環氧乙烷及環氧丙烷，其可以任何順序或其他混合物使用於烷氧基化反應。

在本發明方法之進一步具體實例中，預聚物之游離 NCO 基係與下列進一步全部地或部分地反應於步驟 B) 中：

B2) 具有分子量 $\geq 32\text{g/mol}$ 至 $\leq 400\text{g/mol}$ 之胺基官能的化合物。

有可能使用二-或多胺，例如 1,2-伸乙二胺、1,2-與 1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛酮二胺、2,2,4-與 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺之異構物混合物、2-甲基五亞甲基二胺、二伸乙三胺、三胺基壬烷、1,3-與 1,4-伸苳基二胺、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-與-1,4-伸苳基二胺及 4,4-二胺基二環己基甲烷及/或二甲基伸乙二胺作為成分 B2)。同樣地有可能（但較不偏好）使用胍及醯胍如己二醯胍。

額外地有可能使用除一級胺基以外亦具有二級胺基或除胺基（一級或二級）以外亦具有 OH 基之化合物作為成分 B2)。其實例為一級/二級胺，例如二乙醇胺、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，例如 N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇、新戊醇胺。

進一步有可能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、月桂胺、硬脂胺、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、哌啶或其適合取代衍生物、來自二-一級(diprimary)胺與單羧酸之醯胺-胺(amide-amines)、二-一級胺之 monoketone、一級/三級胺(如 N,N-二甲基胺基丙胺)作為成分 B2)。成分 B2) 之較好化合物為 1,2-伸乙二胺、1,4-二胺基丁烷及異佛酮二胺。

在本發明方法之進一步具體實例中，製備水性經陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液(I)之成分 A1) 係選自包括 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯及/或異構雙-(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷之組群，且再者成分 A2) 包含聚碳酸酯多元醇及聚伸丁二醇多元醇之混合物，其中成分 A2) 中聚碳酸酯多元醇及聚伸丁二醇聚醚多元醇總和之比例為 ≥ 70 重量% 至 ≤ 100 重量%。

除聚胺基甲酸酯分散液(I)及添加劑以外，亦有可能使用進一步輔助劑。

該輔助劑實例為增稠劑或觸變劑、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。

可使用之增稠劑為商業可得的增稠劑，例如糊精衍生物、澱粉衍生物或纖維素衍生物(如纖維素醚或羥乙基纖維

素)，多醣衍生物（如阿拉伯膠或膠豆），以聚丙烯酸、聚乙烯基吡咯啉酮、聚（甲基）丙烯酸化合物或聚胺基甲酸酯為主之有機完全合成增稠劑（締合增稠劑），及無機增稠劑（如膨土或矽石）。

本發明組成物可原則上亦包括交聯劑，例如未經阻隔的聚異氰酸酯、醯胺-與胺-甲醛樹脂、酚樹脂、醛類與酮類樹脂，如酚-甲醛樹脂、可溶酚醛樹脂、呋喃樹脂、脲樹脂、胺甲酸酯樹脂、三吡樹脂、三聚氰胺樹脂、苯胍胺 (benzoguanamine) 樹脂、氰醯胺樹脂或苯胺樹脂。

在製備聚胺基甲酸酯分散液用之示範配方中，成分 A1) 至 A4) 及 B1) 至 B2) 係以下列用量使用，個別用量永遠總計為 ≤ 100 重量%：

≥ 5 重量% 至 ≤ 40 重量% 成分 A1)，
 ≥ 55 重量% 至 ≤ 90 重量% 成分 A2)，
 ≥ 0.5 重量% 至 ≤ 20 重量% 成分 A3) 及 B2) 之總和，
 ≥ 0.1 重量% 至 ≤ 25 重量% 成分 A4) 及 B1) 之總和，使用
 ≥ 0.1 重量% 至 ≤ 5 重量% 來自 A4) 及/或 B1) 之陰離子或
 潛在陰離子親水化劑，以成分 A1) 至 A4) 及 B1) 至 B2) 之總用量為基礎。

在製備聚胺基甲酸酯分散液用之進一步示範配方中，成分 A1) 至 A4) 及 B1) 至 B2) 係以下列用量使用，個別用量永遠總計為 ≤ 100 重量%：

≥ 5 重量% 至 ≤ 35 重量% 成分 A1)，
 ≥ 60 重量% 至 ≤ 90 重量% 成分 A2)，

≥ 0.5 重量% 至 ≤ 15 重量% 成分 A3) 及 B2) 之總和，
 ≥ 0.1 重量% 至 ≤ 15 重量% 成分 A4) 及 B1) 之總和，使用
 ≥ 0.2 重量% 至 ≤ 4 重量% 來自 A4) 及/或 B1) 之陰離子或
 潛在陰離子親水化劑，以成分 A1) 至 A4) 及 B1) 至 B2)
 之總用量為基礎。

在製備聚胺基甲酸酯分散液用之非常特別好配方中，成
 分 A1) 至 A4) 及 B1) 至 B2) 係以下列用量使用，個別用
 量永遠總計為 ≤ 100 重量%：

≥ 10 重量% 至 ≤ 30 重量% 成分 A1) ，
 ≥ 65 重量% 至 ≤ 85 重量% 成分 A2) ，
 ≥ 0.5 重量% 至 ≤ 14 重量% 成分 A3) 及 B2) 之總和，
 ≥ 0.1 重量% 至 ≤ 13.5 重量% 成分 A4) 及 B1) 之總和，使
 用 ≥ 0.5 重量% 至 ≤ 3.0 重量% 來自 A4) 及/或 B1) 之陰離
 子或潛在陰離子親水化劑，以成分 A1) 至 A4) 及 B1) 至
 B2) 之總用量為基礎。

製備經陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液 (I) 可以
 一或多個階段呈均質進行，或在多階段反應情況下部分於分
 散相進行。A1) 至 A4) 之完全或部分聚加成作用繼之以分
 散、乳化或溶解步驟。若適當此繼之以於分散相中進一步聚
 加成作用或改質作用。

可用於關於此點之方法實例為預聚物混合方法、丙酮方
 法或熔融分散方法。較好使用丙酮方法。

對藉由丙酮方法製備而言，慣例成分 A2) 至 A4) 及聚
 異氰酸酯成分 A1) 係呈全部或部分被起始導入以製備異氰

酸酯官能的聚胺基甲酸酯預聚物，且若適當以對異氰酸酯基惰性的水可互溶溶劑稀釋，並加熱至溫度範圍為 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ 。為了促進異氰酸酯加成反應，有可能使用聚胺基甲酸酯化學中已知之觸媒。

適合溶劑為習慣的脂族酮基-官能的溶劑如丙酮或 2-丁酮，其不僅於製備開始時可添加，而且可若適當於其後部分添加。丙酮及 2-丁酮為較佳。

其它溶劑如二甲苯、甲苯、環己烷、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、具有醚或酯單元的溶劑可被另外使用或被全部或部分蒸餾掉，或在 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮情況下完全保留於分散液中。然而，較好為未使用除習慣的脂族酮基-官能的溶劑以外之其它溶劑。

隨後地，計量供給在反應開始時尚未添加若適當之成分 A1) 至 A4)。

自 A1) 至 A4) 製備聚胺基甲酸酯預聚物中，異氰酸酯基與具異氰酸酯反應性基之物質比例量為例如 ≥ 1.05 至 ≤ 3.5 ，較好為 ≥ 1.2 至 ≤ 3.0 及特別好為 ≥ 1.3 至 ≤ 2.5 。

成分 A1) 至 A4) 之反應以產生預聚物係部分或完全地發生，但較好係完全。包括游離異氰酸酯基之聚胺基甲酸酯預聚物係以未稀釋或呈溶液如此獲得。

在潛在陰離子基部分或完全轉換為陰離子基之中和步驟中，使用鹼，例如三級胺如在各烷基具有 ≥ 1 至 ≤ 12 個碳原子（較好 ≥ 1 至 ≤ 6 個碳原子，更好 ≥ 2 至 ≤ 3 個碳原子）

之三烷胺，或鹼金屬鹼如對應氫氧化物。

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。烷基亦可例如具有羥基，如於二烷基單烷醇胺、烷基二烷醇胺及三烷醇胺的情況。亦有可能若適當使用無機鹼作為中和劑，例如氨水溶液或氫氧化鈉或氫氧化鉀。

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為較佳，且氫氧化鈉與氫氧化鉀為特別佳。

鹼物質用量係介於 ≥ 50 莫耳%至 ≤ 125 莫耳%(較好介於 ≥ 70 莫耳%至 ≤ 100 莫耳%)欲被中和的酸性基物質用量。中和作用亦可於分散水已含有中和劑時而與分散同時發生。

隨後地，在進一步方法步驟中，若此尚未發生或僅部分地發生，所得預聚物係借助於脂族酮如丙酮或 2-丁酮溶解。

在階段 B) 之鏈伸長中， NH_2 -及/或 NH -官能的成分係與預聚物仍保留的異氰酸酯基部分或完全反應。鏈伸長較好在分散於水中之前進行。

針對鏈終止，使用具異氰酸酯反應性基之慣例胺 B2)，例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、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、或其適合取代衍生物、來自二-一級胺與單羧酸之鹽胺-胺、二-一級胺之 monoketone、一級/三級胺(如 N,N-二甲基胺基丙胺)。

若符合定義 B1) 具有 NH_2 或 NH 基之陰離子或潛在陰離子親水化劑係用於部分或完全鏈伸長，則預聚物之鏈伸長較好在分散之前發生。

胺成分 B1) 及 B2) 可在本發明方法中若適當以水或溶劑稀釋的形式、單獨或呈混合物、任何原則上可能的添加順序使用。

若使用水或有機溶劑作為稀釋劑，則用於 B) 的鏈伸長成分之稀釋劑含量較好為 ≥ 70 重量% 至 ≤ 95 重量%。

分散較好於鏈伸長之後發生。為此目的，將溶解及鏈伸長的聚胺基甲酸酯聚合物若適當以強大剪力（例如強力攪動）導入分散水中，或相反地將分散水攪拌入鏈伸長的聚胺基甲酸酯聚合物溶液。較好將水添加於溶解經鏈伸長的聚胺基甲酸酯聚合物。

在分散步驟後仍存在於分散液中之溶劑慣例地隨後藉由蒸餾移除。同樣地有可能甚至於分散期間之移除。

聚胺基甲酸酯分散液 (I) 中有機溶劑之殘餘含量典型地 ≤ 1.0 重量%，較好 ≤ 0.5 重量%，以全部分散液為基礎。

本發明聚胺基甲酸酯分散液 (I) 之 pH 典型地 ≤ 9.0 ，較好 ≤ 8.5 ，特別好 ≤ 8.0 及非常特別好 ≥ 6.0 至 ≤ 7.5 。

聚胺基甲酸酯分散液 (I) 之固體含量較好 ≥ 40 重量% 至 ≤ 70 重量%，特別好 ≥ 50 重量% 至 ≤ 65 重量%，非常特別好 ≥ 55 重量% 至 ≤ 65 重量% 及特別是 ≥ 60 重量% 至 ≤ 65 重量%。

本發明組成物實例係詳述於下，呈重量%之數據總和假

設數值 ≤ 100 重量%。此等組成物典型地包含（以乾物質為基礎） ≥ 80 重量份至 ≤ 99.5 重量份分散液（I）、 ≥ 0 重量份至 ≤ 10 重量份發泡助劑、 ≥ 0 重量份至 ≤ 10 重量份交聯劑及 ≥ 0 重量份至 ≤ 10 重量份增稠劑。

本發明此等組成物較好包含（以乾物質為基礎） ≥ 85 重量份至 ≤ 97 重量份分散液（I）、 ≥ 0.5 重量份至 ≤ 7 重量份發泡助劑、 ≥ 0 重量份至 ≤ 5 重量份交聯劑及 ≥ 0 重量份至 ≤ 5 重量份增稠劑。

本發明此等組成物特別好包含（以乾物質為基礎） ≥ 89 重量份至 ≤ 97 重量份分散液（I）、 ≥ 0.5 重量份至 ≤ 6 重量份發泡助劑、 ≥ 0 重量份至 ≤ 4 重量份交聯劑及 ≥ 0 重量份至 ≤ 4 重量份增稠劑。

包含環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物作為發泡穩定劑之本發明組成物實例係詳述於下。此等組成物包含（以乾物質為基礎） ≥ 80 重量份至 ≤ 99.9 重量份分散液（I）及 ≥ 0.1 重量份至 ≤ 20 重量份環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物。組成物較好包含（以乾物質為基礎） ≥ 85 重量份至 ≤ 99.5 重量份分散液（I）及 ≥ 0.5 重量份至 ≤ 15 重量份環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物。特別佳者給予關於此點為 ≥ 90 重量份至 ≤ 99 重量份分散液（I）及 ≥ 1 重量份至 ≤ 10 重量份環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物，以及非常特別佳者給予為 ≥ 94 重量份至 ≤ 99 重量份分散液（I）及 ≥ 1 重量份至 ≤ 6 重量份環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物。

關於本發明方面，陳述「重量份」意指相對比例，但並

非於重量%陳述意義內。因此，重量比例之數字總和亦可假設數值高於 100。

除提及之成分以外，在本發明組成物中有可能使用亦進一步水性黏合劑。該水性黏合劑可由例如聚酯、聚丙烯酸酯、聚環氧化物或其它聚胺基甲酸酯聚合物組成。亦有可能與如例如 EP-A-0 753 531 中所述之幅射可固化黏合劑組合。進一步可能性為亦使用其它陰離子或非離子分散液，例如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯及共聚物分散液。

本發明方法中發泡係藉由於高速機械攪動組成物、藉由搖動或藉由減壓通氣而發生。

機械發泡可以任何機械攪動、混合及分散技術發生。一般於此期間導入空氣，但氮及其它氣體亦可用作此目的。

所得發泡體在發泡期間或其後立即塗敷於基材或放入鑄模並乾燥。特別適合基材為紙或板，使其容易在被用於覆蓋受傷處之前拆離傷口敷料。

塗敷可例如藉由傾倒或刀片塗敷發生，但亦有可能為本身已知之其它技術。原則上亦有可能為具介於中間乾燥步驟之多層塗敷。

發泡體之令人滿意乾燥速率係觀測甚至於 20°C，以便在受傷人類或動物組織上乾燥可能沒有問題。然而，對於發泡體之更迅速乾燥及固定，較好使用溫度高於 30°C。然而，乾燥期間應不超過溫度 200°C，較好 150°C，特別好 130°C，因為不希望的發泡體發黃可在其它方面出現。亦有可能為二

階段或多階段乾燥。

乾燥一般係使用本身已知之加熱及乾燥裝置發生，例如（循環空氣）乾燥箱、熱空氣或 IR 輻射器。亦有可能為藉由將經塗布基材通過加熱表面（例如輥機）之乾燥。

塗敷及乾燥可於各個案不連續或連續進行，但全部連續方法為較佳。

聚胺基甲酸酯發泡體於其乾燥前可典型地有泡沫密度 $\geq 50\text{g/L}$ 至 $\leq 800\text{g/L}$ ，較好 $\geq 100\text{g/L}$ 至 $\leq 500\text{g/L}$ ，特別好 $\geq 100\text{g/L}$ 至 $\leq 250\text{g/L}$ （以一公升的發泡體積為基礎之所有起始材料質量〔呈 g〕）。

發泡體乾燥後，其等可具有互通格之微孔狀、至少部分開放格結構。經乾燥的發泡體密度關於此點典型地低於 0.4g/cm^3 ，較好低於 0.35g/cm^3 ，特別好 $\geq 0.01\text{g/cm}^3$ 至 $\leq 0.3\text{g/cm}^3$ ，及非常特別好 $\geq 0.1\text{g/cm}^3$ 至 $\leq 0.3\text{g/cm}^3$ 。

本發明進一步有關由本發明方法獲得之成型物件。

熱成型後，發泡層可仍具有例如最大應力 $\geq 0.2\text{N/mm}^2$ 至 $\leq 1\text{N/mm}^2$ 及最大應變 $\geq 250\%$ 至 $\leq 500\%$ 。此等數值可根據標準 DIN 53504 決定。

在成型物件之具體實例中，後面包含凹口以接收部分身體。部分身體實例為腳後跟、前額、下巴、頸、髖、或臀。部分身體可進一步為例如下關節。凹口可藉由根據本發明熱成型方法而獲得。就其尺寸而言，凹口適合於接收部分身體，如腳後跟或關節，亦即例如手指關節、肘關節、膝關節或踝關節。凹口外形可為例如下半球狀。

在成型物件之進一步具體實例中，發泡層於熱成型後具有密度 $\geq 0.1\text{g/cm}^3$ 至 $\leq 1.0\text{g/cm}^3$ 。密度亦可呈範圍 $\geq 0.2\text{g/cm}^3$ 至 $\leq 0.9\text{g/cm}^3$ 或 $\geq 0.5\text{g/cm}^3$ 至 $\leq 0.8\text{g/cm}^3$ 。

在成型物件之進一步具體實例中，發泡層於熱成型後具有水蒸氣滲透率 $\geq 1000\text{g}/24\text{h}\times\text{m}^2$ 至 $\leq 8000\text{g}/24\text{h}\times\text{m}^2$ 。此水蒸氣滲透率亦可呈範圍 $\geq 2000\text{g}/24\text{h}\times\text{m}^2$ 至 $\leq 6000\text{g}/24\text{h}\times\text{m}^2$ 或 $\geq 2500\text{g}/24\text{h}\times\text{m}^2$ 至 $\leq 5000\text{g}/24\text{h}\times\text{m}^2$ 。標準 DIN EN 13762-2 (Part 3.2) 可用於決定滲透率 (濕蒸氣穿透率 (moisture vapour transition rate), MVTR)。

在成型物件之進一步具體實例中，發泡層於熱成型後具有生理食鹽溶液之攝入容量為 $\geq 300\%$ 至 $\leq 800\%$ 以發泡體質量為基礎佔有之液體質量。攝入容量亦可呈範圍 $\geq 400\%$ 至 $\leq 700\%$ 或 $\geq 500\%$ 至 $\leq 600\%$ 。標準 DIN EN 13726-1 (Part 3.2) 可用於決定攝入容量。生理食鹽溶液可為例如標準 DIN EN 13726-1 (Part 3.2) 之試驗溶液 A。

本發明進一步有關使用根據本發明成型物件作為運動物件、紡織物件、化妝物件或傷口敷料。使用作為傷口敷料為較佳。傷口敷料可特別通過其可被放置於四肢關節如肘或膝方式來有利地成型。

若權宜，滅菌步驟可發生於本發明方法中。同樣地有可能原則上針對由本發明方法可獲得之傷口敷料於其製造之後而被滅菌。用於滅菌作用之方法為本身已知於熟習技藝人士者，其中滅菌作用藉由熱處理、化學物質 (如環氧乙烷)、或照射 (例如藉由 γ 輻射) 發生。

此外，同樣地有可能併入或塗布抗微生物或生物活性物質，其例如就傷口癒合及避免微生物汙染而論具有正面影響。

【實施方式】

示範性具體實例

如上述可獲得且具有密度 180kg/m^3 (對應於 0.18g/cm^3) 及厚度 3.2mm 之聚胺基甲酸酯係於溫度 160°C 及壓力 100 巴熱成型為期介於 60 至 80 秒至厚度 0.8mm ，亦即原始厚度的 25%。保留發泡體結構於此個案中，以致熱成型發泡體可進一步使用作為傷口敷料。

【圖式簡單說明】

無

【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： 98128601 G85 7/38 (2006.01)
 ※申請日： 98-8-26 ※IPC 分類： G85 7/10 (2006.01)
 一、發明名稱：(中文/英文) A61L 18/26 (2006.01)

製造成型的聚胺基甲酸酯發泡傷口敷料之方法

PROCESS FOR PRODUCING SHAPED POLYURETHANE
 FOAM WOUND DRESSINGS A61L 18/26 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明有關一種製造成型物件之方法，其中使發泡層熱成型，該發泡層包含藉由使包含水性陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液(I)之組成物發泡與乾燥而獲得之聚胺基甲酸酯發泡體，其中熱成型在溫度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 及壓力 ≥ 50 巴至 ≤ 150 巴下發生，且其中此外於熱成型期間發泡體被壓縮為其原始體積的 $\geq 25\%$ 至 $\leq 100\%$ 。發泡體可使用環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物穩定化。本發明進一步有關以此方式獲得之成型物件，及有關其用途，較好作為傷口敷料。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for producing shaped articles, where a foam layer which includes a polyurethane foam obtained by foaming a composition including an aqueous, anionically hydrophilicized polyurethane dispersion (I), and drying, is

thermoformed where the thermoforming takes place at a temperature of from $\geq 100^{\circ}\text{C}$ to $\leq 200^{\circ}\text{C}$ and under a pressure of from ≥ 50 bar to ≤ 150 bar, and where additionally during the thermoforming the foam is compressed to $\geq 25\%$ to $\leq 100\%$ of its original volume. The foam can be stabilized using ethylene oxide/propylene oxide block copolymers. The invention further relates to shape articles obtainable in this way, and to the use thereof, preferably as wound dressings.

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：

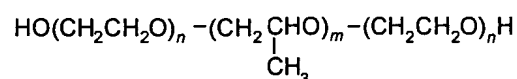
無

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

七、申請專利範圍：

1. 一種製造成型物件之方法，其中使發泡層熱成型，該發泡層包含藉由使包含水性陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液（I）之組成物發泡與乾燥而獲得之聚胺基甲酸酯發泡體，其中熱成型在溫度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 及壓力 ≥ 50 巴至 ≤ 150 巴下發生，且其中此外於熱成型期間發泡體被壓縮為其原始體積的 $\geq 25\%$ 至 $\leq 100\%$ 。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中發泡層之熱成型係於週期 ≥ 45 秒至 ≤ 90 秒進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中獲得發泡層的聚胺基甲酸酯發泡體之組成物進一步包含選自包含下列組群之添加劑：脂肪酸醯胺、磺基琥珀醯胺(sulphosuccinamide)、烴磺酸酯、烴硫酸酯、脂肪酸鹽、烷基聚糖苷及/或環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物具有根據通式（1）之結構：



（1）

其中 n 值範圍為 ≥ 2 至 ≤ 200 ，以及 m 值範圍為 ≥ 10 至 ≤ 60 。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中水性陰離子親水化的聚胺基甲酸酯分散液（I）可藉由下述獲得
 - A) 提供異氰酸酯官能的預聚物，其可由包含下列的反應混合物獲得
 - A1) 有機聚異氰酸酯與

A2) 具有數量平均分子量 $\geq 400\text{g/mol}$ 至 $\leq 8000\text{g/mol}$
及 OH 官能度 ≥ 1.5 至 ≤ 6 之聚合多元醇

且隨後

B) 使預聚物之游離 NCO 基與

B1) 異氰酸酯反應性陰離子或潛在陰離子親水化劑
以鏈伸長全部地或部分地反應，以及預聚物係於步驟 B)
之前、期間或之後分散於水中，以及其中反應混合物中存
在之潛在離子基係藉由與中和劑之部分或完全反應而轉換
成離子形式。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中步驟 A) 中反應混
合物進一步包含：

A3) 具有分子量 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 399\text{g/mol}$ 之羥基官能
的化合物。

7. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中步驟 A) 中反應混
合物進一步包含：

A4) 異氰酸酯-反應性陰離子或潛在陰離子及若適當
非離子親水化劑。

8. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中步驟 B) 中預聚物
之游離 NCO 基係與下列進一步全部地或部分地反應：

B2) 具有分子量 $\geq 32\text{g/mol}$ 至 $\leq 400\text{g/mol}$ 之胺基官能
的化合物。

9. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中製造水性經陰離子
親水化的聚胺基甲酸酯分散液 (I) 之成分 A1) 係選自包括
1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯及/或異構雙

(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷之組群，且再者成分 A2) 包含聚碳酸酯多元醇及聚伸丁二醇多元醇之混合物，其中成分 A2) 中聚碳酸酯多元醇及聚伸丁二醇聚醚多元醇總和之比例為 ≥ 70 重量% 至 ≤ 100 重量%。

10. 一種藉由根據申請專利範圍第 1 項之方法獲得之成型物件。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之成型物件，其包含凹口以接收部分身體。
12. 根據申請專利範圍第 10 項之成型物件，其中發泡層於熱成型後具有密度 $\geq 0.1\text{g/cm}^3$ 至 $\leq 1.0\text{g/cm}^3$ 。
13. 根據申請專利範圍第 10 項之成型物件，其中發泡層於熱成型後具有水蒸氣滲透率 $\geq 1000\text{g}/24\text{h}\times\text{m}^2$ 至 $\leq 8000\text{g}/24\text{h}\times\text{m}^2$ 。
14. 根據申請專利範圍第 10 項之成型物件，其中發泡層於熱成型後具有生理食鹽溶液之攝入容量為 $\geq 300\%$ 至 $\leq 800\%$ 以發泡體質量為基礎佔有之液體質量。
15. 一種根據申請專利範圍第 10 項的成型物件之用途，其係作為運動物件、紡織物件、化妝物件或傷口敷料。

thermoformed where the thermoforming takes place at a temperature of from $\geq 100^{\circ}\text{C}$ to $\leq 200^{\circ}\text{C}$ and under a pressure of from ≥ 50 bar to ≤ 150 bar, and where additionally during the thermoforming the foam is compressed to $\geq 25\%$ to $\leq 100\%$ of its original volume. The foam can be stabilized using ethylene oxide/propylene oxide block copolymers. The invention further relates to shape articles obtainable in this way, and to the use thereof, preferably as wound dressings.

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